

Nahkanten-Röntgenabsorption und magnetischer Zirkulardichroismus an epitaktischen $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ -Filmen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

der Fakultät für Physik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Andrea Assmann
aus Duisburg

Tag der mündlichen Prüfung 10.2.2012

Referent: Prof. Dr. H. v. Löhneysen

Korreferent: Prof. Dr. W. Wulfhekkel

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Sr_xCa_{1-x}RuO₃	9
2.1	Chemischer Druck durch isovalente Substitution	9
2.1.1	Einfluss auf die Struktur	9
2.1.2	Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften	11
2.1.3	Einfluss des chemischen Drucks: SXMCD- und NEXAFS-Messungen an polykristallinen Sr _{1-x} Ca _x RuO ₃ -Proben	13
2.1.4	Zusammenfassung: chemischer Druck	15
2.2	Sr _{1-x} Ca _x RuO ₃ unter hydrostatischem Druck	15
2.2.1	Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften	16
2.2.2	Einfluss auf die Struktur	17
2.2.3	Andere Dotierungen	17
2.2.4	Zusammenfassung: hydrostatischer Druck	18
2.3	Epitaktische Verspannung dünner Sr _{1-x} Ca _x RuO ₃ -Filme	18
2.3.1	Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften	19
2.3.2	Am IFP bisher erzielte Resultate	20
2.3.3	Zusammenfassung: epitaktische Verspannung	22
3	Theoretische Aspekte der elektronischen Struktur	23
3.0.4	Elektronischer Zustand von Ru ⁴⁺	24
3.1	Molekülorbital-Theorie	26
3.2	Bandferromagnetismus	28
4	Experimentelle Methoden	31
4.1	Röntgenabsorptionsspektroskopie	31
4.1.1	EXAFS und NEXAFS	32
4.1.2	Nachweismethoden	33
4.2	Magnetischer Zirkulardichroismus	34
4.2.1	Zweistufenmodell nach Stöhr	35
4.2.2	Summenregeln	36
4.3	Strahlrohr WERA	38
4.4	Experimentelle Details	41

4.5	Aspekte der Probenherstellung	42
5	Ergebnisse und Diskussion	45
5.1	Probencharakterisierung	45
5.1.1	Strukturelle Informationen	45
5.1.2	Zusammensetzung der dünnen Schichten	50
5.1.3	Magnetische Eigenschaften	56
5.2	Die Ru- $M_{2,3}$ -Kante	62
5.2.1	Elektronische Struktur: NEXAFS	62
5.2.2	Magnetismus: SXMCD	67
5.2.3	Anwendung der Summenregeln	68
5.3	Die O- K -Kante	77
5.3.1	Elektronische Struktur: NEXAFS	80
5.3.2	Magnetismus: SXMCD	81
6	Zusammenfassung	85
7	Anhang	89
7.1	Verwendung zweier Messmodi in SXMCD	89
7.2	Auswertung der Ru- $M_{2,3}$ -Kante	89
7.2.1	Das NEXAFS- und das SXMCD-Spektrum	89
7.2.2	Bestimmung der Flächen zur Anwendung der Summenregeln . .	90
7.3	Auswertung der O- K -Kante	91
7.3.1	Das NEXAFS- und das SXMCD-Spektrum	91
7.3.2	Bestimmung der Flächen zur Anwendung der Summenregeln . .	92
	Literaturverzeichnis	93

Abbildungsverzeichnis

2.1	Struktur $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$	10
2.2	Skizze der Verkipfung der Sauerstoffoktaeder für SrRuO_3 und CaRuO_3	11
2.3	Curietemperatur von polykristallinen $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Proben.	12
2.4	NAXAFS- und SXMCD-Spektren polykristalliner Proben.	14
2.5	Magnetische Momente aus SXMCD-Messungen an polykristallinen Proben.	15
2.6	Einfluss von hydrostatischem Druck auf die Curietemperatur.	17
2.7	Abhängigkeit des Bindungswinkels vom hydrostatischen Druck für polykristallines SrRuO_3	18
2.8	Curietemperatur verspannter $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Filme auf LSAT- und STO-Substraten.	21
2.9	Änderung des pseudokubischen Gitterparameters $V_{uc}^{1/3}$ mit dem Kalziumgehalt x	22
3.1	$4d$ -Zustand des Ru^{4+} -Ions im einfachen Einatommodell.	25
3.2	Skizze der $4d$ -Orbitale.	25
3.3	Skizzen zur Erläuterung der Molekülorbitaltheorie.	27
3.4	Stonermodell.	28
4.1	Skizze: Vielfachstreuung (NEXAFS) und Einfachstreuung (EXAFS) von Photoelektronen.	32
4.2	Anregungsprozess und Zerfallskanäle bei NEXAFS.	33
4.3	Elektronenkaskade bei NEXAFS und Messung im „total electron yield“.	34
4.4	Schematische Darstellung zur Erklärung des magnetischen Zirkulardichroismus.	35
4.5	Messgeometrie	37
4.6	Aufbau: Strahlrohr WERA.	39
4.7	SXMCD-Kammer des Max-Planck-Instituts für Metallforschung.	40
5.1	Reciprocal space mapping der Probe MW81.	46
5.2	Nominelle Gitterfehlpassung für die verwendeten Substrate.	47
5.3	Verspannung durch epitaktisches Wachstum.	48
5.4	Anregungsprozess PES.	50
5.5	PES-Messungen der $\text{Ca-}2p$ -Zustände und der $\text{Sr-}3s$ -Zustände.	51
5.6	μ -NEXAFS-Messungen.	52

5.7	Tiefenabhängige PES-Messungen.	54
5.8	Zusammensetzung der Proben bestimmt mit XPS-Messungen.	56
5.9	Bestimmung der Curietemperatur und des magnetischen Moments. . .	57
5.10	Curietemperatur der Proben.	58
5.11	Gemessenes und gerechnetes Absorptionsspektrum der Ru- $M_{2,3}$ -Kante. .	63
5.12	Vergleich der Ru- $M_{2,3}$ -NEXAFS-Spektren für $Sr_{0,7}Ca_{0,3}RuO_3$ -Filmen für den gesamten Spannungsbereich.	64
5.13	Berechnete Multiplettspektren für verschiedene Valenzen von Ruthen. .	65
5.14	Multiplettrechnungen mit unterschiedlichen Werten für Kristallfeld und Ladungstransferenergie.	66
5.15	SXMCD-Spektrum der Ru- $M_{2,3}$ -Kante.	68
5.16	Vergleich der SXMCD-Spektren an der Ru- $M_{2,3}$ -Kante für verschiedene Substrate mit einer Multiplettrechnung.	69
5.17	Effektives magnetisches Moment berechnet mit den Summenregeln. . .	70
5.18	Spinmoment berechnet mit den Summenregeln.	72
5.19	Mit Summenregeln berechneter Anisotropieterm.	74
5.20	Skizze: Isotropie der e_g , t_{2g} - und p -Orbitale.	76
5.21	Aufspaltung der t_{2g} Zustände.	76
5.22	Bahnmoment berechnet mit den Summenregeln.	79
5.23	Absorptionsspektrum der Sauerstoff O- K -Kante.	80
5.24	NEXAFS- und SXMCD-Spektrum der O- K -Kante.	82
5.25	Verschiebung des SXMCD-Minimums an der O- K -Kante abhängig von der Verspannung.	83
7.1	Flächen der NEXAFS- und SXMCD-Spektren zur Berechnung der magne- tischen Momente mit Hilfe der Summenregeln an der Ru- $M_{2,3}$ -Kante. . .	91
7.2	Flächen der NEXAFS- und SXMCD-Spektren zur Berechnung der magne- tischen Momente mit Hilfe der Summenregel an der O- K -Kante.	92

1 Einleitung

Die $3d$ -Übergangsmetalloxide zeichnen sich durch eine große Anzahl interessanter elektronischer und magnetischer Eigenschaften aus, wie zum Beispiel die Hochtemperatursupraleitung in den Kupraten, die Spinfreiheitsgrade in den Kobaltaten, der kolossale Magnetwiderstand und eine besondere Vielfalt an Orbitalordnungen in den Manganaten. Aufgrund dieser Entdeckungen wurde eine Vielzahl von Untersuchungen an den $3d$ -Übergangsmetalloxiden durchgeführt. Die Entdeckung der Supraleitung in Sr_2RuO_4 rückte dann später auch die $4d$ -Systeme in den Fokus der Forschungen. Zur Familie dieser $4d$ -Systeme gehört auch das in dieser Arbeit untersuchte $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$.

Die spektroskopischen Untersuchungen haben sich früher vor allem auf die Temperaturabhängigkeit der strukturellen sowie elektronischen und magnetischen Eigenschaften beschränkt, während in letzter Zeit neue Parameter wie der hydrostatische Druck, die chemische Zusammensetzung, die Verspannung dünner Materialfilme oder Magnetfelder verwendet werden, um deren Einfluss auf die Phasenübergänge zu untersuchen.

So ist es möglich, durch die Anwendung von chemischem Druck, welcher z.B. durch die Substitution von Kalzium für Strontium auftritt, die Curietemperatur in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$, ausgehend von $T_C = 160\text{ K}$ für SrRuO_3 , mit wachsender Kalziumkonzentration zu reduzieren, bis der Magnetismus für $x > 0,6$ vollkommen unterdrückt wird. An dieser Stelle wird ein quantenkritischer Punkt vermutet. Die substitutionelle Dotierung hat jedoch gleichzeitig eine Vergrößerung der Unordnung im System zur Folge.

Eine Möglichkeit, Druck auf die Probe auszuüben, ohne gleichzeitig auch die Ordnung des Systems zu verändern, ist die Ausübung von hydrostatischem Druck. Messungen an poly- und einkristallinen SrRuO_3 -Proben sowie an dünnen SrRuO_3 -Filmen unter hydrostatischem Druck führten ebenfalls zu einer Reduktion der Curietemperatur. Eine vollkommene Unterdrückung des Magnetismus ist mit dieser Methode aber bisher nicht gelungen.

Eine dritte Möglichkeit ist, Druck durch epitaktisches Wachstum von Filmen auf Substraten mit etwas unterschiedlichen Gitterparametern zu erzeugen. Durch die Gitterfehlpassung wird ein biaxialer Druck auf den Film ausgeübt. In diesem Fall liegt kein isotroper Druck, sondern eine Inhomogenität des Drucks in Wachstumsrichtung vor. Auch auf diese Weise ist eine Druckerzeugung ohne Vergrößerung der Unordnung möglich. Je nach Verhältnis von Substrat- zu Filmgitterparameter kann im Gegensatz

zum hydrostatischen Druck nicht nur eine Stauchung, sondern auch eine Dehnung des Materials in der Filmebene erreicht werden.

Diese dritte Methode wird in vorliegender Arbeit angewendet. Geeignete Kombinationen für das epitaktische Wachstum sind $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ -Filme auf NdGaO_3 -, $(\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7})(\text{Al}_{0,65}\text{Ta}_{0,35})\text{O}_3$ -, SrTiO_3 -, DyScO_3 - und GdScO_3 -Substraten. Das Gelingen der Messungen hängt von einer guten Probenqualität ab; daher ist eine sorgfältige Charakterisierung der Proben im Vorfeld notwendig.

Ziel dieser Arbeit ist es, einen tieferen Einblick in die Auswirkungen epitaktischer Verspannungen auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften dieses Ruthenat-systems zu gewinnen. Als Untersuchungsmethoden eignen sich die Röntgenabsorption im Nahkantenbereich (NEXAFS) sowie Messungen des magnetischen Zirkulardichroismus (SXMCD) an der Ru- $M_{2,3}$ - und der O-K-Kante. Die Röntgenabsorption liefert hierbei Informationen über die unbesetzte Zustandsdichte. Hiermit sollen in dieser Arbeit die Größe des Kristallfelds und der Austauschwechselwirkung abgeschätzt werden. Die Absorptionmessungen werden durch berechnete Multiplettspektren ergänzt, mit deren Hilfe die Valenz der Ruthenionen bestimmt und die für den Magnetismus zuständigen Elektronenzustände identifiziert werden.

Die Messungen des magnetischen Zirkulardichroismus sind spinabhängige Absorptionmessungen. Das SXMCD-Signal erhält man durch die Differenzbildung zweier Absorptionsspektren, die mit entgegengesetztem Magnetfeld und zirkularpolarisierter Weichröntgenstrahlung aufgenommen werden. Mit Hilfe dieser Methode erhält man erstmals elementspezifische Informationen über das Spinmoment, das Bahnmoment sowie die Anisotropie der Spindichte dünner $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Filme, wobei die Anisotropie der Spindichte für dieses Materialsystem ganz allgemein das erste Mal bestimmt wird.

Alle diese Größen aus den NEXAFS- und SXMCD-Messungen werden in Abhängigkeit von der Verspannung untersucht und mit Ergebnissen für hydrostatischen und chemischen Druck aus der Literatur verglichen. Da das Absorptionssignal und der daraus resultierende SXMCD-Effekt an der untersuchten Ru- $M_{2,3}$ -Kante sehr klein sind, ist hierbei die Bestimmung des Anisotropie Terms der Spindichte eine besondere Herausforderung.

2 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{RuO}_3$

Die Ruthenate zeichnen sich dadurch aus, dass sie zu den wenigen bisher bekannten $4d$ -Systemen gehören, die magnetische Ordnung zeigen; möglicherweise sind sie sogar die einzigen [1]. Zudem weisen sie eine starke Elektron-Elektron-Wechselwirkung auf, was zu einer Vielzahl interessanter elektronischer und magnetischer Eigenschaften führt [2]. Diese reichen von Ferromagnetismus in $\text{Sr}_{n+1}\text{RuO}_{3n+1}$ ($n = 2, \dots, \infty$) über Metall-Isolator-Übergänge in $\text{Ca}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2$) [3], Antiferromagnetismus in Ca_2RuO_4 [4] [5], Supraleitung in Sr_2RuO_4 [6] ($T_C = 1,35$ K [4]) bis zu Metamagnetismus in Ca_3RuO_7 [7]). Das in dieser Arbeit untersuchte Material $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ gehört zu der Dotierungsserie $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$, welche einen ferromagnetischen zu paramagnetischen Phasenübergang aufweist [8]. Die elektronischen und magnetischen Eigenschaften, aber auch die Struktur dieses Materials hängen also vom Kalziumgehalt und damit vom chemischen Druck ab. Wie einleitend erwähnt, können sie ebenfalls durch Anlegen von hydrostatischem Druck und mittels Verspannung durch epitaktisches Wachstum (biaxialer Druck) beeinflusst werden.

In diesem Kapitel soll ein kurzer Literaturüberblick über den momentanen Stand der druckabhängigen Untersuchungen der strukturellen und elektronischen Eigenschaften von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ gegeben werden, um die Ergebnisse dieser Arbeit in Kapitel 5 anschließend in diesen Zusammenhang stellen zu können.

2.1 Chemischer Druck durch isovalente Substitution

In diesem Abschnitt werden einige in der Literatur veröffentlichte Messungen zum Einfluss des chemischen Drucks auf die Struktur, die elektronischen und magnetischen Eigenschaften von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ zusammengefasst.

2.1.1 Einfluss auf die Struktur

Die Dotierungsserie $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ weist für jeden Kalziumgehalt x eine Perowskitstruktur mit einer orthorhombischen Einheitszelle auf [9], wobei die Einheitszelle von SrRuO_3 ($x=0$) pseudokubisch ist [10]. Die Struktur dieses Materialsystems ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Gezeigt ist eine Skizze (Abb. 2.1 a)) der Struktur, in die die orthorhombische sowie die pseudokubische Einheitszelle eingezeichnet sind. Die Ruthenionen sind von einem Oktaeder aus Sauerstoffionen umgeben. Diese Oktaeder

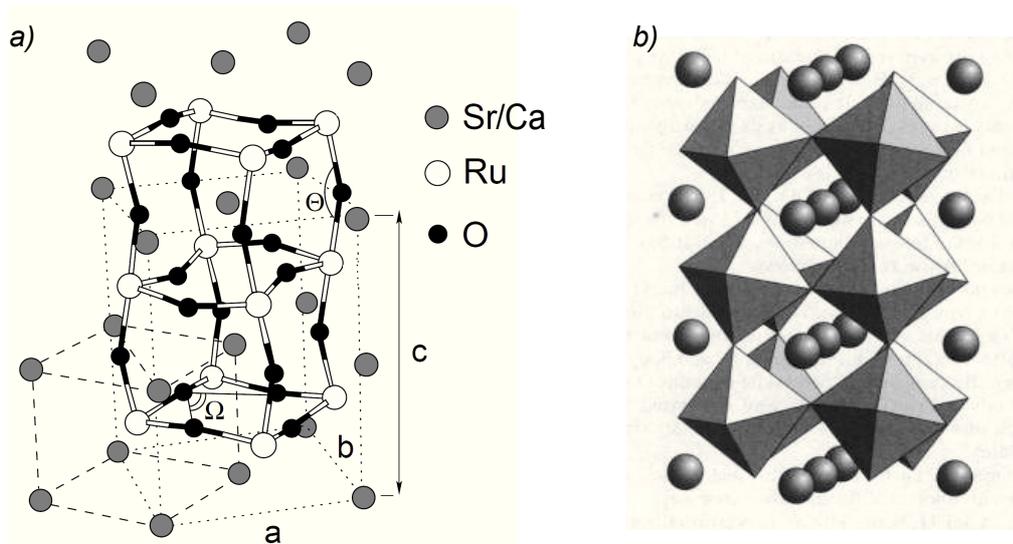


Abbildung 2.1: a) Skizze der Struktur von $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ mit eingezeichneter orthorhombischer (gepunktet) und pseudokubischer (gestrichelt) Einheitszelle [11]; b) Die Ruthenionen sind von einem Oktaeder aus Sauerstoffionen umgeben. Die Kalzium- bzw. Strontiumionen sitzen zwischen acht Sauerstoffoktaedern [12].

sind in Abbildung 2.1b) skizziert. Der Platz der Kalzium- bzw. Strontiumionen liegt zwischen acht Sauerstoffoktaedern. Um den Einfluss aller Atome in der Einheitszelle auf das Ruthenion zu beschreiben, wird in dieser Arbeit ein Kristallfeld verwendet, welches im Mittel kubische Symmetrie besitzt. (siehe dazu *Elektronischer Zustand von Ru^{4+}* : Abschnitt 3.0.4).

In der ionischen Näherung liegen die Elemente von $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ in folgenden Valenzen vor: O^{2-} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ru^{4+} . So handelt es sich bei dem Austausch von Strontium durch Kalzium um eine isovalente Substitution. Da der Ionenradius von Strontium mit $r_{Sr} = 1,44 \text{ \AA}$ größer ist als der von Kalzium mit $r_{Ca} = 1,34 \text{ \AA}$ [13], führt diese Substitution zu chemischem Druck in dem Material, was in einer Verzerrung der Struktur resultiert, wobei die Form der einzelnen Oktaeder nahezu unverändert bleibt, aber eine Verkippung der Oktaeder gegeneinander eine Änderung der Bindungslängen zwischen den Sauerstoff- und den Strontium- bzw. Kalziumionen sowie der Bindungswinkel zwischen den Oktaedern zur Folge hat [9]: Die nächsten Nachbarn der Strontium- bzw. Kalziumionen sind zwölf Sauerstoffionen. Die zwölf Bindungen, außerhalb des Sauerstoffoktaeders, zwischen Strontium und Sauerstoff (Sr-O) bzw. Kalzium und Sauerstoff (Ca-O) spalten in acht kurze und vier längere Bindungen auf. Die Bindungslängenaufspaltung dieser beiden Gruppen wächst mit steigendem Dotierungsgrad x [9]. Die Bindungslänge Ru-O innerhalb der Sauerstoffoktaeder hingegen erfährt keine Änderung mit der Substitution; zudem ist der Winkel O-Ru-O innerhalb des Oktaeders für die ganze Dotierungsserie nahezu 90° . D.h. insgesamt hat die Substitution des Strontiums durch Kalzium keine Verzerrung der Sauerstoffoktaeder zur Folge [9].

Der Bindungswinkel Ru-O-Ru zwischen den Sauerstoffoktaedern ändert sich durch die Verkippung von 165° für SrRuO_3 zu 150° für CaRuO_3 [9] (siehe Abbildung 2.2).

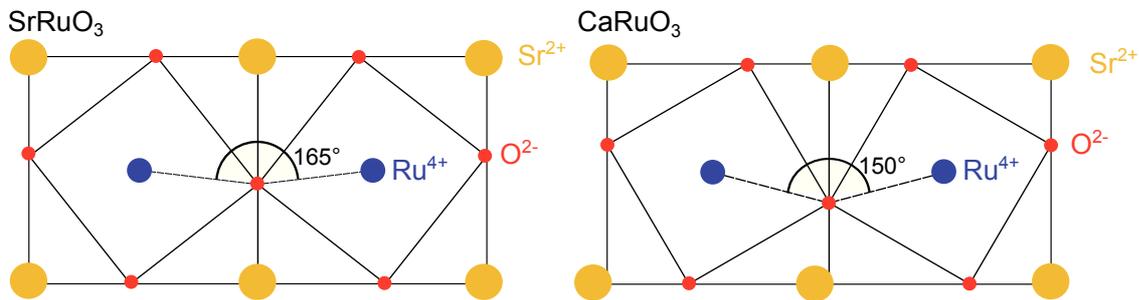


Abbildung 2.2: Skizze der Verkippung der Sauerstoffoktaeder für SrRuO_3 (links) und CaRuO_3 (rechts).

Diese Verkippung hat starke Auswirkungen auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften des Materials, auf welche im nächsten Abschnitt näher eingegangen wird.

2.1.2 Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften

Die Auswirkung der Oktaederverkippung wird im Folgenden ausgehend vom undotierten SrRuO_3 betrachtet. Das metallische SrRuO_3 ist ferromagnetisch und besitzt eine Curietemperatur von $T_C = 160 \text{ K}$ [14]. Das magnetische Moment beträgt $1,65 \mu_B/\text{Ru}$ [15]. Dieses nicht ganzzahlige und im Vergleich zum für lokalisierte Elektronen erwarteten Wert von $2 \mu_B/\text{Ru}$ verringerte magnetische Moment kann durch den Bandferromagnetismus eines itineranten Ferromagneten (siehe dazu Abschnitt 3.2, Seite 28) erklärt werden, bei dem die magnetische Wechselwirkung über die Leitungselektronen stattfindet [16] [17]. Dieses itinerante Verhalten erklärt auch die metallischen Eigenschaften des Materials [18].

Bildet man das Rhodes-Wohlfarth-Verhältnis q_C/q_S , wobei q_S das magnetische Moment pro Atom ist, welches man aus der Sättigungsmagnetisierung erhält, und q_C das effektive magnetische Moment ist, das aus der Curie-Weiss-Konstanten oberhalb T_C bestimmt wird, so erhält man Informationen darüber, ob in einem Material itinerantes ($q_C/q_S \gg 1$) oder lokalisiertes Verhalten ($q_C/q_S \approx 1$) dominiert [19]. Fukunaga et al. [20] berechnen das Rhodes-Wohlfarth-Verhältnis für SrRuO_3 zu 1,3, was auf einen eher lokalisierten Zustand in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ hinweist. Insgesamt werden in diesem Material also sowohl Eigenschaften delocalisierter als auch lokalisierter Elektronen beobachtet. Da aber ein ähnlicher Wert auch für das durch die Stoner-Theorie richtig beschriebene Metall Nickel bestimmt wurde, erscheint die Betrachtung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ als Bandferromagneten im folgenden Absatz gerechtfertigt, in dem der Einfluss der Sauerstoffoktaederverkippung aufgrund von chemischem Druck auf den Magnetismus von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ dargestellt wird. [19][21].

Ausgehend von $SrRuO_3$ führt die mit steigender Substitution von Strontium durch Kalzium anwachsende Verkippung der Oktaeder zu einer stärkeren Überlappung der Ru-4d- t_{2g} -Zustände und der O-2p-Zustände. Im Bild des Bandferromagneten wird dadurch die Bandbreite größer und so die Zustandsdichte an der Fermikante geringer, bis ab einem bestimmten Kalziumgehalt schließlich das Stonerkriterium nicht mehr erfüllt ist und das Material paramagnetisch wird [22]. Experimentell wurde das Verschwinden von T_C für $x > 0,6$ gefunden [23] [8]. Die Curietemperatur ist in Abbildung 2.3 in Abhängigkeit vom Kalziumgehalt dargestellt [8]. Der Endzustand der Dotierungs-

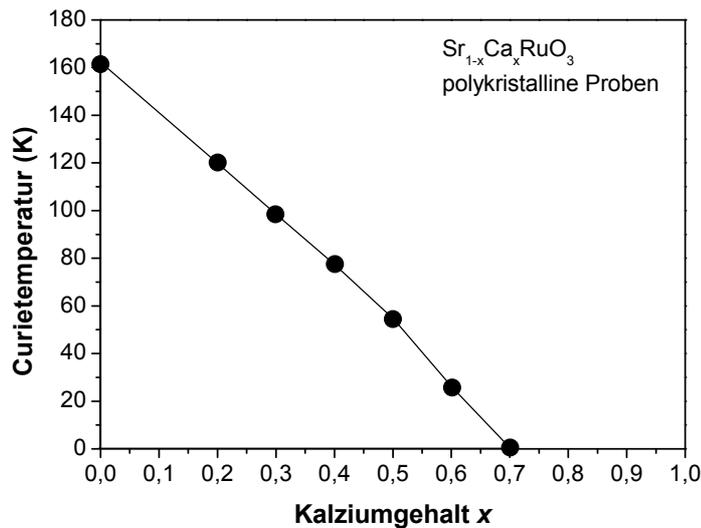


Abbildung 2.3: Curietemperatur von polykristallinen $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ -Proben. Die Proben mit $x > 0,6$ sind paramagnetisch und für $x \leq 0,6$ ferromagnetisch [8].

serie ist das paramagnetische, ebenfalls metallische $CaRuO_3$. Dieses System weist zwar eine antiferromagnetische Weisstemperatur auf, langreichweitige Ordnung konnte aber nicht nachgewiesen werden [20].

Der chemische Druck bewirkt also eine Unterdrückung des Ferromagnetismus. Bei dem Kalziumgehalt, bei dem die Curietemperatur verschwindet, wird ein quantenkritischer Punkt vermutet. Die Untersuchung dieses Übergangs wirft eine Vielzahl interessanter Fragen auf. Zum Beispiel ist es bisher noch nicht gelungen, den Ferromagnetismus in diesem Material mittels hydrostatischem Druck vollständig zu unterdrücken (siehe dazu Abschnitt 2.2, Seite 15). In der vorliegenden Arbeit werden druckabhängige Untersuchungen an Proben mit einem Kalziumgehalt von $x = 0,3$ vorgestellt, weit entfernt von einem möglichen quantenkritischen Punkt. SXMCD-Messungen an Proben mit einem höherem Kalziumgehalt, näher am möglichen quantenkritischen Punkt, waren wegen des verschwindenden magnetischen Signals nicht möglich.

2.1.3 Einfluss des chemischen Drucks: SXMCD- und NEXAFS-Messungen an polykristallinen $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Proben

Zur späteren Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit, in der verspannte $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ -Filme mittels Röntgenabsorption im Nahkantenbereich und magnetischen Zirkulardichroismus auf ihre elektronischen und magnetischen Eigenschaften untersucht werden, werden in diesem Abschnitt die SXMCD- und NEXAFS-Messungen von Okamoto et al. [24] an polykristallinen $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Proben vorgestellt:

- **Absorption Ru- $M_{2,3}$ -Kante:** Die Absorptionsspektren für $0 \leq x \leq 1$ sind in Abbildung 2.4(b) dargestellt. Das Absorptionsspektrum zeigt die beiden asymmetrischen Peaks der M_3 - und M_2 -Kante bei 463 eV und 485 eV. Die Peaks weisen eine Schulter an der niederenergetischen Seite auf. Die Breite der Peaks beträgt einige eV. Die kleineren Strukturen bei 476 eV und 498 eV werden dem Übergang in die 5s-Zustände zugeordnet. Der Peak der M_3 - bzw. M_2 -Kante und die Schulterstruktur werden den Ru-4d- e_g - bzw. Ru-4d- t_{2g} -Bändern zugeordnet. Die Form der Peaks ändert sich hingegen deutlich. Der energetische Abstand zwischen der Schulterstruktur und dem Peak ist für CaRuO_3 am größten und für SrRuO_3 am kleinsten. Die Positionen der Peakmaxima sind für die ganze Dotierungsserie die gleichen.
- **SXMCD Ru- $M_{2,3}$ -Kante:** In Abbildung 2.4(a) sind die Absorptionsspektren an der Ru- $M_{2,3}$ -Kante für links- und rechtsszirkularpolarisiertes Licht gezeigt. Die Differenz, d.h. das SXMCD-Spektrum, ist ebenfalls eingezeichnet. Die SXMCD-Peaks weisen eine symmetrische Form auf und liegen im niederenergetischen Bereich der $M_{2,3}$ -Peaks. Nach einem Vergleich mit der Zustandsdichte von Ruthen werden die magnetischen Momente den Ru-4d- t_{2g} -Zustände zugeordnet.
- **O-K-Kante:** In Abbildung 2.4(c) ist exemplarisch jeweils eine Absorptionsmessung für beide Polarisationsrichtungen der Röntgenstrahlung an der O-K-Kante von SrRuO_3 dargestellt. Das Spektrum weist einen schmalen Peak bei 529 eV auf. Bei höheren Energien sind die Strukturen flacher und breiter. Der Bereich von 528 eV bis 530,5 eV ist der Hybridisierung der Ru-4d- t_{2g} - mit den O-2p-Zuständen und der Bereich von 530,5 eV bis 534 eV der Hybridisierung der Ru-4d- e_g - mit den O-2p-Zuständen zuzuordnen. Die Strukturen bei höheren Energien gehören zu den Ca-3d-O-2p- bzw. den Sr-4d-O-2p-Hybridzuständen und den Ru-5s-O-2p-Hybridzuständen. Das resultierende SXMCD-Spektrum ist ebenfalls eingezeichnet. Das Peakmaximum besitzt für alle Dotierungsgrade die gleiche Energieposition. Inkorrekterweise vergleichen Okamoto et al. die Struktur der $M_{2,3}$ -Kante mit der Zustandsdichte von Ruthen.

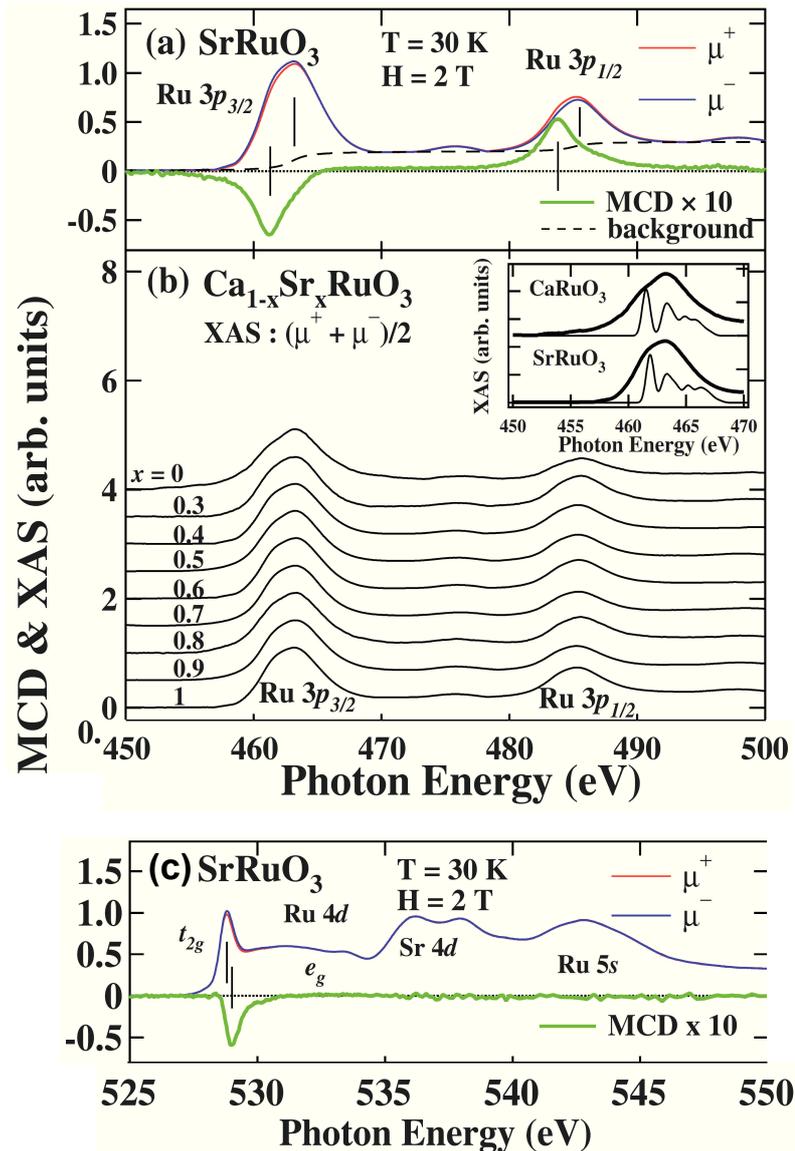


Abbildung 2.4: (a) Ru- $M_{2,3}$ -Absorptionsspektren für entgegengesetzte Helizitäten μ^+ und μ^- bei einem externen magnetischen Feld 2 T und 30 K. SXMCD-Spektrum, (b) Ru- $M_{2,3}$ -Absorptionsspektren, (c) O- K -Absorptionsspektrum und SXMCD-Spektrum [24].

- **Magnetische Momente:** Die aus diesen SXMCD-Messungen bestimmten Spin- und Bahnmomente sowie die magnetischen Momente aus den SQUID-Messungen sind in Abbildung 2.5 dargestellt. Der Wert der magnetischen Spinmomente sinkt mit wachsendem Kalziumgehalt. Die gleiche Abhängigkeit zeigen die magnetischen Momente der SQUID-Messungen. Diese Momente sind kleiner im Vergleich zu den Spinmomenten aus den SXMCD-Messungen. Diese Beobachtung wird in Abschnitt 5.2.2 ausführlich diskutiert. Die Bahnmomente der

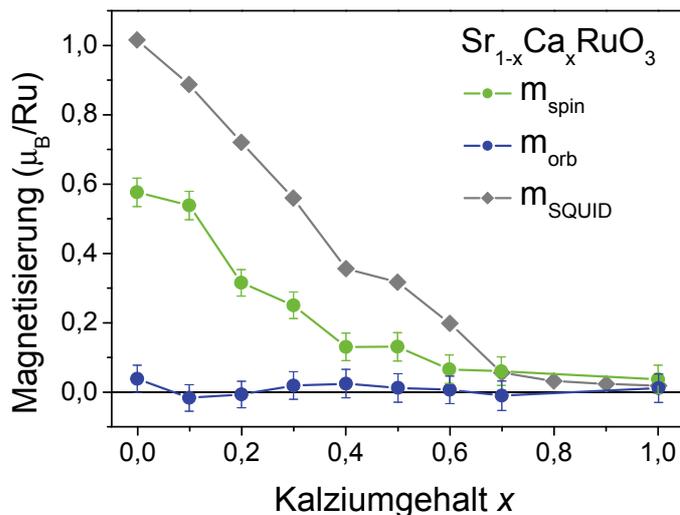


Abbildung 2.5: Magnetisches Spin- und Bahnmoment aus SXMCD-Messungen an polykristallinen $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ Proben, sowie die magnetischen Momente aus SQUID-Messungen von Okamoto et al. [24].

polykristallinen Proben sind für alle Dotierungsgrade gering.

2.1.4 Zusammenfassung: chemischer Druck

Im Folgenden werden die für diese Arbeit wichtigsten Aussagen dieses Abschnitts zusammengefasst. Der chemische Druck hat folgende Auswirkungen auf $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$:

- Verkippung der Sauerstoffoktaeder mit steigendem Kalziumgehalt (keine Stauchung oder Streckung der Oktaeder!).
- Unterdrückung des Ferromagnetismus mit steigendem chemischem Druck.
- Curietemperatur und Spinnmoment nehmen mit steigendem Kalziumgehalt ab.
- Ru- $M_{2,3}$ -NEXAFS-Spektren ändern ihre Form.

Diese Aussagen werden in Kapitel 5 mit den Ergebnissen der $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ -Filme dieser Arbeit verglichen.

2.2 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ unter hydrostatischem Druck

In Abschnitt 2.1 wurde dargestellt, dass chemischer Druck einen starken Einfluss auf die elektronische und magnetische Struktur von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ hat. Eine weitere Mög-

lichkeit, Druck auf ein Material auszuüben, ist die Anwendung von hydrostatischem Druck. Dies geschieht in der Regel mit Hilfe einer Druckzelle, in der Druck von den Außenwänden über ein Druckmedium gleichmäßig auf das Material übertragen wird. Anschließend ist es möglich, Messungen des elektrischen Widerstandes, der Struktur, der Suszeptibilität usw. durchzuführen. Eine Reihe von bereits durchgeführten Messungen an undotierten und dotierten $SrRuO_3$ -Proben unter hydrostatischem Druck werden nun zusammengefasst.

2.2.1 Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften

Wie beim chemischen Druck liegt bereits eine Vielzahl von Messungen der Abhängigkeit der Curietemperatur vom hydrostatischen Druck vor. Dazu wurde der ferromagnetisch-paramagnetische Phasenübergang z.B. durch Messungen der AC-Suszeptibilität und des Widerstands in verschiedenen $SrRuO_3$ -Proben bestimmt.

Messungen an polykristallinen $SrRuO_3$ -Proben in einer Diamantdruckzelle bei einem Druck bis zu 6 GPa ergaben einen linearen Abfall der Curietemperatur [25]. Messungen an einkristallinen Proben bei einem Druck bis zu 17,2 GPa bestätigten diese lineare Abhängigkeit der Curietemperatur vom Druck [26]. In beiden Fällen konnte eine vollständige Unterdrückung des Magnetismus jedoch nicht erreicht werden. Daraufhin wurden weitere Versuche mit höheren Drücken durchgeführt.

So gelang es bei dünnen epitaktischen Filmen auf $SrTiO_3$ -Substraten, Messungen mit Drücken bis zu 23 GPa durchzuführen [27]. Bei diesen Proben wurde zunächst ebenfalls eine lineare Abnahme der Curietemperatur mit steigendem Druck beobachtet. Ab einem Druck von 13 GPa sättigt die Curietemperatur hingegen bei einem Wert von $T_C \approx 77$ K.

Ähnliche Beobachtungen wurden bei späteren Messungen an dünnen $SrRuO_3$ -Filmen gemacht [28]. Die Abnahme der Curietemperatur mit steigendem Druck konnte erneut bestätigt werden. Ebenfalls wurde eine Sättigung der Curietemperatur ($T_C=75$ K) bei einem Druck von ungefähr 15 GPa beobachtet. Hingegen stieg bei diesen Messungen T_C bei einer weiteren Erhöhung des Drucks auf 21,4 GPa wieder auf 90 K an. Die Messungen an den dünnen Filmen aus Ref. [27] und Ref. [28] sowie die Messungen an polykristallinen Proben aus Ref. [25] sind in Abbildung 2.6 dargestellt.

Hydrostatischer Druck ist zwar eine weitere Möglichkeit, die Curietemperatur sowie das magnetische Moment von $SrRuO_3$ zu verringern, aber im Gegensatz zum chemischen Druck ist es bisher nicht gelungen, die magnetische Ordnung in $SrRuO_3$ mit Hilfe von hydrostatischem Druck vollständig zu unterdrücken. Der bei der Substitution beobachtete mögliche Quantenphasenübergang für $T_C \rightarrow 0$ konnte durch hydrostatischen Druck also noch nicht erreicht werden.

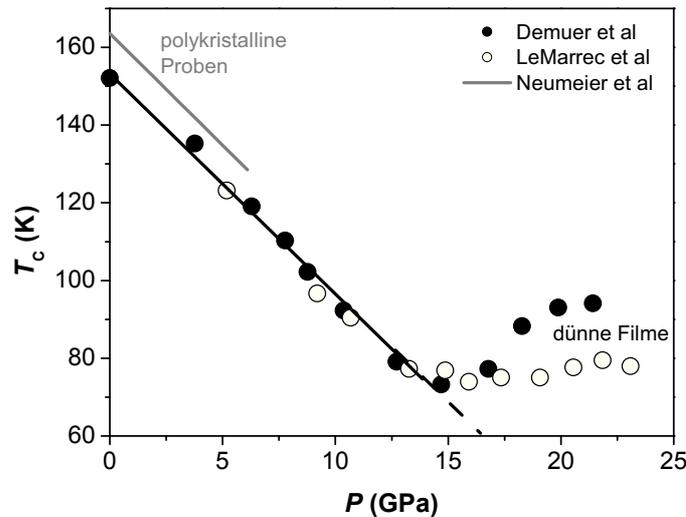


Abbildung 2.6: Für polykristalline Proben sinkt die Curietemperatur linear bis ca 6 GPa (Neumeier et al. [25]). Bei dünnen $SrRuO_3$ -Filmen sinkt die Curietemperatur bis 15 bzw. 13 GPa. Bei noch höheren Drücken sättigt die Curietemperatur (Le Marrec et al. [27]) bzw. steigt wieder auf 90 K an (Demuer et al. [28]).

2.2.2 Einfluss auf die Struktur

Die Abhängigkeit des Bindungswinkels Ru-O-Ru zwischen den Sauerstoffoktaedern vom hydrostatischen Druck wird in diesem Unterabschnitt vorgestellt. In Abbildung 2.7 sind die Ergebnisse von druckabhängigen Strukturmessungen dargestellt [26]. Der Winkel sinkt bis zu einem Druck von 15 GPa linear mit dem Druck. Bei ca. 15 GPa durchläuft der Bindungswinkel ein Minimum und steigt anschließend steil an. Der Vergleich dieses Verhaltens mit den Messungen der Curietemperatur an den dünnen Filmen legt eine Abhängigkeit der Curietemperatur vom Bindungswinkel nahe. So hängt die Curietemperatur sowohl beim chemischen als auch beim hydrostatischen Druck vom Bindungswinkel Ru-O-Ru, also vom Kippungswinkel der Sauerstoffoktaeder ab.

2.2.3 Andere Dotierungen

Neben der Substitution von Strontium durch Kalzium führen auch andere, nicht isovalente Dotierungen zu einer Änderung der Curietemperatur in $SrRuO_3$. So führt die Dotierung mit La^{3+} für Sr^{2+} die Curietemperatur und die Substitution von Ru^{4+} durch Mn^{4+} zu einer Reduktion der Curietemperatur [29] [30]. Dotierung mit Cr^{3+} für Ru^{4+} führt hingegen zur Erhöhung der Curietemperatur auf 188 K für $SrRu_{0,9}Cr_{0,1}O_3$

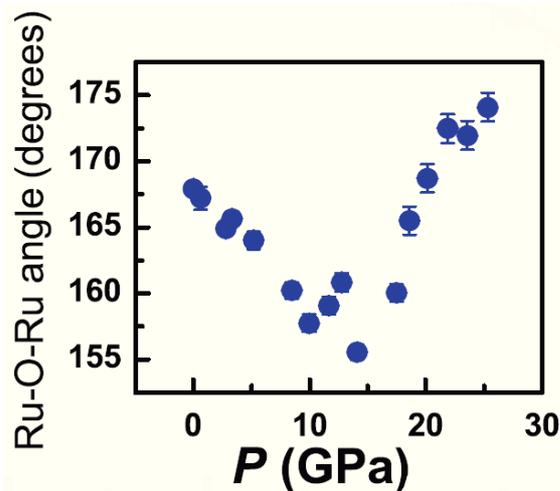


Abbildung 2.7: Der Bindungswinkel sinkt bis 15 GPa linear mit dem Druck. Bei weiterem Anstieg des hydrostatischen Drucks steigt der Winkel stark an [26].

[31]. Bei Messungen von polykristallinen Proben dieser Dotierungen unter hydrostatischem Druck nahm die Curietemperatur linear für $SrRu_{0,9}Cr_{0,1}O_3$, für $SrRuO_3$, für $SrRu_{0,9}Mn_{0,1}O_3$ und für $La_{0,2}Sr_{0,8}RuO_3$ mit steigendem Druck ab. [32]. Für alle Proben sank die Curietemperatur mit steigendem Druck unabhängig davon, an welchem Platz der Einheitszelle dotiert wurde. Die spontane Magnetisierung blieb für alle Proben, bis auf $La_{0,2}Sr_{0,8}RuO_3$ konstant. Für diese Probe sank die spontane Magnetisierung mit dem Druck.

2.2.4 Zusammenfassung: hydrostatischer Druck

In diesem Unterabschnitt werden die für diese Arbeit wichtigsten Auswirkungen des hydrostatischen Drucks zusammengefasst:

- T_C reduziert sich mit steigendem Druck. Eine vollständige Unterdrückung kann aber im Gegensatz zum chemischen Druck nicht erreicht werden.
- Der Verkippungswinkel der Sauerstoffoktaeder scheint eng mit den Veränderungen in T_C verknüpft zu sein. Dies ist beim chemischen Druck ebenfalls der Fall.

2.3 Epitaktische Verspannung dünner $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ -Filme

In diesem Abschnitt soll auf die dritte Möglichkeit, das Ausüben von biaxialem Druck, eingegangen werden. Das Material wird bei dieser Methode z.B. durch Sputtern, Mo-

lekularstrahlepitaxie oder gepulste Laserablation (PLD) auf ein Substrat aufgetragen. Die Gitterfehlpassung zwischen dem Material und dem Substrat resultiert in einer Verspannung des Materials in der Substratebene (Details dazu in Unterabschnitt 5.1.1). So ist es möglich, biaxialen kompressiven Druck auszuüben oder sogar das Material biaxial zu dehnen. So resultiert aus der Verspannung ein anisotroper Druck. Im Gegensatz zum chemischen Druck erhöht man bei der Verspannung der dünnen Filme die Unordnung des Systems nicht. Das Material behält bei dieser Methode im Gegensatz zum hydrostatischen und zum chemischen Druck die Möglichkeit, sich senkrecht zur Substratebene auszudehnen bzw. sich zusammenzuziehen. Dies entspricht einer tetragonalen Verzerrung der Einheitszelle. In diesem Abschnitt werden Veröffentlichungen von Messungen und Berechnungen dünner $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ -Filme zusammengefasst.

2.3.1 Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften

Zunächst werden die Rechnungen von Zayak et al. für $CaRuO_3$ - und $SrRuO_3$ -Filme vorgestellt, die dann mit Messungen verglichen werden.

Ab-initio LSDA-Rechnungen ergaben, dass dünne $CaRuO_3$ -Filme bei biaxialer Dehnung, durch Verspannung, ferromagnetisch werden [33]. Verantwortlich für die Änderung des magnetischen Zustands dieses Materials ist die Änderung der Bindungslänge Ca-O.

Berechnungen verspannter $SrRuO_3$ -Filme lassen eine Reduktion des magnetischen Moments mit Stauchung des Films und eine Erhöhung des Moments mit Dehnung des Films erwarten [33]. Diese $SrRuO_3$ -Filme sollen im kompletten Verspannungsbereich von $\epsilon = -4\%$ bis $\epsilon = +3\%$ im ferromagnetischen Zustand vorliegen. Die Berechnungen ergeben auch, dass eine Unterdrückung des Ferromagnetismus bei einem um 2,5% gedehnten $SrRuO_3$ -Film erst bei einem zusätzlichen uniaxialen Druck in Wachstumsrichtung (Stauchung von ca. 1,9%) erreicht wird. Dies wird durch eine Änderung der Ru-O Bindungslänge in Wachstumsrichtung, also einer Stauchung des Sauerstoffoktaeders in Wachstumsrichtung und der damit verbundenen Änderung der Aufspaltung der t_{2g} -Zustände erklärt. Das Ruthenion liegt in diesem von Zayak et al. diskutierten Fall in einem Zustand mit Gesamtspin $S = 0$ vor. Dieser Spinzustand kann erreicht werden, wenn die Austauschwechselwirkung J klein gegen die Bandbreite wird.

Messungen der Curietemperatur eines Films auf $La_{0,3}Sr_{0,7}(Al_{0,65}Ta_{0,35})O_3$ (LSAT) ($\epsilon = -0,64\%$) ergab einen Wert von $T_C = 124\text{ K}$, für einen Film auf $SrTiO_3$ (STO) ($\epsilon = -1,53\%$) eine Curietemperatur von $T_C = 128\text{ K}$ und $T_C = 140\text{ K}$ für einen relaxierten Film auf $LaAlO_3$ [34]. Diese Untersuchungen zeigen, dass eine größere kompressive Verspannung zu einer größeren Reduktion der Curietemperatur führt. Die magnetischen Momente für relaxierte Filme waren $1,2\text{-}1,3\ \mu_B/\text{Ru}$. Für gestauchte Filme auf STO und LSAT fanden Grutter et al. erhöhte magnetische Momente von $1,7\ \mu_B/\text{Ru}$ für STO bzw. $1,9\ \mu_B/\text{Ru}$ für LSAT. Dies steht im Gegensatz zu den oben beschriebenen

Rechnungen und den im Folgenden beschriebenen Ergebnissen, was auf Probleme in den von Grutter et al. durchgeführten Messungen hindeutet.

Gan et al. [35] untersuchten ebenfalls den Effekt kompressiver Verspannung von $SrRuO_3$ mit Hilfe von relaxierten und verspannten $SrRuO_3$ -Schichten auf $SrTiO_3$ -Substraten. Diese Gitterfehlpassung von -0,67% hat eine Reduktion des magnetischen Moments von $1,45 \mu_B/Ru$ für den relaxierten Film auf $1,15 \mu_B/Ru$ für den verspannten Film zur Folge. Dies wird begleitet von einer Verringerung der Curietemperatur von $T_C = 160$ K für den relaxierten Film auf $T_C = 150$ K für den verspannten Film. Diese Messungen zeigen, dass bereits eine leichte Stauchung zu einer Reduktion des magnetischen Moments sowie der Curietemperatur führt. Diese Beobachtungen sind in guter Übereinstimmung mit den oben beschriebenen Rechnungen von Zayak et al. [33] und den im folgenden Unterabschnitt beschriebenen Messungen von Wissinger et al. [36].

2.3.2 Am IFP bisher erzielte Resultate

Markus Wissinger (IFP, KIT) hat im Rahmen seiner Doktorarbeit $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ -Filme auf LSAT und $SrTiO_3$ sowie polykristalline Proben hergestellt, und ihre magnetische Eigenschaften untersucht [36]. Im folgenden Unterabschnitt werden einige Ergebnisse seiner Messungen vorgestellt, da diese Proben auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden.

Für Filme auf LSAT wurde in dem Dotierungsbereich von $x > 0,55$, verglichen mit der Curietemperatur des Volumenmaterials, eine Erhöhung der Curietemperatur gefunden. Für den Dotierungsbereich von $x < 0,55$ war die Curietemperatur hingegen verringert. Bei den Filmen auf STO ist die Curietemperatur im Vergleich zum Volumenmaterial schon für niedrigere Dotierungen ($x > 0,3$) erhöht. Für $x < 0,3$ ist die Curietemperatur im Vergleich zum Volumenmaterial verringert (siehe Abbildung 2.8). Das bedeutet, dass eine Kompression des Films die Curietemperatur reduziert und eine Dehnung die Curietemperatur erhöht. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den im vorherigen Unterabschnitt vorgestellten Messungen und Rechnungen von Gan et al. [35] bzw. Zayak et al. [33].

Die Frage, ob diese Änderung der Curietemperatur mit der Änderung des Volumens der Einheitszelle oder mit der tetragonalen Verzerrung der Einheitszelle zusammenhängt, wird durch Daten in Abbildung 2.9 auf Seite 22 beleuchtet. In dieser Abbildung ist das Einheitszellenvolumen $V_{uc}^{1/3}$ in Abhängigkeit vom Kalziumgehalt aufgetragen und im Inset der Abbildung die tetragonale Verzerrung a/c in Abhängigkeit vom Kalziumgehalt. Ein Vergleich dieser beiden Größen mit der Curietemperatur weist darauf hin, dass die Abnahme der Curietemperatur mit steigender kompressiver Verspannung mehr mit der Abnahme des Volumens der Einheitszelle verknüpft zu sein scheint (vergl. Schnittpunkte der jeweiligen Schichten mit dem Volumenmaterial in Abbildung 2.8 und 2.9) als mit der durch die Verspannung auftretenden tetragonalen Verzerrung des

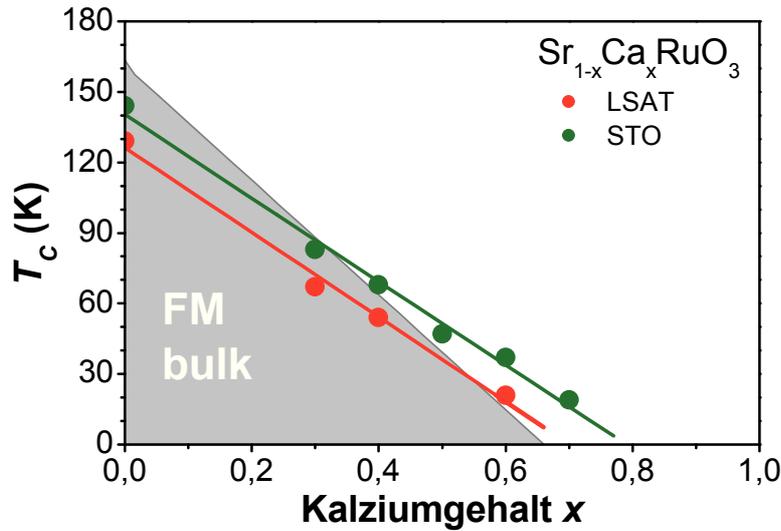


Abbildung 2.8: Curietemperatur verspannter $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Filme auf LSAT- und STO-Substraten. Die graue Fläche symbolisiert den ferromagnetischen Bereich des Volumenmaterials. Die Curietemperatur der Filme auf STO (LSAT) ist im gestauchten Bereich $x < 0,3$ ($x < 0,55$) im Gegensatz zum Bulkmaterial verringert und im gedehnten Bereich $x > 0,3$ ($x > 0,55$) erhöht [36].

Materials. Dabei ist die Änderung $\partial T_C / \partial V_{EZ}$ für alle Dotierungen nahezu gleich.

Vergleicht man den Effekt der Verspannung auf die Curietemperatur von SrRuO_3 -Filmen mit den Messungen von Hamlin et al. [26] von Volumenmaterial unter hydrostatischem Druck, so zeigt sich, dass beide Effekte die gleiche Abhängigkeit der Curietemperatur vom Volumen der Einheitszelle aufweisen. Errechnet man aus dem Kompressionsmodul und der Gitterfehlpassung $\epsilon = 1,77\%$ den Druck, den die Verspannung von SrRuO_3 auf LSAT auf das Material ausübt, so erhält man einen Wert von $P \approx 3,4$ GPa. Um die gleiche Änderung der Curietemperatur durch hydrostatischen Druck zu erhalten, wird ein hydrostatischer Druck von 3,3 GPa benötigt. Der Effekt des hydrostatischen Drucks und der epitaktischen Verspannung ist in diesem Fall, also bezüglich der Auswirkungen auf die Curietemperatur, nahezu gleich.

Ein ähnlicher Vergleich zwischen dem Effekt der Verspannung auf die Curietemperatur und dem Effekt durch die Dotierung ergibt, dass die relative Verspannung zwischen den Filmen auf LSAT und STO $\epsilon = 1,06\%$ ungefähr einer relativen Substitution von $\Delta x = 0,08$ entspricht.

Die vorgestellten Messungen an epitaktischen dünnen Filmen lassen auch bei den Messungen in vorliegender Arbeit eine Änderung der elektronischen Struktur zusammen mit der von M. Wissinger et al. [36] gezeigten Veränderung der magnetischen

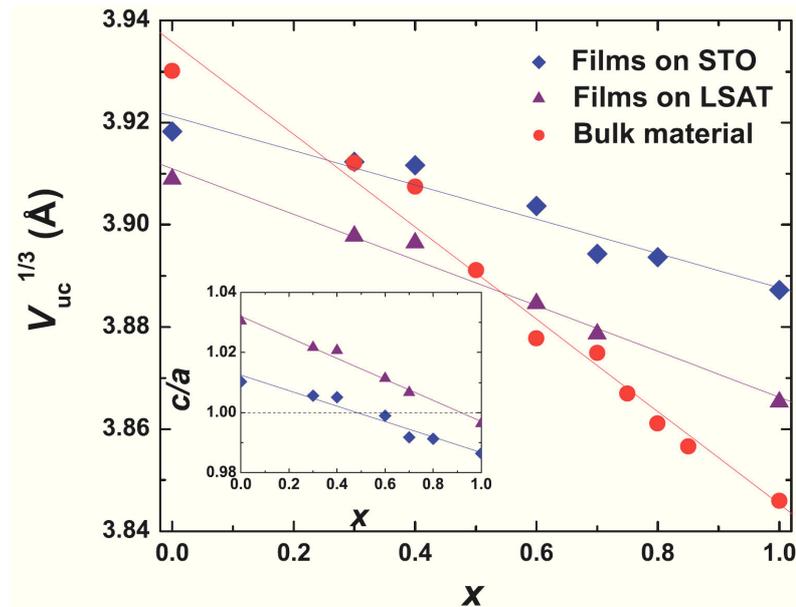


Abbildung 2.9: Änderung des pseudokubischen Gitterparameters $V_{uc}^{1/3}$ mit dem Kalziumgehalt x . Inset: Änderung der tetragonalen Verzerrung des Materials a/c mit dem Kalziumgehalt x [36].

Eigenschaften mit der Verspannung erwarten.

2.3.3 Zusammenfassung: epitaktische Verspannung

Die wichtigsten Auswirkungen der Verspannung auf $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ lassen sich so zusammenfassen:

- T_C sinkt bei Kompression der Filme und steigt mit Dehnung der Filme an. Dies passt gut zu den Beobachtungen unter chemischem und hydrostatischem Druck.
- Eine relative Verspannung $\epsilon = 1,06\%$ entspricht ungefähr einer relativen Dotierung von $\Delta x = 0,08$.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ausgehend von den oben beschriebenen Ergebnissen einen detaillierten Einblick in den Effekt von biaxialem Druck durch die Verspannung dünner Filme auf deren elektronische Struktur zu geben.

Daher werden in dieser Arbeit NEXAFS- und SXMCD-Messungen an „quasi-einkristallinen“ $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ -Filmen durchgeführt; bisher wurden nur polykristalline Proben mit diesen Methoden untersucht. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 5 vorgestellt und unter anderem anhand der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse der Messungen von $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ unter chemischem und hydrostatischem Druck diskutiert.

3 Theoretische Aspekte der elektronischen Struktur

In Abschnitt 5.2 werden zum Vergleich mit den gemessenen Spektren gerechnete Absorptionsspektren herangezogen. So ist es möglich, die Valenz zu überprüfen und die Zustände, die für den Magnetismus verantwortlich sind, zu bestimmen. Zusätzlich erhält man aus diesem Vergleich die Größe des Kristallfeldes und der Ladungstransferenergie.

Für diese Rechnungen wird ein theoretisches Modell benötigt, das die elektronischen Zustände eines von Liganden umgebenen Übergangsmetallions (TM) korrekt beschreibt. In diesem Kapitel werden zwei verschiedene Ansätze zur Berechnung dieser Zustände vorgestellt. Anschließend wird in Unterabschnitt 3.2 kurz auf den in diesen Proben auftretenden Bandferromagnetismus eingegangen.

Welche Theorie ist für die Beschreibung der $L_{2,3}$ - und der $M_{2,3}$ -Kanten der Übergangsmetalloxide geeignet?

Bei einem Übergangsmetalloxid (TMO) können alle K -Kanten erfolgreich durch einen Ein-Teilchen-Ansatz beschrieben werden [37]. Bei diesen Kanten dominieren die Bandstruktureffekte, da das beim Absorptionsprozess entstehende $1s$ -Loch, im Gegensatz zum $2p$ -Loch des Übergangsmetallions, durch die übrigen Elektronen nach außen hin gut abgeschirmt wird. So beschreibt die $2p$ -Zustandsdichte die Spektren der K -Kanten gut.

Die Beschreibung der $3d$ - und $4d$ -Übergangsmetall- $L_{2,3}$ - bzw. - $M_{2,3}$ -Kanten ist mit diesem Ansatz hingegen nicht erfolgreich, da diese Spektren von atomaren Effekten dominiert werden [37]. Das Scheitern dieses Ansatzes ist in dem großen Überlapp der Wellenfunktionen der Rumpfstände mit denen der Valenzzustände begründet. Im Grundzustand sind alle Rumpfstände gefüllt, dort führt dieser Überlapp zu keinem zusätzlichen Effekt. Im Endzustand des in dieser Arbeit betrachteten Übergangs von den Ru- $3p$ - in die Ru- $4d$ -Zustände sind jedoch sowohl die $3p$ - als auch die $4d$ -Zustände nur teilweise gefüllt. Durch den Überlapp der Wellenfunktionen der $3p$ -Lochs und der $4d$ -Löcher weist der Endzustand dieser Anregung atomare Multipletteffekte auf. Bei den Übergangsmetalloxiden hat das Kristallfeld, welches vor allem durch die O^{2-} -Ionen erzeugt wird, einen zusätzlichen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Übergangsmetallions.

Ein geeignetes Modell zur Beschreibung dieser Effekte ist die Liganden-Multiplett-

Theorie. Diese geht zunächst von den Multipletteffekten eines freien Atoms ohne Einfluss der Umgebung des Atoms aus. Für ein freies Atom gilt [37]:

$$H = \sum_N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_N \frac{-Ze^2}{r_i} + \sum_{\text{Paare}} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_N \zeta(r_i) l_i s_i,$$

wobei die erste Summe die kinetische Energie der Elektronen, die zweite Summe die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kern, die dritte Summe die Coulombabstoßung zwischen den Elektronen und die letzte Summe die Spin-Bahn-Kopplung jedes Elektrons ist. Dieser atomare Ansatz wird nun durch ein äußeres elektrostatisches Feld ϕ erweitert, welches die Umgebung des Atoms beschreibt. Dieses Kristallfeld wird dabei als Störung der atomaren Lösung betrachtet.

Der hier beschriebene Ansatz ist Grundlage des in dieser Arbeit verwendeten Programms CTM4XAS (Literaturhinweise dazu [38]), dessen Quellcode von Thole entwickelt und von de Groot weiterentwickelt wurde. Die Rechnungen wurden von M. Merz [39] durchgeführt und zeigen unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Ladungstransfereffekte eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren (siehe Unterabschnitt 5.2).

Die weitere Theorie, die zur Beschreibung der elektronischen Zustände vorgestellt wird, ist die Molekülorbitaltheorie. Mit ihr wird in diesem Kapitel das Konzept der Ladungstransferenergie eingeführt, welche für die Berechnung der TM- $L_{2,3}$ - und $M_{2,3}$ -Absorptionsspektren ebenfalls wichtig ist.

3.0.4 Elektronischer Zustand von Ru^{4+}

Anhand der Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, werden in Kapitel 5 auch die elektronischen Zustände des Ruthenions unter Verspannung diskutiert. Daher werden in diesem Abschnitt Informationen über den elektronischen Zustand des Ruthenions der Dotierungsserie $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ und somit auch des unverspannten $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ gegeben. Das Ruthenion liegt in der kompletten Dotierungsserie in der Valenz Ru^{4+} vor, so dass der $4d$ -Zustand des Ions von vier Elektronen besetzt wird. Die Verteilung der Elektronen in diesem Zustand ist in dem Termschema in Abbildung 3.1 gezeigt. In dieser Abbildung ist der $4d$ -Zustand des Ru^{4+} -Ions im einfachen ionischen Modell dargestellt.

Im freien Atom sind die $4d$ -Orbitale des Ru^{4+} fünffach entartet. Die $4d$ -Orbitale sind in Abbildung 3.2 gezeigt. Jedes Orbital kann maximal mit zwei Elektronen besetzt werden. Nach der ersten Hundschen Regel wird aufgrund der inner atomaren Austauschwechselwirkung J der Zustand mit maximalem Spin angestrebt. Für Ru^{4+} wäre dies der Zustand mit Gesamtspin $S = 2$ (siehe Abbildung 3.1).

Im Festkörper wird der elektronische Zustand durch das elektrische Feld der Liganden beeinflusst. Im Sauerstoffoktaeder zeigen die $d_{x^2+y^2}$ - und $d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale direkt

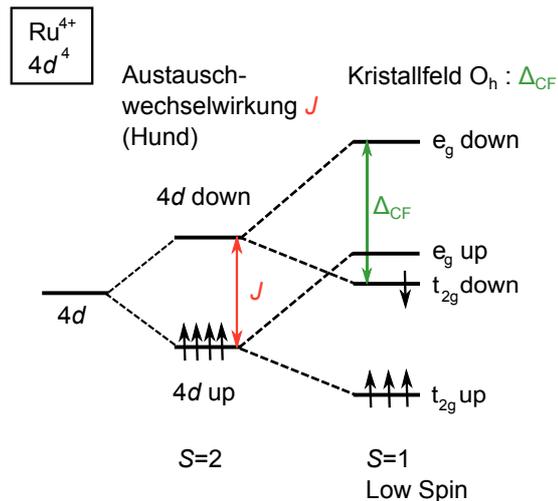


Abbildung 3.1: Termschema des $4d$ -Zustands des Ru^{4+} -Ions im einfachen ionischen Modell für kubische Symmetrie. Aufgrund der Austauschwechselwirkung J spalten die $4d$ -Zustände in $4d$ -„spin up“- und $4d$ -„spin down“-Zustände auf, wobei die $4d$ -„spin up“-Zustände in ihrer Energie verringert und die $4d$ -„spin down“-Zustände in ihrer Energie angehoben werden. Durch das Kristallfeld der O^{2-} -Ionen spalten diese Zustände zusätzlich jeweils in drei energetisch tiefer liegende t_{2g} - und zwei energetisch höher liegende e_g -Zustände auf. Drei der vier Elektronen besetzen die t_{2g} -„spin up“-Zustände. Das vierte Elektron besetzt einen t_{2g} -„spin down“-Zustand. Der Gesamtspin beträgt $S=1$. Das Ru^{4+} -Ion liegt im „low spin“-Zustand vor.

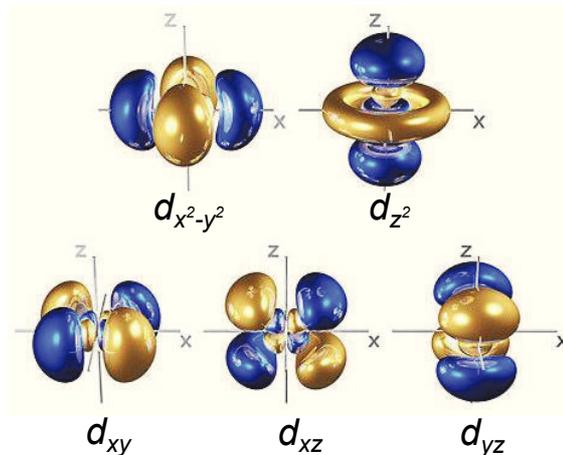


Abbildung 3.2: Skizze der $4d$ -Orbitale [12].

auf die Position der Ligandenatome, während die d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale zwischen die Atompositionen zeigen. Die Entartung der Zustände wird aufgrund der unterschiedlichen Coulombabstoßung zwischen den d -Orbitalen und den Sauerstoffatomen aufgehoben, wobei die Energie der $d_{x^2+y^2}$ - und $d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale erhöht und die der d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale verringert wird. Die zwei entarteten $d_{x^2+y^2}$ - und $d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale

werden als e_g -Zustände bezeichnet. Die drei im oktaedrischen Feld tiefer liegenden, ebenfalls entarteten d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale werden als t_{2g} -Zustände bezeichnet. Diese Aufspaltung ist in Abbildung 3.1 auf Seite 25 und in Abbildung 3.3 c) auf Seite 27 dargestellt.

Die Besetzung der Orbitale hängt von der Symmetrie und der relativen Größe des Kristallfeldes Δ_{CF} und der Austauschenergie J ab. Ist die Austauschwechselwirkung J größer als das Kristallfeld Δ_{CF} , werden die Zustände nach der ersten Hund'schen Regel von Elektronen mit paralleln Spin besetzt: für Ru^{4+} drei Elektronen in t_{2g} - und ein Elektron in die höher liegenden e_g -Zustände. Ist hingegen $\Delta_{CF} > J$, so wird der „low-spin“-Zustand bevorzugt. Die große radiale Ausdehnung der $4d$ -Zustände führt zu einer starken Beeinflussung durch die umgebenden Ionen. Daraus folgt eine starke Aufspaltung der t_{2g} - und e_g -Zustände, so dass zunächst die t_{2g} -„spin down“- und dann erst die energetisch höher liegenden e_g -„spin up“-Zustände besetzt werden. [40] [15] In diesem Fall besetzen drei der vier Elektronen die t_{2g} -„spin up“-Zustände und das vierte Elektron besetzt einen t_{2g} -„spin-down“-Zustand [41]. Das Ruthenion liegt somit im „low-spin“-Zustand mit einem Gesamtspin $S=1$ vor. Die in Kapitel 5 abgeschätzten Werte für das Kristallfeld und die Austauschwechselwirkung sind: $\Delta_{CF} = 3 \text{ eV}$ und $J = 1,9 \text{ eV}$ [39]. Daher liegt das Ru^{4+} -Ion in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ im „low-spin“-Zustand vor (siehe Abb. 3.1 auf Seite 25).

Der „high-spin“-Zustand würde eine Besetzung des e_g -„spin-up“-Zustands durch das vierte Elektron bedeuten und somit eine Reduktion des Kristallfelds bzw. eine Erhöhung der Austauschwechselwirkung um ca. 1,1 eV erfordern (siehe Unterabschnitt 5.2. Daher ist der „high-spin“-Zustand durch die Ausübung von Druck in diesem System praktisch nicht zu erreichen.

Bei Auftreten eines Jahn-Teller-Effekts, also einer Verzerrung des Oktaeders, tritt eine zusätzliche Aufspaltung der t_{2g} -Zustände auf. Bei einer Dehnung in der xy -Ebene werden das d_{xy} -Orbital energetisch abgesenkt und die d_{xz} -Orbitale und d_{yz} -Orbitale energetisch angehoben. Dies wird später bei der Diskussion der SXMCD-Messungen dieser Arbeit in Unterabschnitt 5.2.2 von Bedeutung sein.

3.1 Molekülorbital-Theorie

Die Molekülorbitaltheorie ist eine ab-initio-Theorie, welche den Überlapp und die Hybridisierung der Wellenfunktionen gebundener Atome gut beschreibt [42]. Hier werden sowohl die Orbitale des Zentralatoms als auch die Orbitale der Sauerstoffatome berücksichtigt.

Da nur Orbitale hybridisieren können, die zur gleichen Symmetriegruppe gehören, werden Linearkombinationen eines Ru- d_i -Orbitals mit einer Kombination von p_j -Orbitalen der Sauerstoffliganden gebildet, die eine passende Symmetrie aufweisen. Die Gesamtsymmetrie der kombinierten p_j -Orbitale hat z.B. im Oktaeder entweder

e_g - oder t_{2g} -Symmetrie und passt zu der Symmetrie des zentralen d_i -Orbitals.

Bei der Hybridisierung bilden die e_g -Orbitale die stärkeren σ -Bindungen und die t_{2g} -Orbitale die schwächeren π -Bindungen. Die Orbitale mischen sich dabei zu energetisch tiefer liegenden, bindenden Hybridzuständen mit überwiegend Sauerstoffcharakter und zu energetisch höher liegenden, antibindenden Hybridzuständen (gekennzeichnet mit *) mit vorwiegend Ruthencharakter. Das Termschema ist in Abbildung 3.3b) dargestellt. Die bindenden Zustände sind vollständig gefüllt. Die antibindenden t_{2g} -

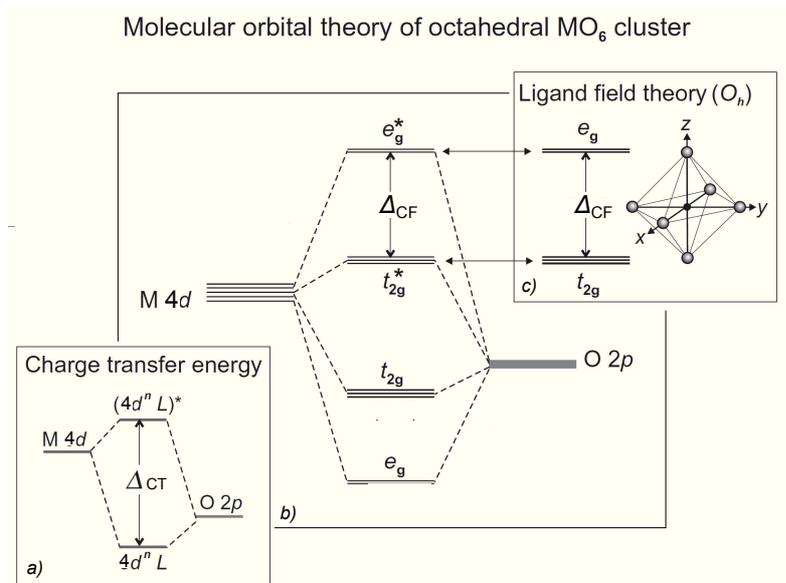


Abbildung 3.3: Skizzen zur Erläuterung der Molekülorbitaltheorie. a) Die Ladungstransferenergie ist als die mittlere Energie definiert, die zum Anregen eines Elektrons vom bindenden in den antibindenden Zustand benötigt wird. b) Die Bindung zwischen dem Sauerstoffion und dem Metallion hat ihre Ursache in dem Überlapp der Metall- und der Sauerstofforbitale; sie mischen sich zu bindenden Orbitalen mit Sauerstoffcharakter und antibindenden Orbitalen (*) mit mehr metallischem Charakter. c) Die korrespondierenden e_g - und t_{2g} -Zustände der Ligandenfeldtheorie [42].

Zustände werden von den vier Elektronen besetzt und die antibindenden e_g -Zustände sind unbesetzt.

Die Schwerpunkte der bindenden und der antibindenden Zustände sind energetisch um Δ_{CT} gegeneinander verschoben (siehe Abb.3.3 a)). Regt man ein Elektron aus dem bindenden Zustand in den antibindenden Zustand an, so geht das Elektron von einem Zustand mit Sauerstoffcharakter in einen Zustand mit metallischem Charakter über. Die dazu benötigte Energie Δ_{CT} wird daher Ladungstransferenergie genannt.

Bei den Rechnungen der Ru- $M_{2,3}$ -Kante wird also neben dem Übergang $3p^6 4d^4 \rightarrow 3p^5 4d^5$ auch der Übergang $3p^6 4d^5 L \rightarrow 3p^5 4d^6 L$ in die Rechnungen mit einbezogen. L ist hierbei ein Loch mit Sauerstoffcharakter. Der Ladungstransfereffekt führt zu Mischtermen aus den Grundzuständen $3p^6 4d^4$ und $3p^6 4d^5 L$ und zu Mischtermen aus

den Endzuständen $3p^5 4d^5$ und $3p^5 4d^6 \underline{L}$.

Durch die in Unterabschnitt 5.2 vorgestellten Rechnungen der Ru- $M_{2,3}$ -Kante kann auch die Größe der Ladungstransferenergie bestimmt werden. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung zu den Werten in der Literatur.

3.2 Bandferromagnetismus

Da $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ für $0 \leq x \leq 1$ metallisch ist, liegt es nahe, den Magnetismus in diesem Material unter dem Blickwinkel eines Bandferromagneten zu betrachten.

Das magnetische Moment von SrRuO_3 beträgt, wie bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt, $1,65\mu_B/\text{Ru}$. Durch ein rein ionisches Modell kann dieses nicht ganzzahlige magnetische Moment nicht erklärt werden. Eine Erklärung dafür liefert das Stoner-Modell für Bandferromagnete.

Ist die Austauschwechselwirkung groß und die Zustandsdichte bei der Fermienergie hoch, so kann eine Aufspaltung des Leitungsbandes in zwei Energiebänder für die beiden Spinrichtungen „spin-up“ und „spin-down“ energetisch günstiger sein [43]:

Dem Aufspalten des Leitungsbandes folgt eine Umverteilung der „spin-down“-Elektronen in die „spin-up“-Zustände. Dies führt zu einer Erhöhung der kinetischen Energie der umverteilten Elektronen (siehe dazu Abbildung 3.4) [44]. Da aber aufgrund

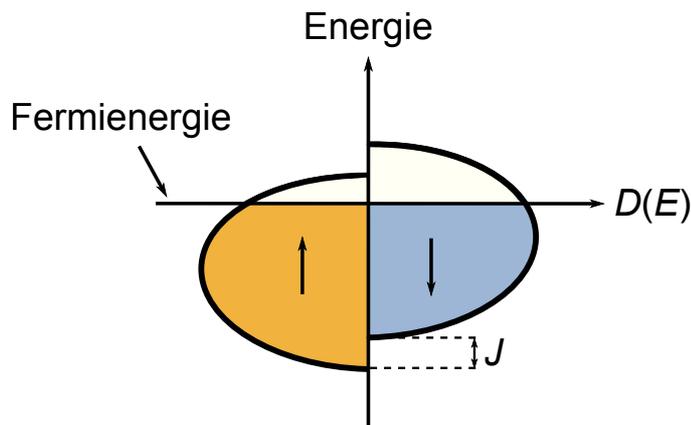


Abbildung 3.4: Die Energie der Zustände ist gegen die Zustandsdichte $D(E_F)$ aufgetragen. Das Leitungsband ist in zwei Teilbänder aufgespalten. Die Umverteilung der Spins führt zu Ferromagnetismus in dem Material.

des Pauliprinzips die Coulombenergie von Elektronen mit parallelem Spin geringer ist als von Elektronen mit antiparallelem Spin, ist die Systemenergie insgesamt verringert.

Ferromagnetismus tritt in diesem Modell auf, wenn das sogenannte Stonerkriterium $JD(E_F) > 1$ erfüllt ist [21]. Hierbei ist J die Austauschwechselwirkung und $D(E_F)$ die Zustandsdichte an der Fermikante.

In diesem Bild ist das Verschwinden des Ferromagnetismus von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ für $x > 0,6$, wie in Abschnitt 2.1, beschrieben zu verstehen: Der Ru-O-Ru Winkel in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ nimmt mit wachsendem Kalziumgehalt x ab, was zu einer Verkippung der Oktaeder führt. Dies resultiert in einer stärkeren Überlappung der Ru-4d- t_{2g} und der O-2p-Zustände. Dadurch wird das Band an der Fermikante breiter und somit die Zustandsdichte an der Fermikante kleiner, so dass das Stonerkriterium ab einem gewissen Kalziumgehalt nicht mehr erfüllt ist; experimentell tritt dies bei $x > 0,6$ ein [8].

Die Stonertheorie liefert also eine qualitative Beschreibung des verringerten magnetischen Moments bei Bandferromagneten. Allerdings kann zum Beispiel das Curie-Weiss-Verhalten von CaRuO_3 mit diesem Modell nicht erklärt werden. Um dies beschreiben zu können, muss die Fluktuation der Spindichte berücksichtigt werden. Da in dieser Arbeit das Curie-Weiss-Verhalten von CaRuO_3 nicht untersucht wird, wird auf die Spin-Fluktuationstheorie nicht weiter eingegangen.

4 Experimentelle Methoden

In Abschnitt 2.3 wurde ein Überblick über den bisherigen Stand struktureller und magnetischer Untersuchungen verspannter Schichten gegeben. In dieser Arbeit sollen nun weiterführende Untersuchungen der magnetischen und elektronischen Eigenschaften verspannter $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ -Filme durchgeführt werden.

Dafür geeignete Methoden sind die Röntgenabsorptionsspektroskopie im Nahkantenbereich (NEXAFS) und Messungen des magnetischen Zirkulardichroismus (SXMCD). Beide Methoden werden in dieser Arbeit verwendet und sollen daher in Abschnitt 4.1 bzw. 4.2 kurz vorgestellt werden. Dieser Überblick beinhaltet auch die Zusammenhänge, die es in Abschnitt 5.2.1 ermöglichen werden, aus den Absorptions- und den SXMCD-Spektren die Spin- und Bahnmomente sowie den Anisotropieterm der Spindichte zu berechnen.

Als Röntgenquelle eignen sich bei diesen Messmethoden insbesondere Synchrotronstrahlungsquellen. Daher wurden die Messungen an der IFP-eigenen Weichröntgen-Analytik-Anlage WERA an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA (Ångströmquelle Karlsruhe) durchgeführt. Die Anlage sowie Details zu den Messungen werden in Abschnitt 4.3 bzw. Abschnitt 4.4 vorgestellt. Einzelne Aspekte der Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ -Filme werden in Abschnitt 4.5 kurz beleuchtet.

4.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Anhand der Absorptionmessungen und berechneten Multiplettspektren werden in Unterabschnitt 5.2.1 bzw. Unterabschnitt 5.3.1 die Valenz des Ruthenions in $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ ermittelt sowie die Größe des Kristallfelds und die Größe der Austauschwechselwirkung abgeschätzt. Außerdem werden die Spektren benötigt, um in Unterabschnitt 5.2.2 und 5.3.2 die für den Magnetismus verantwortlichen Zustände zu bestimmen. In dieser Arbeit wird NEXAFS genutzt, um den Effekt der Verspannung auf die elektronische Struktur zu identifizieren und um durch den Vergleich der Spektren mit den bereits in Abschnitt 2.1 vorgestellten Ergebnissen von Okamoto et al. den Effekt der Verspannung auf die elektronischen Eigenschaften mit dem des chemischen Drucks vergleichen zu können (siehe Unterabschnitt 5.2.1).

4.1.1 EXAFS und NEXAFS

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie werden Elektronen durch Absorption von Röntgenstrahlung in die Zustände oberhalb der Fermienergie angeregt, und der Absorptionskoeffizient in Abhängigkeit von der Photonenenergie bestimmt [45]. Dabei werden zwei Bereiche des Spektrums unterschieden: Im NEXAFS-Bereich (NEXAFS: „Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure“), direkt oberhalb der Absorptionsschwelle, erhält man elementspezifische Informationen über die unbesetzte Zustandsdichte und über die Valenz des absorbierenden Atoms. Der Bereich weist stark ausgeprägte Strukturen im Absorptionsspektrum auf, während in dem energetisch höher liegenden EXAFS-Bereich (EXAFS: „Extended X-Ray Absorption Fine Structure“) oszillierende Strukturen geringerer Amplitude auftreten.

Die Unterschiede in den oben beschriebenen Bereichen haben ihre Ursache in Folgendem: Überschreitet die Energie des einfallenden Photons die Energie eines Rumpfniveaus, so kann es absorbiert werden und ein Photoelektron erzeugen. Für kleine Wellenlängen dominiert die Vorwärtsstreuung des Elektrons, so dass ein einzelner Rückstreuvorgang pro Photoelektron angenommen werden kann (siehe Abbildung 4.1, Darstellung nach [46]). Die einlaufende und die rückgestreute Welle des Photoelektrons interferieren, so dass die überlagerte Welle Informationen über Richtung und Abstand der Streuzentren enthält. Für große Wellenlängen dominiert hingegen Vielfachstreuung an den Atomen der Umgebung (siehe Abbildung 4.1). Dies führt zu einer Modifikation der Wellenfunktion des Photoelektrons, wodurch der Nahkantenbereich Informationen über die Bandstruktur enthält. Der EXAFS-Bereich liefert strukturelle Informationen, die Koordinationszahl des Atoms und über die Abstände zu den Nachbaratomen. Der Übergang zwischen den beiden Bereichen ist fließend und liegt üblicherweise zwischen 30 eV - 50 eV oberhalb der Absorptionskante.

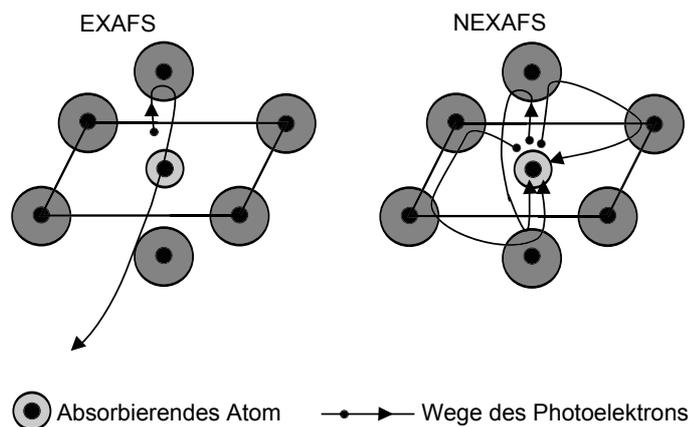


Abbildung 4.1: Vielfachstreuung (NEXAFS) und Einfachstreuung (EXAFS) von Photoelektronen, Darstellung nach [46].

4.1.2 Nachweismethoden

Wie im vorhergehenden Unterabschnitt bereits erwähnt, werden bei der Röntgenabsorption durch die Bestrahlung der Proben Elektronen aus den Rumpfniveaus in die unbesetzten Zustände oberhalb der Fermikante angeregt (siehe Abb. 4.2a).

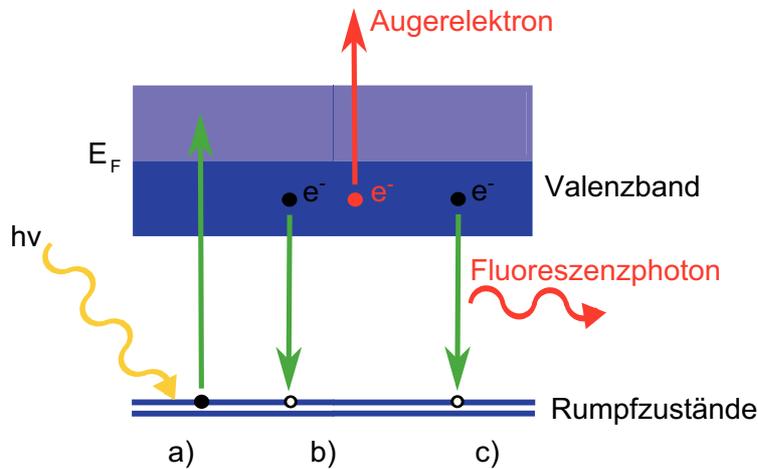


Abbildung 4.2: Anregungsprozess und Zerfallskanäle bei NEXAFS. a) Anregung eines Elektrons aus dem Rumpfniveau in die unbesetzten Zustände. b) Ein Elektron aus dem Valenzband geht in das Loch im Rumpfniveau über. Die frei werdende Energie geht auf ein Elektron über, welches die Probe als Augerelektron verlässt. c) Die frei werdende Energie wird als Fluoreszenzphoton abgestrahlt.

Die Übergangswahrscheinlichkeit W_{fi} von einem Anfangszustand i in einen Endzustand f kann dabei durch Fermis Goldene Regel berechnet werden [47]:

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H_d | i \rangle|^2 \cdot \delta(E_i - E_f - \hbar\omega)$$

Der Übergang wird dabei durch eine zeitabhängige harmonische Störung beschrieben. Aus dieser Formel ergeben sich die für den Anregungsprozess geltenden Dipolauswahlregeln.

Nach diesem Anregungsprozess geht ein Elektron aus dem Valenzband in das entstandene Rumpfloch über. Die dabei frei werdende Energie resultiert entweder in der Emission eines Fluoreszenzphotons (Abb. 4.2 c) oder wird auf ein anderes Elektron übertragen, welches das Valenzband als Augerelektron verlässt (Abb. 4.2 b). Die Augerelektronen lösen auf ihrem Weg zur Probenoberfläche eine Kaskade von Sekundärelektronen aus (siehe dazu Abbildung 4.3 a)). Sowohl die Anzahl der emittierten Fluoreszenzphotonen als auch die Anzahl der emittierten Elektronen sind somit ein Maß für den Absorptionsquerschnitt.

Die Bestimmung des Absorptionsquerschnitts mit Hilfe von Messungen der Fluoreszenzphotonen wird als „fluorescence yield (FY)“ bezeichnet und weist eine Informationstiefe von mehreren 100 Å auf [48]. Die Bestimmung mit Hilfe von Messungen

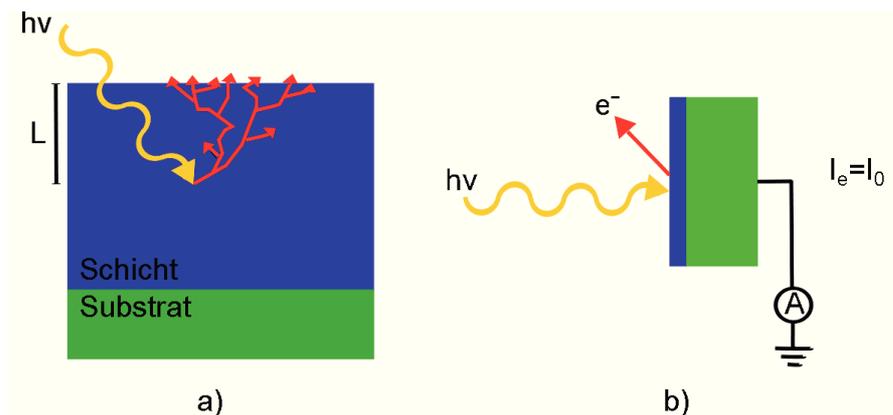


Abbildung 4.3: a) Das einfallende Photon löst eine Kaskade an Elektronen aus. b) Messung des Nachladestroms (Darstellung nach [47]).

der Elektronenkaskade wird als „total electron yield (TEY)“ bezeichnet. Die Informationstiefe beträgt typischerweise 50 \AA [48]. In dieser Arbeit wird als Detektionsmethode der TEY verwendet, da der Wirkungsquerschnitt für Fluoreszenzmessungen an der Ru- $M_{2,3}$ -Kante zu gering ist. Hierbei wurde der Nachladestrom der Probe gemessen, wie in Abbildung 4.3 (Darstellung nach [47]) dargestellt. Die TEY-Methode eignet sich ebenso für die O- K -Kante, da hier im Gegensatz zum FY keine Beiträge des Substrats mitgemessen werden.

Das während des Anregungsprozesses entstehende Loch in den Rumpfständen besitzt eine Lebensdauer im Bereich von 1 fs. Aufgrund der Unschärferelation resultiert dies in einer lorentzartigen Lebensdauererweiterung $\Delta E = \hbar/\tau$ der Spektren; eine Lebensdauer von 1 fs entspricht einer Verbreiterung von 0,66 eV. Die Verbreiterung der Peakstrukturen hängt somit direkt von der Wahrscheinlichkeit des Zerfallskanals ab.

In dieser Arbeit werden Messungen der Ru- $M_{2,3}$ -Kante und der O- K -Kante durchgeführt. Diese Kanten entsprechen dem Übergang aus den Ru- $3p$ - in die Ru- $4d$ -Zustände und dem Übergang aus den O- $1s$ - in die O- $2p$ -Zustände. Die Ergebnisse der Absorptionmessungen werden in Abschnitt 5.2.1 und 5.3 vorgestellt. Die oben erwähnte Lebensdauererweiterung ist für die O- K -Kante gering und beträgt ungefähr 0,2 eV, während die Ru- $M_{2,3}$ -Kante eine stärkere Verbreiterung von 2,4 eV [49] aufweist.

4.2 Magnetischer Zirkulardichroismus

Mit Hilfe des magnetischen Zirkulardichroismus werden in dieser Arbeit die magnetischen Momente am Ruthen- und am Sauerstoffion untersucht. In den Unterabschnitten 5.2.2 und 5.3.2 können durch den Vergleich der SXMCD- mit den NEXAFS-Spektren die für den Magnetismus verantwortlichen Zustände in epitaktisch verspannten $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ -Schichten bestimmt werden. Durch Anwendung der weiter unten

beschriebenen Summenregeln werden in Unterabschnitt 5.2.3 und Unterabschnitt 5.3.1 die Spinnmomente, die Anisotropie der Spindichte und die Bahnmomente berechnet. Ein anschließender Vergleich (siehe Unterabschnitt 5.2.3 und Unterabschnitt 5.3.2) der Werte mit den Ergebnissen der Untersuchungen mit chemischem Druck liefert neue Erkenntnisse über die unterschiedliche Wirkung der „Drucksorten“.

4.2.1 Zweistufenmodell nach Stöhr

Die im vorhergehenden Unterabschnitt vorgestellte Röntgenabsorption liefert Informationen über die unbesetzte Zustandsdichte, so dass man aus den integrierten und über die Richtungen gemittelte Intensitäten I der Absorptionsspektren die Anzahl der Löcher N_h : $\langle I \rangle \propto N_h$ [42] erhält. Führt man die Messungen spinabhängig durch, so entspricht die Differenz der Intensitäten, das SXMCD-Signal, der Differenz der „spin-up“- und der „spin-down“-Löcher und somit dem magnetischen Moment.

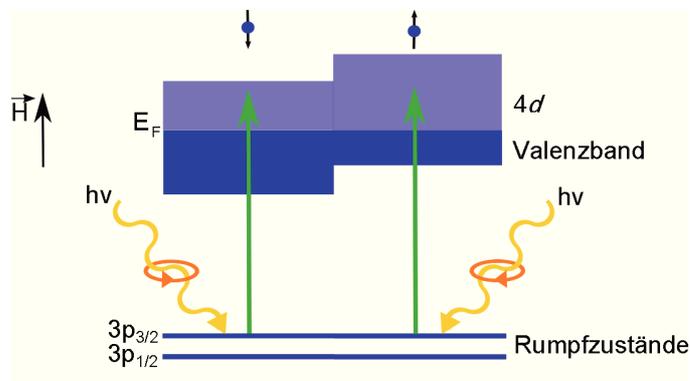


Abbildung 4.4: Darstellung zur Erklärung des magnetischen Zirkulardichroismus.

Wie es zu einem SXMCD-Signal kommt, kann mit Hilfe eines „Zweistufenmodells“ nach Stöhr [42] veranschaulicht werden:

Im ersten Schritt wird ein Elektron aus den $3p$ -Zuständen mit Hilfe von zirkular polarisiertem Röntgenlicht angeregt. Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung kann mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit der Photonspin auf das Elektron übertragen werden, so dass die angeregten Elektronen spinpolarisiert sind, und zwar entgegengesetzt für Photonen mit Spin $+\hbar$ und $-\hbar$. Aufgrund der entgegengesetzten Spin-Bahnkopplung $l + s$ bzw. $l - s$ für $3p_{3/2}$ bzw. $3p_{1/2}$ ist die Spinpolarisation an der M_2 und an der M_3 -Kante entgegengesetzt. Die $3p$ -Zustände dienen somit als spinpolarisierte Elektronenquelle.

Im zweiten Schritt dienen die bei vorhandener Magnetisierung aufgespaltenen $4d$ -Zustände mit ihren unterschiedlichen Besetzungen als „Detektor“ für die spinpolarisierten angeregten Elektronen. Die Anregungswahrscheinlichkeit unterscheidet sich für links- und rechtszirkular polarisiertes Licht, so dass aus der Differenz der Spektren das magnetische Moment berechnet werden kann. Bei dieser Methode ist die

Verwendung von links- und rechtszirkularpolarisierten Röntgenstrahlen äquivalent zum Umschalten des äußeren starken magnetischen Felds bei konstanter Polarisation.

4.2.2 Summenregeln

Wie bereits erwähnt, werden zur Bestimmung des effektiven Moments m_{eff}^φ , des Spinnmoments m_{spin} , des Anisotropieterms m_T^φ und des Bahnmoments m_{orb}^φ die von Thole und Carra [50][51][52][38] entwickelten Summenregeln auf die in dieser Arbeit durchgeführten Absorptions- und SXMCD-Messungen an der Ru- $M_{2,3}$ - und der O- K -Kante angewendet (siehe Unterabschnitt 5.2.3 und 5.3.2). Diese Regeln verbinden die Intensitäten der Absorptions- und der SXMCD-Spektren mit den magnetischen Momenten der Atome:

$$m_{\text{Bahn}}^\varphi = -\frac{4}{3} \frac{(A+B)\varphi}{I_{M_2} + I_{M_3}} * n_h \quad (4.1)$$

$$m_{\text{eff}}^\varphi = m_{\text{spin}} + 7m_T^\varphi = -\frac{(2A-4B)\varphi}{I_{M_2} + I_{M_3}} * n_h, \quad (4.2)$$

dabei sind A und B jeweils das integrierte SXMCD-Signal an der Ru- M_3 - bzw der Ru- M_2 -Kante und $I_{M_2} + I_{M_3}$ das integrierte Absorptionssignal unter dem Absorptionsspektrum (siehe dazu Abbildung 7.1 im Anhang). n_h ist die Lochzahl.

Anisotropie-term und Spinnmoment

Der Anisotropie-term m_T^φ beschreibt die Anisotropie der Spindichte im atomaren Volumen, wobei gilt [42]:

$$m_T^\varphi = -\langle T^\varphi \rangle \mu_B / \hbar. \quad (4.3)$$

Hier ist T^φ der inneratomare Dipoloperator, der die Ladung mit der Spinkomponente von T koppelt. Ist - wie in $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ - die Spin-Bahn-Kopplung kleiner als die Kristallfeldeffekte, so folgt die Spindichte der atomaren Ladungsdichte. m_T^φ ist dann hauptsächlich durch die Anisotropie der Ladung bestimmt, die ihre Ursache in unterschiedlichen Bindungslängen, also in der Verzerrung des Sauerstoffoktaeders hat[42]. In diesem Fall kann der Anisotropie-term durch Messungen in drei unterschiedlichen Raumrichtungen x, y, z vom isotrope Spinnmoment m_{spin} separiert und beide Werte bestimmt werden, denn [42]:

$$m_T^x + m_T^y + m_T^z = 0. \quad (4.4)$$

Die Gleichungen 4.1 und 4.2 sind nur bei magnetischer Sättigung der Probe entlang der Ausbreitungsrichtung der Röntgenstrahlung gültig. Ob dies der Fall ist, wird in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe von Hysteresemessungen mit einem SQUID-Magnetometer überprüft. Eine Hysterese ist exemplarisch in Abbildung 5.9 auf Seite 57

dargestellt. Im Vorgriff kann also bereits hier festgestellt werden, dass die Voraussetzung zur Verwendung der Summenregeln erfüllt ist.

Die SXMCD-Messungen bieten also die Möglichkeit, die richtungsabhängige Verteilung der Spindichte im atomaren Volumen zu messen, während konventionelle Magnetometriemessungen sowie die in dieser Arbeit durchgeführten SQUID-Messungen lediglich das isotrope Spinnmoment m_{spin} liefern, unter der Voraussetzung, dass das Bahnmoment sehr klein ist.

Unter der Annahme, dass die Momente in der Filmebene in allen Richtungen gleich sind (tetragonale Symmetrie), ergibt sich aus Gleichung (4.4) [38] [53]:

$$m_T^\perp + 2m_T^\parallel = 0.$$

Somit reduzieren sich die notwendigen Messungen auf eine Messung senkrecht zur Filmebene ($\varphi = 0^\circ$) und eine Messung unter nahezu streifendem Einfall, die die Komponenten in der Filmebene enthält (in dieser Arbeit üblicherweise $\varphi = 65^\circ$), siehe dazu auch Abbildung 4.5. Die benötigten Werte für die Momente in der Filmebene

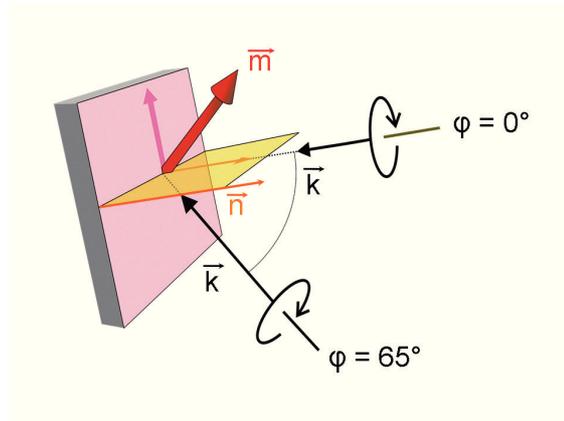


Abbildung 4.5: Die Proben wurden bei senkrechtem Photoneneinfall ($\varphi = 0^\circ$) und einem Photoneneinfall von ca. $\varphi = 65^\circ$ gemessen, um richtungsabhängige Informationen der magnetischen Momente zu erhalten [54].

erhält man durch Extrapolation der Messungen bei streifendem Einfall ($\varphi = 90^\circ$).

Die Komponente des Anisotropieterms in der Filmebene m_T^\parallel wird aus den Messungen senkrecht zur Filmebene und unter streifendem Einfall mit

$$m_T^\varphi = m_T^\perp \cos^2 \varphi + m_T^\parallel \sin^2 \varphi \quad (4.5)$$

bestimmt.

Die Messungen des Anisotropieterms und des Spinnmoments werden in Unterabschnitt 5.2.3 vorgestellt und diskutiert.

Bahnmoment

Auch die Komponente des Bahnmoments parallel zur Filmebene $m_{\text{Bahn}}^{\parallel}$ wird durch Messungen unter senkrechtem und nahezu streifendem Photoneneinfall bestimmt. Analog zu Gleichung 4.5 gilt:

$$m_{\text{Bahn}}^{\varphi} = m_{\text{Bahn}}^{\perp} \cos^2 \varphi + m_{\text{Bahn}}^{\parallel} \sin^2 \varphi.$$

Für die in dieser Arbeit untersuchten $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ -Filme mit der d^4 -Konfiguration des Ru^{4+} -Ions erwartet man in einem kubischen Kristallfeld (bzw. auch in einem Kristallfeld niedrigerer Symmetrie) zunächst ein gequenchtetes Bahnmoment [55]. Die Spin-Bahn-Kopplung kann aber einen Teil des gequenchteten Bahnmoments „wiederherstellen“. Dieses Bahnmoment wird in der Literatur in einer Größenordnung von 5% – 10% des Spinmoments erwartet [42]. Die Ergebnisse dazu werden in Unterabschnitt 5.2.3 vorgestellt. Die Bahnmomente weisen einen geringeren Wert als den in der Literatur erwarteten auf.

Summenregel O-K-Kante

Durch den Transfer eines Elektrons vom Sauerstoff- zum Ruthenion wird an der Sauerstoffkante ebenfalls ein Bahnmoment gemessen. Für das Bahnmoment an der K-Kante von Sauerstoff gilt [56][38]:

$$m_{\text{orb}}^{\text{O}} = -\frac{2}{3} \frac{\Delta I_K}{I_K} * n_{\text{h}}^{\text{O}},$$

wobei n_{h}^{O} die Anzahl der O-2p-Löcher ist. Die berechneten Bahnmomente am Sauerstoffion werden in Unterabschnitt 5.3.2 vorgestellt.

4.3 Strahlrohr WERA

Aufbau

Wie bereits in der Einleitung dieses Kapitels erwähnt, wurden die SXMCD-, NEXAFS-, PES- und μ -NEXAFS-Messungen in dieser Arbeit an der Weichröntgen-Analytik-Anlage (WERA) des Instituts für Festkörperphysik an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA durchgeführt.

Als Strahlungsquelle dient dieser Anlage ein Dipolmagnet, welcher eine Quelle für zirkular und linear polarisiertes Licht ist. Von der erzeugten Röntgenstrahlung wird an der WERA der Weichröntgenbereich mit einer Photonenenergie von ca. 100 eV bis 1400 eV verwendet [57]. Der am Synchrotron installierte Dipolmagnet ist in Kombination mit dem in der Anlage verwendeten Monochromator eine geeignete durchstimmbare Photonenquelle, um hochaufgelöste Elektronenspektroskopie durchzuführen. Aufgrund der großen Absorptionswahrscheinlichkeit von weicher Röntgenstrahlung in Luft und fehlender geeigneter Fenstermaterialien für den Weichröntgenbereich muss die Anlage im Ultrahochvakuum betrieben werden.

Die vom Dipolmagneten abgestrahlte Strahlung wird auf den Eintrittsspalt des Monochromators fokussiert und dann mittels eines Gitters und des Austrittsspalts monochromatisiert. Anschließend kann die monochromatisierte Strahlung mit Hilfe von Refokussierspiegeln wahlweise in eine der drei verfügbaren Messkammern fokussiert werden. Eine dieser Messkammern beinhaltet ein Photoemissionsmikroskop. In den anderen beiden Kammern besteht die Möglichkeit, Photoemissionsspektroskopie (PES), Nahkantenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) und Messungen des magnetischen Weichröntgenzirkulardichroismus (SXMCD) durchzuführen. Teile des WERA-Strahlrohrs sind auf dem Foto in Abbildung 4.6a) gezeigt und eine Skizze des gesamten Aufbaus in Abbildung 4.6b) dargestellt.

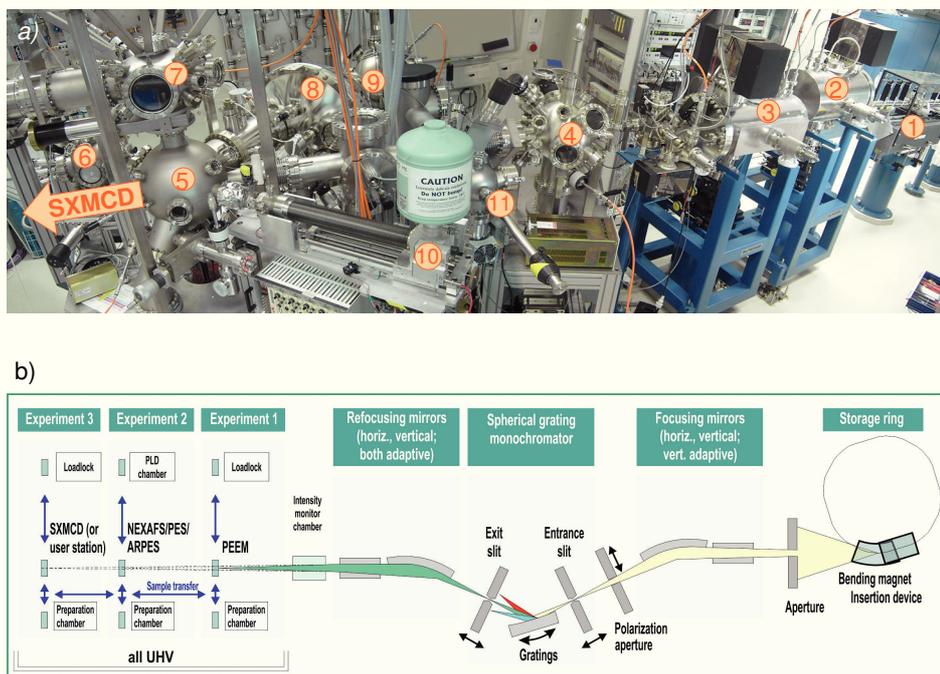


Abbildung 4.6: Aufbau: Strahlrohr WERA. a) Foto: 1: Austrittsspalt Monochromator, 2: vertikal fokussierender Spiegel, 3: horizontal fokussierender Spiegel, 4: PEEM-Kammer, 5: PES-/NEXAFS-Kammer, 6: PLD-Kammer zur in situ-Herstellung von dünnen Filmen, 7: Präparationskammer, 8: Halbkugelanalysator, 9: Kammer zur Präparation organischer Proben, 10: Fluoreszenzdetektor, 11: Schleuse. b) Skizze des WERA-Strahlrohrs.

Die SXMCD-Kammer wird durch das Max-Planck-Institut für Metallforschung (seit kurzem Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme) bereitgestellt [58]. An dieser Kammer besteht die Möglichkeit, die Messungen im FY und im TEY oder in Transmission durchzuführen. Die Proben können in einem Kryostaten bis zu ca. 15 K heruntergekühlt werden, siehe Abb. 4.7. Zur Magnetisierung der Proben stand ein supraleitender

Magnet zur Verfügung, der ein homogenes Magnetfeld bis zu 2 T erzeugt (vor kurzem wurde die Kammer auf einen 7 T-Magneten aufgerüstet).

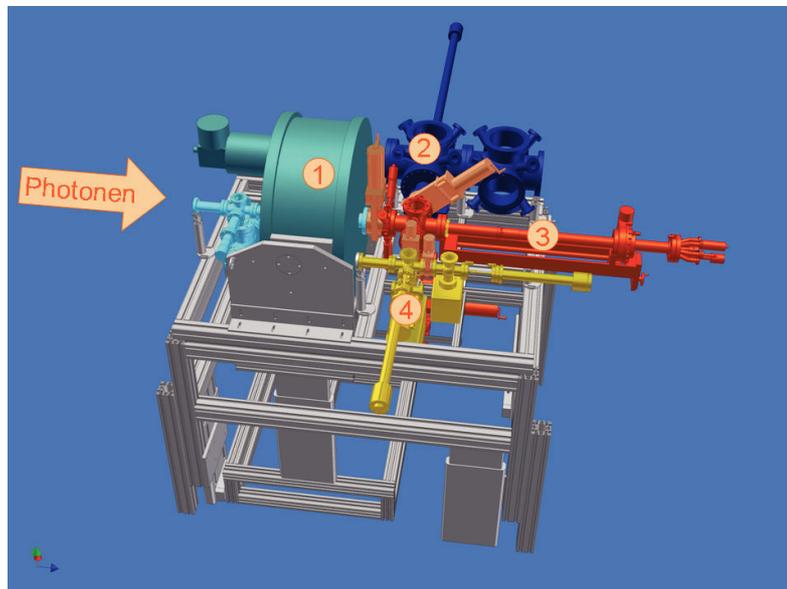


Abbildung 4.7: SXMCD-Kammer, bereitgestellt durch das Max-Planck-Institut für Metallforschung. 1) 2 T-Magnet (vor kurzem auf 7 T aufgerüstet) 2) Präparationskammer 3) Kryostat 4) Probenmagazin [59].

Messmethoden

Die Photoelektronenspektroskopie wird in dieser Arbeit verwendet und in Unterabschnitt 5.1.2 erläutert. Daneben besteht an der WERA die Möglichkeit, winkelaufgelöste Photoemission (ARPES) durchzuführen, die die Bandstruktur elektronisch quasi 2-dimensionaler Systeme abbildet.

Die ebenfalls in dieser Arbeit verwendete Nahkantenabsorptionsspektroskopie und der magnetische Weichröntgenzirkulardichroismus wurden bereits weiter oben in diesem Kapitel eingeführt. Die Möglichkeiten, die das Photoemissionselektronenmikroskop bietet, werden in Unterabschnitt 5.1.2 vorgestellt.

Des Weiteren stehen an der WERA verschiedene Methoden zur Probenpräparation zur Verfügung. Dünne Filme können in situ mit Hilfe der Laserablation hergestellt werden. Ebenfalls steht eine Kammer zur Herstellung organischer Schichten zur Verfügung. Zur Behandlung von Oberflächen besteht die Möglichkeit, die Proben in situ zu sputtern und zu feilen und zudem Einkristalle zu spalten.

4.4 Experimentelle Details

Die dünnen $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ -Filme wurden in einem mit Helium betriebenen Kryostat auf ca. 15 K heruntergekühlt, da sich bei dieser Temperatur alle verwendeten Proben in der ferromagnetischen Phase befinden ($55 \text{ K} \leq T_C \leq 85 \text{ K}$). Zur Messung des SXMCD-Effekts wurde an die Filme ein Magnetfeld von 2 T parallel zur Einfallrichtung der Photonen angelegt. Wie bereits erwähnt, wurden die Messungen im TEY durchgeführt. Um richtungsabhängige Informationen über die magnetischen Momente zu erhalten, wurden Messungen bei senkrechtem Photoneneinfall ($\varphi = 0^\circ$) und einem Photoneneinfallswinkel von ca. $\varphi = 65^\circ$ durchgeführt. Zur Bestimmung der magnetischen Momente wurde pro Einfallswinkel und Probe eine Vielzahl von SXMCD-Messungen durchgeführt, um die aus diesen Spektren erhaltenen magnetischen Momente mitteln zu können. Damit wurde eine möglichst genaue Bestimmung dieser Momente erreicht. Die Energieauflösung bei den Ruthenspektren betrug üblicherweise 300 meV und bei den Sauerstoffspektren 400 meV.

Herausforderung Untergrund

Das Absorptionsspektrum an der Ru- $M_{2,3}$ -Kante ist von einem sehr großen Untergrundsignal dominiert, welches vor allem durch die energetisch tiefer liegenden Absorptionskanten der in den Filmen vorhandenen Elemente Kalzium, Ruthen ($M_{4,5}$ -Kante) und Strontium zustande kommt. Vergleicht man die Absorptionsquerschnitte des Untergrunds mit dem der Ru- $M_{2,3}$ -Kante bei 500 eV, so findet man, dass das Signal der Ru- $M_{2,3}$ -Kante nur etwa 10% des Untergrundsignals beträgt. Zudem variiert der Untergrund in dem Energiebereich der Ru- $M_{2,3}$ -Kante in der gleichen Größenordnung wie das Ru- $M_{2,3}$ -Signal. Das SXMCD-Signal macht wiederum nur ca. 3% des Absorptionssignal der $M_{2,3}$ -Kante aus. Eine Bestimmung des Anisotropieterms der Spindichte erfordert zudem eine Bestimmung der Momente bis auf die zweite Nachkommastelle. Insgesamt muss der Untergrund der Ru $M_{2,3}$ -Kante für ein Spektrenpaar besser als 10^{-4} übereinstimmen, um verspannungsabhängige Effekte im Anisotropieermitteln zu können. Diese Umstände haben eine lange Optimierung der Messmethode und die Entwicklung einer speziellen Auswertemethode erforderlich gemacht. (Einige weitere Details zu den Messungen sowie die Auswertung der Spektren sind im Anhang beschrieben.) In dieser Arbeit ist es dennoch gelungen, solche kleinen Effekte im Anisotropieermitteln tatsächlich zu messen. Zusätzlich ermöglicht die Tatsache, dass man mit dem SXMCD-Signal nur einen Teil der Zustände erfasst, eine höhere Sensitivität in den Messungen zu erreichen. So war es möglich, Energieverschiebungen des O-SXMCD-Signals in der Größenordnung von 10 meV aufzulösen. Diese beiden Bedingungen erlauben die Schlussfolgerungen dieser Arbeit.

Tabelle 4.1: Eigenschaften der verwendeten Targets [60] [61].

Substrat	Stöchiometrie	Gitterparameter	T_C
Target Charge 1 (C1)	$\text{Sr}_{0,66}\text{Ca}_{0,34}\text{RuO}_3$	a=5,529 Å b=5,529 Å c=7,817 Å	83 K
Target Charge 2 (C2)	$\text{Sr}_{0,69}\text{Ca}_{0,31}\text{RuO}_3$	a=5,535 Å b=5,523 Å c=7,81 Å	88,9 K

4.5 Aspekte der Probenherstellung

Bei der Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden von M. Wissinger (IFP) mit der Laserablation $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ -Filme auf GdScO_3 -, DyScO_3 -, SrTiO_3 -, $(\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7})(\text{Al}_{0,65}\text{Ta}_{0,35})\text{O}_3$ - und NdGaO_3 -Substraten synthetisiert. Dabei wurden nominell stöchiometrische Targets verwendet, die mit Hilfe eines Sinterprozesses hergestellt wurden. Details zur Probenherstellung sind in [36] beschrieben.

In Tabelle 4.1 sind die Gitterparameter und die genaue Zusammensetzung der beiden Targets aufgelistet. Dazu wurden von M. Wissinger Pulverdiffraktionsmessungen und anschließend von M. Merz Rietveldverfeinerungen durchgeführt. Die Proben des Targets mit der Bezeichnung „Target Charge 1“ werden mit dem Kürzel C1 gekennzeichnet und die Proben des Targets mit der Bezeichnung „Target Charge 2“ mit dem Kürzel C2. Die Targets weisen eine leicht unterschiedliche Zusammensetzung auf, $\text{Sr}_{0,66}\text{Ca}_{0,34}\text{RuO}_3$ (C1) und $\text{Sr}_{0,69}\text{Ca}_{0,31}\text{RuO}_3$ (C2). Aufgrund des höheren chemischen Drucks weist das Target C1 eine niedrigere Curietemperatur als das Target C2 auf. Dies ist konsistent mit den Literaturwerten (vergl. Abschnitt 2.1). Dieser Effekt ist auch bei der Curietemperatur der Filme in Tabelle 5.1 auf Seite 60 zu finden. Die Eigenschaften der verwendeten Substrate sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Tabelle 4.2: Verwendete Substrate (alle Angaben aus [62]).

Substrat	Abkürzung	Orientierung	Struktur	Gitterparam.
GdScO ₃	GSO	(110)	orthorhomb.	a=5,45 Å b=5,75 Å c=7,93 Å
DyScO ₃	DSO	(110)	orthorhomb.	a=5,44 Å b=5,71 Å c=7,89 Å
SrTiO ₃	STO	(100)	kubisch	a=3,91 Å
(La _{0,3} Sr _{0,7})(Al _{0,65} Ta _{0,35})O ₃	LSAT	(100)	kubisch	a=3,87 Å
NyGaO ₃	NGO	(110)	orthorhomb.	a=5,43 Å b=5,50 Å c=7,71 Å

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Probencharakterisierung

Aufgrund der bereits in Unterabschnitt 4.4 beschriebenen Herausforderung, das sehr kleine Messsignal der Ru- $M_{2,3}$ -Kante auf einem großen Untergrundsignal zu bestimmen, wird der Probencharakterisierung in dieser Arbeit besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Besonders wichtig ist es, die Zusammensetzung und die Phasenreinheit der Proben zu überprüfen, da sie für Schwankungen des Untergrunds verantwortlich sein können.

Da verspannungsabhängige Effekte untersucht werden sollen, ist auch das epitaktische Wachstum der Filme eine Voraussetzung für diese Untersuchungen und wird im Folgenden stichprobenartig überprüft. Notwendig zur Analyse der beobachteten Effekte ist es, eine einfach zugängliche Größe zu bestimmen, die ein zuverlässiges Maß für die Verspannung ist, hier der Gitterparameter in Wachstumsrichtung c' .

Ein weiteres Kriterium für die Probenqualität ist die Übereinstimmung des verspannungsabhängigen Verhaltens der Curietemperaturen mit den Ergebnissen in der Literatur, die in Abschnitt 2.3 vorgestellt wurden. Zudem werden mit dem SQUID-Magnetometer die magnetischen Momente der Proben bestimmt, um diese in Unterabschnitt 5.2.3 mit den magnetischen Momenten aus den SXMCD-Messungen zu vergleichen.

5.1.1 Strukturelle Informationen

Epitaxie

Zur Überprüfung der für die Untersuchungen dieser Arbeit wichtigen Verspannung wurden Messungen an einem Vierkreisdiffraktometer *D8 Discover* der Firma Bruker mit einer monochromatisierten $\text{CuK}\alpha$ -Quelle am Institut für Nanotechnologie (KIT) durchgeführt [63].

Sind die Schichten verspannt aufgewachsen, so haben sie in der Filmebene die Gitterparameter des Substrats angenommen. Bei Messungen der Gitterparameter des Filmes und des Substrates in der Filmebene sollte bei epitaktischem Wachstum also eine Übereinstimmung gefunden werden. Ob dies der Fall ist, kann mit Hilfe der Röntgendiffraktion durch Messen von „reciprocal space mappings“ überprüft werden. Bei Letzterem handelt es sich um Messungen in einer Ebene des reziproken Raums.

Eine Übereinstimmung der Gitterparameter des Films in der Filmebene mit den Gitterparametern des Substrats äußert sich in einer Übereinstimmung der Reflexposition (hkl) des Substrats und des Films in h und in k . Aus l erhält man die Gitterparameter in Wachstumsrichtung. Auf diesen Gitterparameter wird in später in diesem Unterabschnitt näher eingegangen.

Zur Überprüfung der Epitaxie wurden an zwei Proben (MW81 und MW127) exemplarisch die (204)- und (024)-Reflexe des Films und des Substrates vermessen. Bei beiden Filmen handelt es sich um $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ -Filme auf LSAT-Substraten. In Abbildung 5.1 ist die Messung des (204)-Reflexes der Probe MW81 gezeigt. Auf der x -Achse sind die

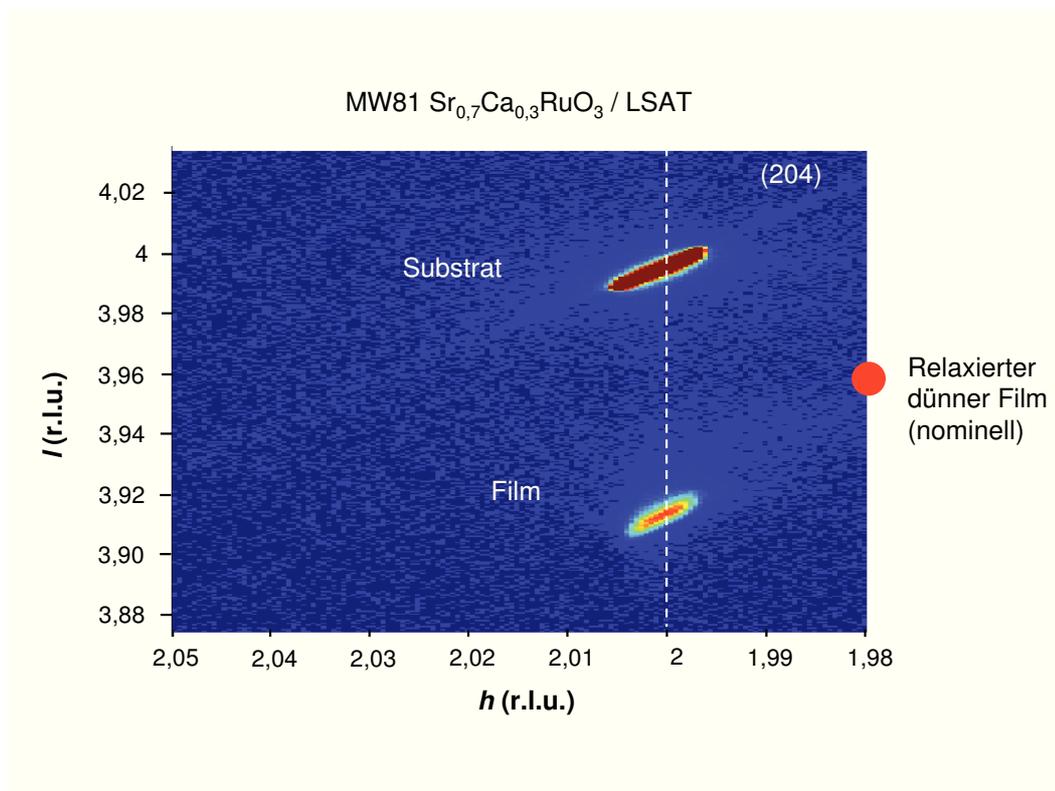


Abbildung 5.1: Exemplarisch: Reciprocal space mapping des (204)-Reflexes der Probe MW81.

h -Werte und auf der y -Achse die l -Werte aufgetragen. Gemessen wurde in reziproken Gittereinheiten des Substrats. Dazu wurde das Substrat als pseudokubisch mit den Gitterparametern $a = b = c = 3,868 \text{ \AA}$ angenommen. Man kann sehr gut erkennen, dass die h -Werte des Substrat- und des Schichtreflexes übereinstimmen. Die Messung des (024)-Reflexes liefert ebenfalls eine Übereinstimmung für den k -Wert. Somit stimmen die Gitterparameter des Films in der Filmebene mit denen des Substrats überein; der Film ist also epitaktisch aufgewachsen. Wo der Reflex eines vollständig relaxierten Filmes positioniert wäre, sieht man an dem roten Punkt in Abbildung 5.1. Auch die Messungen der Probe MW127 zeigen epitaktisches Wachstum. Diese Probe weist ledig-

lich eine minimale Relaxation des Films auf. Insgesamt bestätigen diese Messungen also die epitaktische Verspannung der Filme.

c' -Gitterparameter als Maß der Verspannung

Wie bereits weiter oben erwähnt, ist es für die folgenden Diskussionen notwendig, ein einfach zugängliches Maß für die Verspannung zu besitzen. Da, aufgrund der geringen Zugänglichkeit eines Vierkreisdiffraktometer nicht für jede Probe „reciprocal space mappings“ durchgeführt werden konnte, wird als einfach zugängliches und geeignetes Maß der Gitterparameter in Wachstumsrichtung c' verwendet [61].

Wächst ein Film eines Materials mit Gitterparameter a_F auf ein Substrat eines anderen Materials mit Gitterparameter a_S auf, so kann der Film in der Filmebene die Gitterparameter des Substrats übernehmen. Dieses epitaktische Wachstum tritt insbesondere dann auf, wenn die Dicke des Films und die Gitterfehlpassung

$$\epsilon = \frac{a_S - a_F}{a_F}$$

nicht zu groß sind. Die nominellen Gitterfehlpassungen für $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ und die in dieser Arbeit verwendeten Substrate (GSO, DSO, STO, LSAT, NGO) sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Zusammensetzung $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$

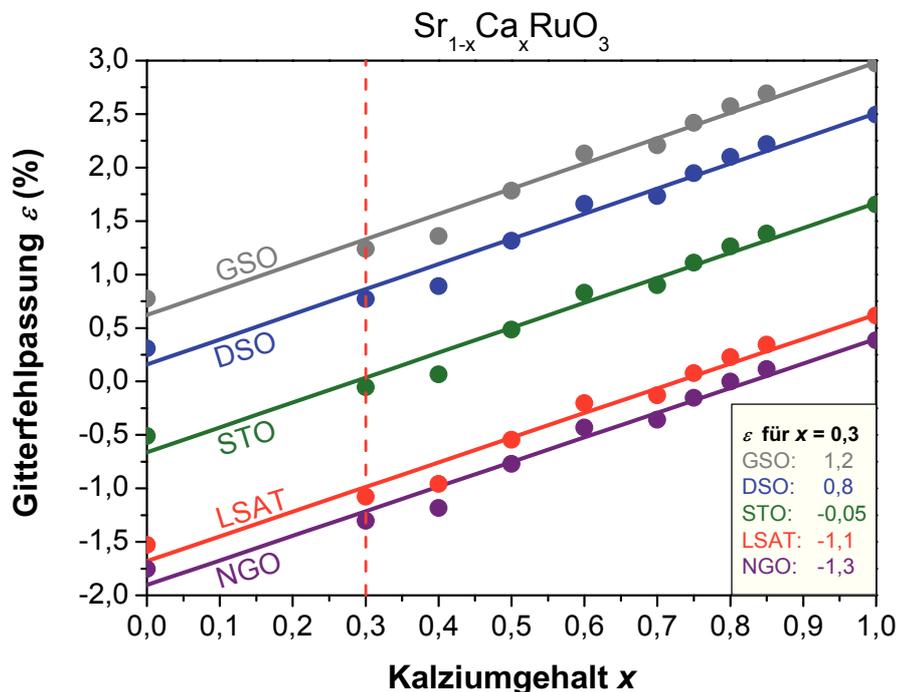


Abbildung 5.2: Nominelle Gitterfehlpassung für die verwendeten Substrate [64].

führt das Wachstum auf GSO und DSO nominell zu einer lateralen Dehnung des Filmes ($\epsilon_{GSO} = 1,2\%$, $\epsilon_{DSO} = 0,8\%$). Auf STO ist der Film nahezu unverzerrt ($\epsilon_{STO} = -0,05\%$, minimale laterale Stauchung des Films). Bei Wachstum des Films auf LSAT und NGO wird der Film in der Filmebene nominell gestaucht ($\epsilon_{LSAT} = -1,1\%$, $\epsilon_{NGO} = -1,3\%$). Aufgrund der auftretenden elastischen Spannungen hat die Verzerrung in der Filmebene auch Auswirkungen auf die Gitterparameter in Wachstumsrichtung. Aus der relativen Längenänderung aufgrund der Verspannung durch das Substrat in x - und y -Richtung (ϵ_x , ϵ_y) ergibt sich für die relative Änderung in Wachstumsrichtung ϵ_z [65]:

$$\epsilon_z = \frac{\nu}{\nu - 1}(\epsilon_x + \epsilon_y), \quad (5.1)$$

wobei ν die Poissonzahl ist, eine Materialkonstante. Für $\nu = 0,5$ ist die Verspannung volumenerhaltend.

Mit Hilfe von Gleichung 5.1 kann das Volumen von $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ auf LSAT- und STO-Substraten aus den Gitterparametern polykristalliner Proben [60] berechnet werden. Durch einen Vergleich dieser Werte mit den gemessenen Werten für das Volumen von Wissinger et al. [36] lässt sich die Poissonzahl für dieses Material zu $\nu \approx 0,33$ abschätzen. Dass das Volumen bei der Verspannung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ nicht erhalten ist, wurde bereits in Referenz [36] mit $\nu \leq 0,5$ prognostiziert.

Abbildung 5.3 veranschaulicht, dass der Gitterparameter c' in Wachstumsrichtung

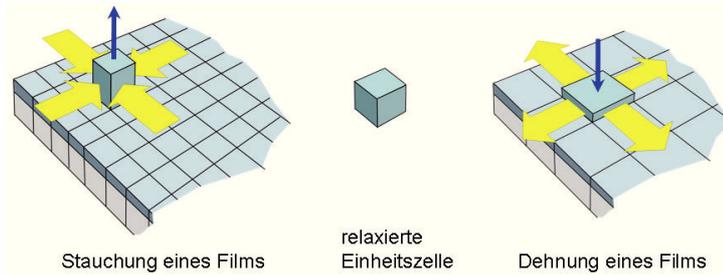


Abbildung 5.3: Skizze einer relaxierten Einheitszelle (Mitte), eines gestauchten Films (links) und eines gedehnten Films (rechts). Der blaue Pfeil symbolisiert die Zunahme der Gitterparameter in Wachstumsrichtung (links) und deren Abnahme (rechts) mit Stauchung bzw. Dehnung des Films in der Filmebene durch epitaktisches Wachstum auf ein Substrat mit anderen Gitterparametern [54].

im Falle einer Dehnung des Filmes abnimmt und im Falle einer Stauchung des Filmes zunimmt. Der c' -Gitterparameter ist also ein geeignetes Maß für die Größe der Verspannung des Films, für welche gilt: $c'_{GSO} < c'_{DSO} < c'_{STO} < c'_{LSAT} < c'_{NGO}$.

Zur Bestimmung der Gitterparameter wurde ein Zweiachsdiffraktometer des Instituts für Festkörperphysik verwendet, welches in Bragg-Brentano-Geometrie mit einer Cu $K\alpha$ -Röhre ausgestattet war [61]. Die durchgeführten $\theta - 2\theta$ -Messungen liefern die Braggreflexe in (00l)-Richtung, aus welchen man mit $\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$ den Netzebe-

nenabstand d_{hkl} erhält. Bei orthorhombischen Systemen gilt für die Beziehung zwischen den Gitterparametern a, b, c und dem Netzebenenabstand der Zusammenhang: $d_{hkl} = [(h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2]^{-\frac{1}{2}}$, wobei (hkl) die Millerschen Indizes der Beugungsebene sind. Im Fall der dünnen Filme bezeichnen die Gitterparameter a und b die Gitterparameter in der Filmebene und $c = c'$ die Gitterparameter in Wachstumsrichtung. Insgesamt ergibt sich für die (00l)-Reflexe:

$$c' = \frac{\lambda \cdot l}{2 \sin \theta}$$

wobei 2θ der Winkel des (00l)-Reflexes ist.

Die Gitterparameter c' sind in Tabelle 5.1 (Seite 60) aufgelistet [61]. Sie weisen für die einzelnen Substrate eine Varianz auf. Trotzdem häufen sich die Gitterparameter für ein Substrat in jeweils einem Wertebereich und die oben erwähnte Reihenfolge $c'_{DSO} < c'_{STO} < c'_{LSAT} < c'_{NGO}$ der c' -Gitterparameter bleibt im Mittel erhalten. Eine Ausnahme von diesem Trend bildet die Probe MW100, die einen wesentlich größeren Gitterparameter als die anderen Filme auf STO besitzt. Diese Probe weist zusätzlich ein abweichendes Verhalten bei der „field cooled“-Messung auf (siehe Unterabschnitt 5.1.3).

Durch das epitaktische Wachstum der Filme auf den verschiedenen Substraten werden also wirklich Verspannungsgrade erzielt, allerdings sind diese Verspannungen in Richtung Stauchung verschoben, so dass die Filme auf DSO einen ähnlichen Gitterparameter wie das unverspannte Material aufweisen und das Wachstum der Filme auf STO, LSAT und NGO eine schrittweise höhere Kompression des Films erzeugt.

Die Schichtdicken wurden von aus den Laueoszillationen der (00l)-Reflexe der dünnen Filme bestimmt und sind ebenfalls in Tabelle 5.1 auf Seite 60 angegeben [61]. Um die beobachteten Effekte auf Schichtdickenabhängigkeit zu überprüfen, wurden Schichten mit Dicken zwischen 30 nm und 130 nm hergestellt [61]. Es wurden keine Hinweis auf systematische Variationen der magnetischen Eigenschaften in diesem Dickenbereich gefunden.

Die Halbwertsbreite der Rockingkurven (Messung bei Veränderung des Einfallswinkels ω bei konstantem Detektorwinkel 2θ) ist ein Maß für die Qualität der dünnen Filme. Die Halbwertsbreiten sind üblicherweise $\leq 0,18^\circ$ [61], was der Halbwertsbreite einer epitaktischen, einkristallinen Schicht mit einer geringen Anzahl an Gitterbaufehlern entspricht. Da man anhand dieser Messungen keine Informationen darüber erhält, ob die Schichten Fremdphasen enthalten, wurden zusätzlich PES-Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse im folgenden Unterabschnitt vorgestellt werden

5.1.2 Zusammensetzung der dünnen Schichten

Fremdphasen

Um Informationen über die Zusammensetzung der Filme zu erhalten, wurde die Photoelektronenspektroskopie angewendet. Dazu werden Elektronen durch Einstrahlung von monochromatischen Photonen aus den Rumpfniveaus in das Kontinuum angeregt (siehe Abbildung 5.4). Mit Hilfe eines Halbkugelanalysators wird die kinetische

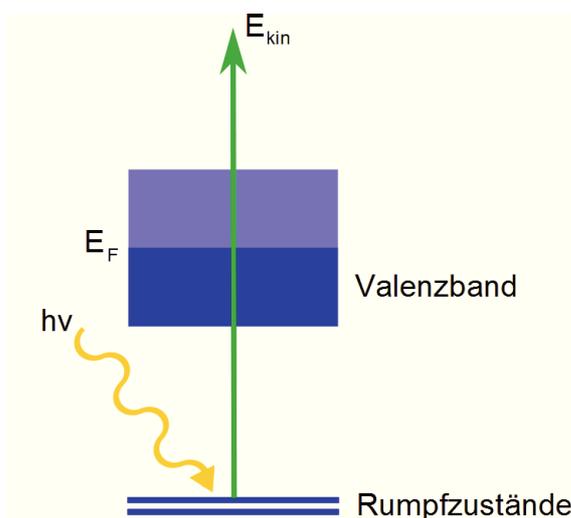


Abbildung 5.4: Anregungsprozess bei der Photoemissionsspektroskopie (PES). Durch ein Photon wird ein Elektron aus den Rumpfniveaus in das Kontinuum angeregt.

Energie der emittierten Elektronen gemessen. Über die Photonenenergie kann somit auf die Bindungsenergie des mittleren Elektrons rückgeschlossen werden.

Das elektrische Feld der halbkugelförmigen Kondensatorplatten des Analysators können nur Elektronen eines Energiebereichs $E_{pass} \pm 4\%$ passieren. Ein System elektrostatischer Linsen vor dem Halbkugelanalysator hat die Aufgabe, die Elektronen auf den Eintrittsspalt des Analysators zu fokussieren und sie auf die Energie E_{pass} abzubremesen bzw. zu beschleunigen. Nach Passieren des Analysators werden die Elektronen von einem positionssensitiven Detektor mit einer Kanalplatte (MCP, multichannelplate) als Bildverstärker detektiert. Bei den Messungen wird die Photonenenergie konstant gehalten und durch Durchfahren der Beschleunigungsspannung die Anzahl der Elektronen für die jeweilige kinetische Energie bestimmt. So erhält man Informationen über die besetzte Zustandsdichte. Durch die Wahl der Anregungsenergie kann man die Informationstiefe festlegen. Solche tiefenabhängigen Messungen werden in Unterabschnitt 5.1.2 vorgestellt.

Die in Abbildung 5.5 gezeigten Messungen wurden mit einer Anregungsenergie von 1100 eV und einer Auflösung von ca. 1 eV aufgenommen. Gemessen wurden $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ -Filme auf den Substraten GSO, STO, LSAT und NGO. Die Intensität

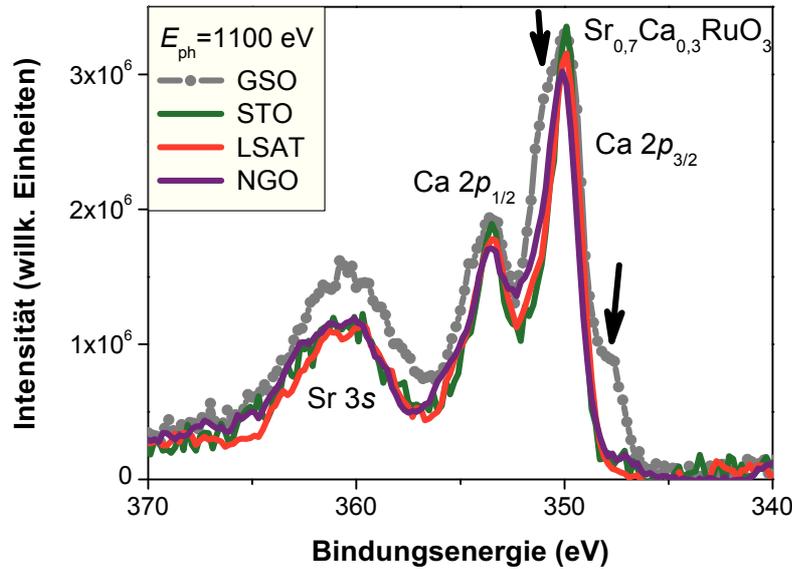


Abbildung 5.5: PES-Messungen der Ca-2*p*-Zustände und der Sr-3*s*-Zustände von vier Proben auf verschiedenen Substraten. Die Proben auf den Substraten STO, LSAT und NGO weisen sehr ähnliche Spektren auf. Das Spektrum der Probe auf GSO weist zusätzliche Schultern (gekennzeichnet durch Pfeile) insbesondere an dem Ca-Doppelpeak auf.

ist gegen die Bindungsenergie aufgetragen. Hier ist die Messung der Ca-2*p*-Zustände und der Sr-3*s*-Zustände gezeigt. Es wurde ein linearer Untergrund abgezogen. Die Form der Spektren der Filme auf LSAT, STO und NGO ist sehr ähnlich. Das Spektrum des Films auf GSO zeigt hingegen deutliche Unterschiede zu den Spektren der anderen Filme. Dieses Spektrum weist zusätzliche Schultern an den Ca-Peaks auf (in Abbildung 5.5 durch Pfeile gekennzeichnet). Dies ist ein Hinweis darauf, dass in diesem Film eine Fremdphase existiert, in der Kalzium z.B. in einer anderen Valenz vorliegt. Abgesehen davon zeigen diese Messungen, dass die Präparation der Filme auf LSAT, STO und NGO erfolgreich war.

In der gesamten Arbeit wird ein Farbcode verwendet, um die Proben ihren Substraten nach unterscheiden zu können. Für die Filme auf DSO wird im Folgenden die Farbe blau, für die Filme auf STO die Farbe grün, für die Filme auf LSAT die Farbe rot und für die Filme auf NGO die Farbe violett verwendet.

Oberflächenstruktur

Einige Proben wurden auch mit Hilfe der Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM) untersucht. Hierbei wird die laterale Intensitätsverteilung der emittierten Elektronen elektronenoptisch vergrößert und verstärkt auf einen Leuchtschirm pro-

jiziert und mit einer CCD-Kamera ausgelesen. Bei diesem Mikroskop besteht zum einen die Möglichkeit, chemischen, magnetischen und topographischen Kontrast abzubilden. Die laterale Auflösung bei dieser Methode ist für Topographie besser als 30 nm. Zum anderen ist es möglich, Spektromikroskopie durchzuführen. Dazu wird eine Bildersequenz aufgenommen, während die Photonenenergie oder die kinetische Energie der detektierten Elektronen variiert wird. Man erhält so orts aufgelöste Absorptions- (μ -XAS) und Photoemissionsspektren (μ -PES) sowie bei Einsatz von polarisierter Röntgenstrahlung orts aufgelöste SXMCD-Spektren (μ -SXMCD). Hier ist die laterale Auflösung besser als 100 nm. Im Folgenden werden μ -NEXAFS-Messungen an den Proben MW170 und MW99 vorgestellt. Bei diesen Proben handelt es sich um $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ -Filme auf STO-Substraten.

Abbildung 5.6 zeigt Messungen an den Proben MW170 und MW99. In Abbildung

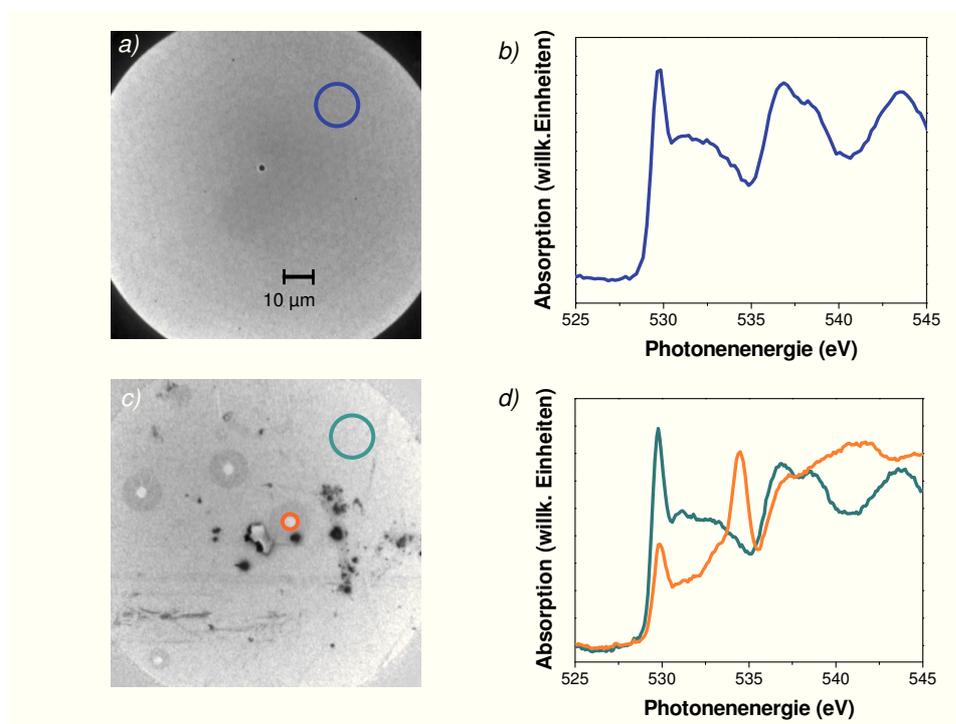


Abbildung 5.6: a) Ein Bild der orts aufgelösten Absorptionsmessung (μ -NEXAFS) an der Probe MW99, aufgenommen mit dem PEEM. b) Absorptionsspektrum an der O-K-Kante integriert über den blau markierten Bereich im Bild oben links. c) Ein Bild der μ -NEXAFS-Messungen an der Probe MW170. d) Absorptionsspektrum an der O-K-Kante, jeweils integriert über die im Bild links unten farblich markierten Bereiche.

5.6a) und c) sind Bilder der Probenoberflächen gezeigt. Die Oberfläche der Probe MW99 (Abb. 5.6 a)) ist nahezu strukturlos. Die Probe besitzt also eine praktisch glatte Oberfläche. Die Probe MW170 (Abb. 5.6 c)) hingegen zeigt einige stark strukturierte

Bereiche. Die schwarzen Stellen haben ihren Ursprung nicht in chemischem, sondern in rein topographischem Kontrast.

In Abbildung 5.6 b) und d) sind die O-K-Spektren für die farbig markierten Stellen gezeigt. Das blaue und das türkisfarbene Spektrum sind nahezu identisch. Sie weisen einen schmalen Peak bei ca. 529 eV auf. Es folgen drei breitere Strukturen zwischen 530 eV und 535 eV, 535 eV und 541 eV und ab 541 eV. Das orangefarbene Spektrum hat eine andere Form. Es besitzt zwar ebenfalls einen schmalen Peak bei 529 eV, hat aber zusätzlich einen Peak bei 534 eV. Dieser zusätzliche Peak kann anhand dieser Messungen als Beitrag von kleineren Bereichen der Probenoberfläche, welche eine Fremdphase sind, identifiziert werden. Die strukturlosen Bereiche der Probe besitzen die gleiche elektronische Struktur wie die Probe MW99.

Da nur wenige dieser kreisförmigen Strukturen an den Probenoberflächen existieren, ist ihr Beitrag zum Gesamtspektrum aber nur sehr gering.

Tiefenabhängige Zusammensetzung

Neben den PEEM-Messungen wurde photonenergieabhängige, d.h. tiefenabhängige Photoemissionsspektroskopie zur Überprüfung der Probenoberfläche durchgeführt. Exemplarisch werden im Folgenden die Messungen an der Probe MW127 vorgestellt. Bei dieser Probe handelt sich um einen $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ -Film auf einem LSAT-Substrat. Abbildung 5.7 zeigt die Messungen der O-1s-Zustände *a*), der Ca-2*p*-Zustände, der Sr-3s-Zustände und ein gerechnetes Ca-2*p*-Spektrum (violett) [39], welches dem Spektrum eines perfekt gewachsenen Films entspricht *b*). Abbildung 5.7 *c*) zeigt die Messungen der Ru-3*p*-Zustände und ein gerechnetes Spektrum (violett)[39]. Die Messungen wurden jeweils für verschiedene Photonenenergien durchgeführt. Dies führt zu verschiedenen kinetischen Energien der emittierten Elektronen, welche verschiedenen Informationstiefen entsprechen, die in Abbildung 5.7d) abzulesen sind. Der Farbcode gibt die Informationstiefen der entsprechenden Spektren an. Sie wurden für $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ mit Hilfe der NIST Standard Reference Database 82 berechnet, die auf dem TPP-2M-Formalismus beruht [66].

Alle Spektren eines Zustands weisen untereinander eine Verschiebung der auf, die mit sinkender Anregungsenergie zunimmt. Diese beobachtete Verschiebung kann durch Aufladungseffekte erklärt werden. In dem verwendeten Energiebereich steigt bei der WERA die zur Verfügung stehende Photonenintensität mit abnehmender Photonenenergie (Anregungsenergie). Dies und die Tatsache, dass dieser dünne Film auf einem isolierenden Substrat aufgetragen führt zu der beobachteten energetischen Verschiebung, die aber nicht die im Folgenden beschriebenen Beobachtungen beeinträchtigt.

Das Spektrum der O-1s-Zustände weist für die Anregungsenergie von 630 eV einen Peak bei einer Bindungsenergie von ca. 532 eV auf. Mit höheren Anregungsenergien wird ein zweiter Peak bei niedrigeren Bindungsenergien beobachtet. Dieser wächst mit steigender Anregungsenergie, d.h. mit wachsender Informationstiefe. Ab einer Informationstiefe von ca 12 Å ist die Form des Spektrums unverändert. Diese Messungen

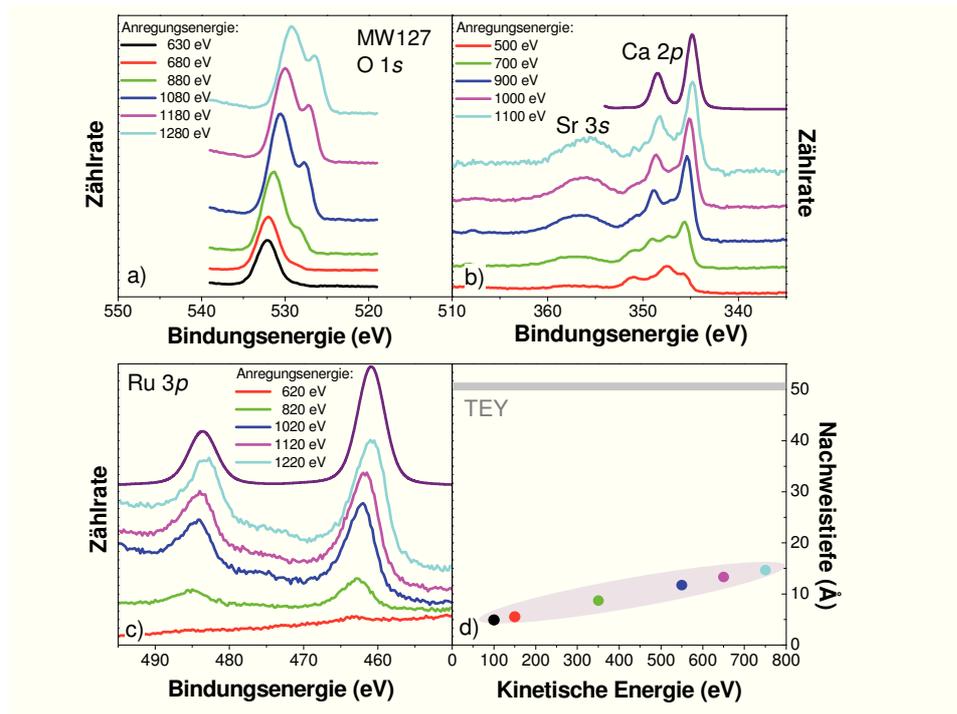


Abbildung 5.7: Tiefenabhängige (verschiedene Photonenenergien) PES-Messungen: *a*) Messungen der O-1s-Zustände. *b*) Messungen der Ca-2*p*- und Sr-3*s*-Zustände. *c*) Messungen des Ru-3*p*-Doppelpeaks. *d*) Informationstiefe abhängig von der kinetischen Energie der emittierten Elektronen [66]. Hier gibt der Farbcode ausnahmsweise die Informationstiefe der jeweiligen Spektren an [66]. Grauer horizontaler Streifen: Informationstiefe für TEY.

weisen auf eine Oxidschicht an der Oberfläche der Probe hin, die Sauerstoff in einer anderen Konfiguration enthält.

Durch die Messungen der Sr-3*s*- und Ca-2*p*-Zustände (Abb. 5.7 *b*)) wird diese Vermutung bestätigt: Das Spektrum der Anregungsenergie von 500 eV weist nur eine sehr schwache breite Struktur der Sr-3*s*-Zustände auf. Mit steigender Anregungsenergie nimmt dieser Peak zu. Die Oberfläche der Probe enthält somit weniger Strontium als der eigentliche Film. Der Doppelpeak der Ca-2*p*-Zustände bei ca. 351 eV und 348 eV besitzt für dieses Spektrum eine Schulter bei ca. 346 eV. Mit steigender Anregungsenergie wächst dort eine weitere Ca-Doppelpeakstruktur, zu höheren Energien verschoben, heraus. Die Schichtoberfläche enthält also zwar Kalzium, aber die energetische Verschiebung weist darauf hin, dass das Kalzium an der Oberfläche in einer anderen Bindung als im Film vorliegt. Ab einer Informationstiefe von 12 Å verändert sich die Form des Ca-2*p*-Spektrums nicht mehr. Das bedeutet, dass die Messungen mit einer geringeren Informationstiefe hauptsächlich die Probenoberfläche erfassen, während die Messungen mit einer Informationstiefe ≥ 12 Å auch den Film selber erfassen. So

kann man aus den Peaks, die dem Film und nicht der Oberfläche zugeordnet werden, die Zusammensetzung der Filme bestimmen. Dies wurde anhand von XPS-Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse im folgenden Unterabschnitt beschrieben werden.

Das Spektrum der Ru-3*p*-Zustände weist bei der niedrigsten Anregungsenergie von 620 eV lediglich eine sehr schwache Struktur bei $E_{ph}=463$ eV auf. Mit steigender Anregungsenergie wächst die Doppelpeakstruktur der Ru-3*p*-Zustände heraus, wobei die Form der Spektren ab einer Informationstiefe von 12 Å unverändert ist. Insgesamt weisen diese Messungen auf eine etwa 12 Å dicke Schicht auf der Oberfläche der Probe hin, die eine andere Zusammensetzung besitzt als der Film und wohl im Wesentlichen ein einfaches Kalziumoxid ist. Da die Informationstiefe der NEXAFS- und SXMCD-Messungen mit ca. 50 Å wesentlich größer ist als die Dicke der oben beschriebenen Schicht auf dem Film und diese Schicht zudem unmagnetisch ist, beeinträchtigt sie die Untersuchung der Filme mit Hilfe der SXMCD-Messungen nicht.

Quantitative Zusammensetzung

Um die Zusammensetzung im Innern der Filme quantitativ zu überprüfen, wurden Photoelektronenspektroskopiemessungen (XPS) mit einem *K-Alpha XPS Spektrometer* (ThermoFisher Scientific) durchgeführt [67]. Details zu den Messungen und der Auswertung sind in Referenz [68] beschrieben. Das Spektrometer verfügt über eine monochromatisierte $AlK\alpha$ -Röntgenquelle mit einer Strahlfleckgröße von 200 µm. Während der Messungen kam ein Ladungskompensationssystem zum Einsatz, welches Elektronen einer Energie von 8 eV und niederenergetische Argonionen auf die Probenoberfläche richtet, um Aufladungseffekte zu vermeiden. An die Spektren wurden mit geeigneten intrinsischen Funktionen (Voigt-Profile) angepasst, um die relativen Intensitäten der Peaks zu erhalten, wobei der Fehler der Bindungsenergie +0,2 eV betrug. Die Transmissionsfunktion des Analysators, die Scofield-Faktoren [69] und die Nachweistiefe (EALs) für Photoelektronen wurden bei der Quantifizierung berücksichtigt. Die EALs wurden wie auch die Informationstiefen in Abbildung 5.7 mit dem TPP-2M Formalismus [70] berechnet. Die Energiekalibrierung der Spektren erfolgte mit Hilfe des C-1s-Peaks von Kohlenwasserstoff (Bindungsenergie: 285,0 eV). Dies wurde zusätzlich durch die Peaks von metallischem Kupfer, Silber und Gold kontrolliert. Die Atomprozentage der gemessenen Filme sind in Abbildung 5.8 gegen die c' -Gitterparameter aufgetragen. Hierbei wurden nur die jeweiligen Peaks berücksichtigt, die dem Filmvolumen und nicht der Oberfläche zuzuordnen sind. Die Intensitäten des Targets wurden auf die durch Rietveldverfeinerung bekannte Zusammensetzung skaliert. Die Werte der Filme wurden um die gleichen Faktoren mitskaliert. Als Resultat lässt sich feststellen, dass die Zusammensetzung der Filme im Rahmen des Fehlers der nominellen Zusammensetzung entspricht.

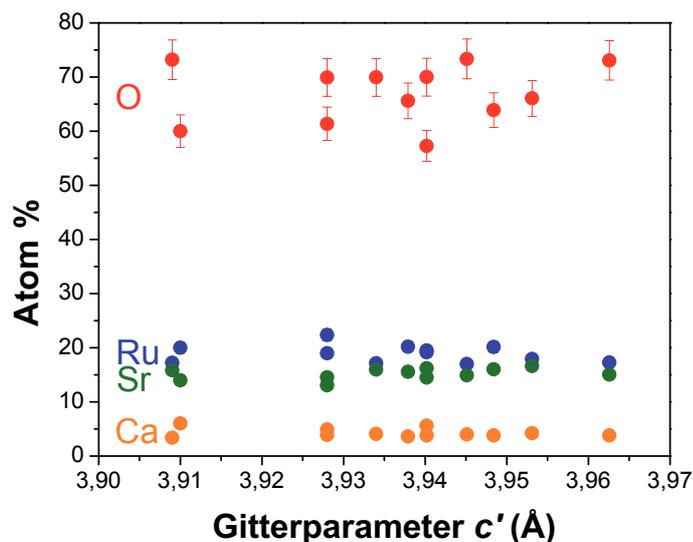


Abbildung 5.8: Atom% der Elemente Kalzium, Strontium, Ruthen und Sauerstoff der Filme bestimmt durch XPS-Messungen [67].

5.1.3 Magnetische Eigenschaften

In der Literatur (siehe Abschnitt 2.3) wird eine Reduktion der Curietemperatur für komprimierte Schichten von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ beschrieben. Die Ergebnisse der T_C -Messungen werden in diesem Unterabschnitt vorgestellt [61]. Zudem wurden im Rahmen dieser Arbeit Messungen der magnetischen Momente mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers durchgeführt, um diese später (siehe Unterabschnitt 5.2.2) mit den Ergebnissen der SXMCD-Messungen vergleichen zu können. Für die Messungen der Curietemperatur und der magnetischen Momente wurde ein *MPMS XL SQUID-Magnetometer* (Superconducting QUantum Interference Device) von Quantum Design am Institut für Festkörperphysik verwendet [71].

Curietemperatur

Um die Curietemperatur der Filme zu bestimmen, wurden „field-cooled“-Messungen (fc-Messungen) der Magnetisierung M durchgeführt [61]. Die Feldstärke betrug $\mu_0 H = 20$ mT und wurde parallel zur Filmebene angelegt. Der Temperaturbereich der Messungen war $5 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$. Der ferromagnetische Übergang ist bei Erhöhung der Temperatur durch die schnelle Abnahme von $M(T)$ bei T_C gekennzeichnet. Man kann also die Position des maximalen $|\partial M / \partial T|$ als Näherung für die Curietemperatur des Materials heranziehen. Ein Beispiel einer „field-cooled“-Messung und ihre Ableitung sind in Abbildung 5.9 links gezeigt. Die Messungen sind nur für Filme auf den Substraten LSAT und STO möglich, da GSO, DSO und NGO durch ihren großen paramagneti-

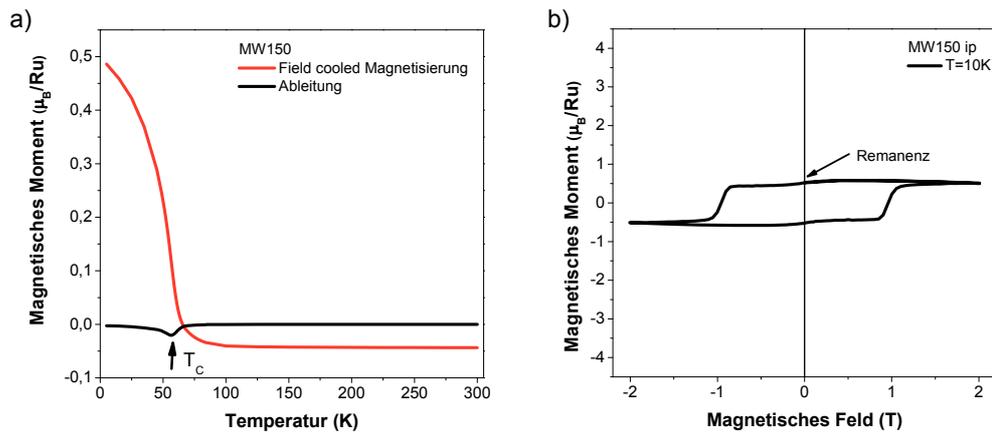


Abbildung 5.9: a) schwarz: Beispiel für eine „field-cooled“-Messung, rot: Die Position des maximalen Werts von $|\partial M/\partial T|$ kann als Näherung für die Curietemperatur T_C herangezogen werden [61]. b) Hysteresemessung: Die remanente Magnetisierung wurde zu Bestimmung des magnetischen Moments verwendet.

schen Beitrag das Messsignal dominieren [72] [73] [74]. Die negativen magnetischen Momente der „field-cooled“-Messung hat ihre Ursache in dem negativen Beitrag des diamagnetischen Substrates. Dieser Beitrag beeinflusst aber nicht die Bestimmung der Curietemperatur.

Wie bereits in Abschnitt 2.3 erwähnt, wird bei den verspannten Filmen erwartet, dass ihre Curietemperatur mit steigender kompressiver Verspannung sinkt. Da der c' -Gitterparameter ein Maß der Verspannung ist und mit steigender kompressiver Verspannung größer wird, erwartet man also eine sinkende Curietemperatur mit steigendem c' -Gitterparameter.

In Abbildung 5.10 ist die Curietemperatur T_C der Proben gegen die Gitterparameter c' aufgetragen [61]. Die Curietemperaturen zeigen das erwartete Verhalten, wie auch der Vergleich mit den ebenfalls eingezeichneten Messungen aus Abbildung 2.8 (Quadrate) zeigt. Ausnahmen sind hier lediglich die Proben MW100 und MW155. Die Probe MW100 weist zwei Maxima im Betrag der Ableitung auf, also zwei Curietemperaturen. Dies lässt auf eine zweite Phase in der Probe schließen. Wie bereits in Unterabschnitt 5.1.1 erwähnt, weicht diese Probe auch in ihrem c' -Gitterparametern von dem Wertebereich für STO-Proben ab. Die Probe MW155 weist eine sehr niedrige Curietemperatur auf, verglichen mit den anderen auf STO. Beide Proben werden bei den NEXAFS- und SXMCD-Messungen nicht mehr berücksichtigt.

Aus Abbildung 5.10 ist zu entnehmen, dass in den Filmen eine verspannungsinduzierte T_C -Reduktion von bis zu 30 K beobachtet wird. Vergleicht man dies mit den

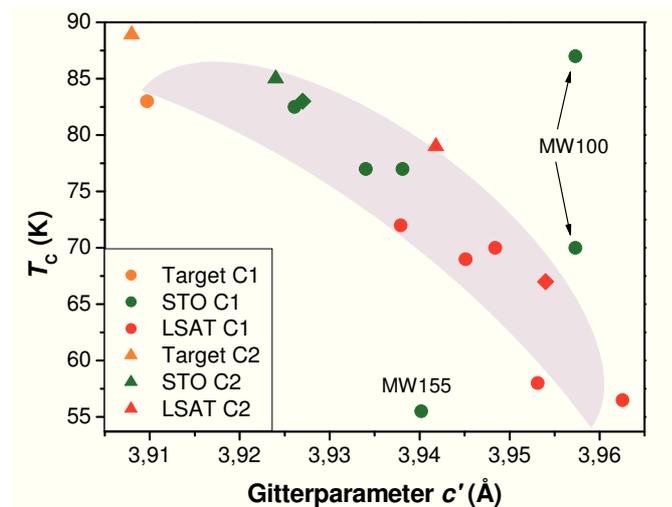


Abbildung 5.10: Curietemperatur T_C [61] der Proben auf LSAT (rot), auf STO (grün), sowie der beiden Targetmaterialien (orange). Kreise: Proben der Charge 1, Dreiecke: Proben der Charge 2, Quadrate: Werte der Proben aus Abbildung 2.8.

druckabhängigen Messungen an SrRuO_3 , so wird eine Abnahme der Curietemperatur um 30 K von einem hydrostatischem Druck von 5-6 GPa hervorgerufen (vergl. Abbildung 2.6 auf Seite 17). Beim chemischen Druck ist hierfür eine Erhöhung des Kalziumgehalts um 0,14 notwendig (vergl. Abbildung 2.3 auf Seite 12).

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Proben eine gute Qualität besitzen. Sie sind epitaktisch aufgewachsen und weisen in der weit überwiegenden Zahl die erwartete Zusammensetzung und das erwartete Verhalten der Curietemperatur auf. Lediglich der Film auf dem GSO-Substrat und die Proben MW100 und MW155 weichen von den erwarteten Eigenschaften ab.

Magnetische Momente

Die magnetischen Momente wurden mittels SQUID sowohl parallel zur Filmebene als auch senkrecht zur Filmebene bestimmt. Um die Ergebnisse mit den magnetischen Momenten aus den SXMCD-Messungen vergleichen zu können, wurden die Messungen bei einem magnetischen Feld von $H = 2$ T durchgeführt. Wieder sind die Messungen an den Filmen auf den Substraten DSO, NGO und GSO auf Grund ihres großen paramagnetischen Moments nicht möglich. Die Ergebnisse für STO und LSAT sind in Tabelle 5.1 auf Seite 60 aufgeführt.

Alle Proben weisen eine Anisotropie des magnetischen Moments auf. Bei den meisten Proben ist das magnetische Moment in Wachstumsrichtung größer als in der Filmebene. Ausnahmen bilden die Proben MW81, MW88 und MW150. Bei diesen Proben ist das magnetische Moment in der Filmebene größer als in Wachstumsrichtung. Dies kann auf ein Wachstum mit einer verkippten Einheitszelle hinweisen (siehe weiter

unten). Alle drei Proben sind Filme auf einem LSAT-Substrat.

Die Hysteresekurven (z.B. in Abbildung 5.9 *b*)) zeigen, dass sich die Proben bei 2 T in Sättigung befinden. Wie im Unterabschnitt 4.2.2 erwähnt, ist es für die Anwendung der Summenregeln nötig, dass die Proben im magnetischen Feld (SXMCD-Messungen bei 2 T) gesättigt sind. Diese Voraussetzung ist also für die vorliegenden Filme erfüllt.

Diskussion der Wachstumsrichtungen

Durch die Messungen der magnetischen Momente konnte eine magnetische Anisotropie in den Filmen nachgewiesen werden. Die Vorzugsrichtung der Magnetisierung liegt bei fast allen Filmen dieser Arbeit senkrecht zur Filmebene (siehe Tabelle 5.1 auf Seite 60). Üblicherweise liegt die Vorzugsrichtung der Magnetisierung bei dünnen Filmen aufgrund der Formanisotropie in der Filmebene. Genauso wie für die meisten $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ -Filme dieser Arbeit, wurde von M. Wissinger et al. [36] für $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Filme und von Yoo et al. [75] für SrRuO_3 -Filme eine magnetische Vorzugsrichtung senkrecht zur Filmebene beobachtet. Dies kann durch eine große magnetokristalline Anisotropie erklärt werden [76]. Wie weiter oben erwähnt, wurde bei drei Proben im Gegensatz zu den meisten anderen Proben dieser Arbeit ein größeres magnetisches Moment in der Filmebene beobachtet. Diese Tatsache wirft Fragen zur Orientierung der Filme auf dem Substrat auf.

Die Struktur von $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ bietet die Möglichkeit verschiedener Wachstumsorientierungen dieses Materials auf den verwendeten Substraten. Der Film kann in (001)-, (110)- und $(1\bar{1}0)$ -Orientierung auf die (110)-orientierten orthorhombischen Substrate GSO, DSO und NGO aufwachsen. Für die kubischen Substrate STO und LSAT sind die beiden letzten genannten Wachstumsmöglichkeiten äquivalent. Vergleicht man die nominellen Gitterfehlpassungen, aus den Volumenwerten von $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ und den jeweiligen Substraten, in Tabelle 5.2, so ist zu erkennen, dass die Gitterfehlpassung für alle Substrate und alle Wachstumsmöglichkeiten tatsächlich sehr ähnlich ist. Für das Targetmaterial Target C1 und das Substrat LSAT fällt auf, dass die Gitterfehlpassung für beide Wachstumsmöglichkeiten sogar identisch ist. So wäre es nicht überraschend, wenn in dem Fall der LSAT-Substrate bei diesem Material beide Wachstumsorientierungen auftreten würden. In den auf LSAT-Substraten abgeschiedenen Proben lag die dominierende Richtung der Magnetisierung in einem Teil der Proben in der Schichtebene, während sie in einem weiteren Teil entlang der Wachstumsrichtung orientiert war. Dies kann darauf hindeuten, dass in diesem Fall beide Wachstumsrichtungen bezüglich der Gitterfehlpassung gleichberechtigt sind. Denn sowohl die beiden Wachstumsorientierungen (001) und (110) als auch die Magnetisierungen der beiden auftretenden Probensorten sind um 90° zueinander verkippt.

Zudem könnte diese Vielzahl an Wachstumsmöglichkeiten eine Erklärung für die in Unterabschnitt 5.1.1 erwähnte Varianz der c' -Gitterparameter der Filme sein: Da die elastischen Konstanten richtungsabhängig sein können, kann eine andere Wachstumsorientierung zu einem anderen c' -Gitterparameter führen.

Tabelle 5.1: In dieser Tabelle sind die Proben mit ihren Probenbezeichnungen aufgeführt. Dahinter ist in Klammern die Targetcharge angegeben. Daneben sind das Substrat, die Gitterparameter in Wachstumsrichtung (c'), die Probendicke, die Curietemperatur, sowie das magnetische Moment pro Ruthenion in der Filmebene ($M_{||}$) und in Wachstumsrichtung (M_{\perp}) der entsprechenden Probe aufgelistet [61]. Das magnetische Moment, welches zum Vergleich mit den SXMCD-Messungen verwendet wurde, ist fett gedruckt. Die Einheit der magnetischen Momente M ist μ_B/Ru . Die Messungen der magnetischen Momente der Probe MW88 ergaben, dass die Magnetisierung hauptsächlich in der Filmebene liegt. Da die Schichtdicke für diese Probe nicht bekannt ist, können die magnetischen Momente nicht absolut angegeben werden.

Bezeichnung	Substrat	c' (Å)	Dicke (nm)	T_C (K)	$M_{ }$	M_{\perp}
MW 92 (C1)	GSO	keine Reflexe	-	-	-	-
MW 89 (C1)	DSO	3,912(3)	47	-	-	-
MW 158 (C1)	DSO	3,923(4)	36	-	-	-
MW 191 (C2)	DSO	3,9125(3)	28,6	-	-	-
MW 80 (C1)	STO	3,9381(3)	95	77	0,405	0,769
MW 86 (C1)	STO	3,9261(2)	128	82,5	0,311	0,527
MW 94 (C1)	STO	3,934(1)	36,9	77	0,372	0,737
MW 100 (C1)	STO	3,9573(9)	43	70, 85-90	0,286	0,566
MW 128 (C1)	STO	3,928(2)	53,5	80,3	0,369	0,729
MW 155 (C1)	STO	3,9402(6)	80	55,5	0,270	0,455
MW 172 (C1)	STO	-	-	-	-	-
MW 190 (C2)	STO	3,924(2)	27,5	85	0,415	0,811
MW 81 (C1)	LSAT	3,9484(6)	96	70	0,621	0,238
MW 88 (C1)	LSAT	3,9379(2)	-	72	-	-
MW 127 (C1)	LSAT	3,9451(8)	53	69	0,359	0,687
MW 150 (C1)	LSAT	3,96256(3)	44,8	56,5	0,513	0,190
MW 170 (C1)	LSAT	3,9531(7)	26	58	-	-
MW 189 (C2)	LSAT	3,9418(4)	28	79	0,391	0,661
MW 93 (C1)	NGO	3,946(1)	-	-	-	-
MW 192 (C2)	NGO	3,946(3)	28,5	-	-	-

Tabelle 5.2: Gitterfehlpassung in der Filmebene (x - und y -Richtung) für die möglichen Wachstumsrichtungen von $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$.

Target	Substrat	Wachstumsrichtung Film	ϵ_x (%)	ϵ_y (%)
Target C1	GSO	[110]	1,32	1,45
Target C1	GSO	[1 $\bar{1}$ 0]	1,35	1,42
Target C1	GSO	[001]	1,32	1,42
Target C2	GSO	[110]	1,32	1,54
Target C2	GSO	[1 $\bar{1}$ 0]	1,44	1,42
Target C2	GSO	[001]	1,32	1,42
Target C1	DSO	[110]	0,86	0,93
Target C1	DSO	[1 $\bar{1}$ 0]	0,89	0,91
Target C1	DSO	[001]	0,86	0,91
Target C2	DSO	[110]	0,86	1,02
Target C2	DSO	[1 $\bar{1}$ 0]	0,98	0,91
Target C2	DSO	[001]	0,86	0,91
Target C1	STO	[110]	0,01	0,04
Target C1	STO	[001]	0,01	0,01
Target C2	STO	[110]	0,01	0,13
Target C2	STO	[001]	0,01	0,01
Target C1	LSAT	[110]	-1,01	-0,99
Target C1	LSAT	[001]	-1,01	-1,01
Target C2	LSAT	[110]	-1,01	-0,90
Target C2	LSAT	[001]	-1,01	-1,01
Target C1	NGO	[110]	-1,16	-1,37
Target C1	NGO	[1 $\bar{1}$ 0]	-1,13	-1,40
Target C1	NGO	[001]	-1,16	-1,40
Target C2	NGO	[110]	-1,16	-1,28
Target C2	NGO	[1 $\bar{1}$ 0]	-1,04	-1,40
Target C2	NGO	[001]	-1,16	-1,40

5.2 Die Ru- $M_{2,3}$ -Kante

Im ersten Unterabschnitt dieses Abschnitts werden die Absorptionmessungen an der Ru- $M_{2,3}$ -Kante vorgestellt. Zunächst wird die Form der Spektren anhand eines Beispiels beschrieben. Anschließend wird die Abhängigkeit der Form von der Verspannung diskutiert. Der Vergleich der NEXAFS-Spektren verschieden verspannter Filme mit den NEXAFS-Spektren von Okamoto et al. [24] für verschiedene Kalziumgehalte ermöglicht einen Vergleich des Effekts von chemischem und biaxialen Druck durch Verspannung auf die elektronische Struktur.

Wie bereits in Kapitel 3.2 erwähnt, können die Absorptionsspektren der Ru- $M_{2,3}$ -Kante mit Hilfe des Multiplettprogramms, beruhend auf der Liganden-Multiplett-Theorie, berechnet werden. Zum einen wird im Folgenden die Valenz des Ruthenions durch einen Vergleich der gemessenen Spektren mit von M. Merz mittels CTM4XAS berechneten Spektren bestimmt. Dies liefert einen weiteren Hinweis auf die Probenqualität der dünnen Schichten. Zum anderen können durch den Vergleich der Messungen mit Rechnungen die Ru- $4d-t_{2g}$ und Ru- $4d-e_g$ -Zustände verschiedenen Bereichen der $M_{2,3}$ -Spektren zugeordnet werden. Dies ist notwendig, um später die magnetischen Momente aus den SXMCD-Messungen den Ru- $4d-t_{2g}$ - bzw. Ru- $4d-e_g$ -Zuständen zuzuordnen zu können.

5.2.1 Elektronische Struktur: NEXAFS

Beschreibung der Absorptionskante

In Abbildung 5.11 ist links ein Beispiel für ein Absorptionsspektrum der Ru- $M_{2,3}$ -Kante gezeigt. (Auf den rechten Teil dieser Abbildung wird in einem der folgenden Absätze eingegangen.) Bei der gemessenen Probe handelt es sich um einen $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ -Film auf STO.

Im Vorkantenbereich bis ca. 455 eV besitzt das Spektrum einige flache Strukturen. Die Struktur bei 426,5 eV hat ihre Ursache in einer leichten Nickelverunreinigung des Goldnetzchens, welches zur Messung des einfallenden Photonenstroms in den Strahlengang gebracht wird (siehe Anhang). Diese Verunreinigung ist für die Auswertung der Spektren nicht von Belang. Der flache Peak bei $E_{ph} \approx 450$ eV entspricht dem Übergang in die Ca- $3p$ -Zustände (Ca- L_1 -Kante) [77]. Da der Vorkantenbereich nicht strukturlos ist, ist das Anpassen eines linearen Untergrunds an das Spektrum bei der Auswertung problematisch und ein weiterer Grund für die eigens für diese Messungen entwickelte Auswertung, welche im Anhang vorgestellt wird.

Die auf die Ca- L_1 -Kante folgende dominante Doppelpeakstruktur ist die Ru- $M_{2,3}$ -Kante. Die beiden Peaks bei den Photonenenergien $E_{ph} \approx 464$ eV und $E_{ph} \approx 486$ eV entsprechen der Anregung von Elektronen aus den Ru- $3p$ - in die Ru- $4d$ -Zustände. Wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, sind diese Spektren von atomaren Effekten

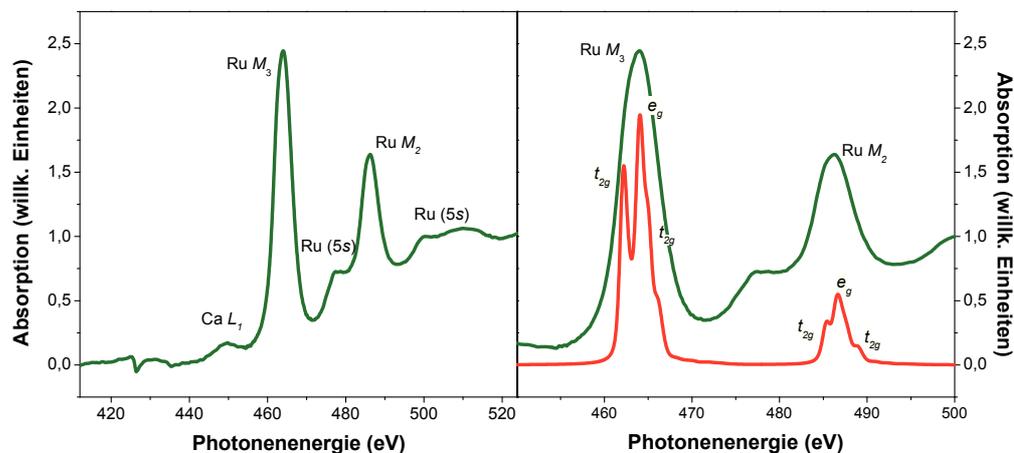


Abbildung 5.11: Links: Beispiel für eine Messung der Ru- $M_{2,3}$ -Kante. Neben den Peaks dieser Kante, sind auch Strukturen der Ca- $3p$ - und der Ru- $5s$ -Kante vorhanden. Rechts: Gemessenes Absorptionsspektrum (grün) und gerechnetes Spektrum (rot) [39].

dominiert. Der Peak bei niedrigerer Energie ist dem Übergang aus den $3p_{3/2}$ -Zuständen (M_3 -Kante) und der bei höheren Energien dem aus den $3p_{1/2}$ (M_2 -Kante) zuzuordnen. Die Absorptionskante ist also Spin-Bahn-aufgespalten. Die Ru- $M_{2,3}$ -Kanten weisen eine leichte Asymmetrie auf, die durch Multipletteffekte zu erklären ist.

Die schwächeren Strukturen direkt unterhalb und oberhalb der Ru- M_2 -Kante entsprechen den Übergängen in die Ru- $5s$ -Zustände [24].

Vergleich chemischer Druck und biaxialer Druck (I)

Die Absorptionsspektren weisen für den gesamten Verspannungsbereich nahezu die gleiche spektrale Form auf (siehe Abbildung 5.12). Die Form ist also unabhängig vom Grad der Verspannung. Diese Beobachtung steht im Kontrast zu den Beobachtungen beim chemischen Druck von Okamoto et al. [24].

Zwar findet man bei einem Vergleich der Spektren dieser Arbeit mit denen Okamoto et al. [24] für die gleiche Zusammensetzung eine gute Übereinstimmung in der Form der Spektren. Im Gegensatz zu der hier gefundenen Unabhängigkeit der spektralen Form von der Verspannung ergibt sich bei Okamoto et al. eine Abhängigkeit der Form vom chemischen Druck. Die Ru- M_3 - und die Ru- M_2 -Kante weisen wie bereits erwähnt eine Asymmetrie, eine Schulter in der niederenergetischen Flanke auf. Diese Schulter schiebt in diesem Flankenbereich mit steigendem Kalziumgehalt von höheren zu niedrigeren Energien.

Diese Beobachtung ist ein erster Hinweis auf die unterschiedlichen Auswirkungen von chemischem Druck und dem Druck durch Verspannung. Eine weitere Bestätigung

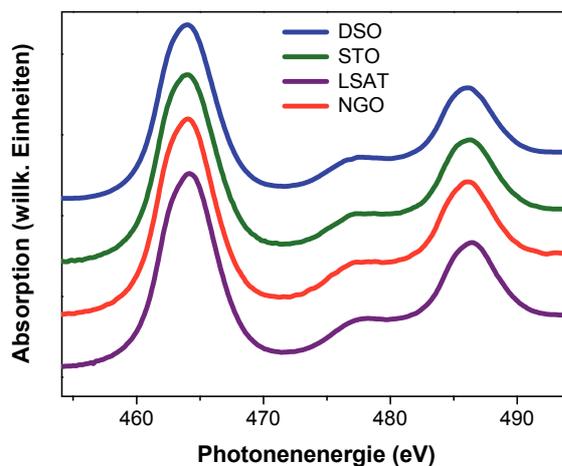


Abbildung 5.12: Ein Vergleich der Ru- $M_{2,3}$ -Absorptionskanten der $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ -Filme für den gesamten Spannungsbereich zeigt, dass die Spektren für alle Substrate nahezu gleich aussehen.

findet sich bei der Diskussion der Ergebnisse der SXMCD-Messungen (Unterabschnitt 5.2.2).

Valenz des Ruthenions

Wie in Kapitel 2 beschrieben, wird bei der kompletten Dotierungsserie $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ für das Ruthenion die Valenz Ru^{4+} erwartet. Durch den Vergleich gerechneter mit den gemessenen Spektren lässt sich die Valenz der Ruthenionen überprüfen.

Die von atomaren Effekten dominierte Ru- $M_{2,3}$ -Kante kann, wie erwähnt, mit Hilfe der Ligandenfeld-Multipletttheorie (siehe Kapitel 3.2) simuliert werden [39]. In Abbildung 5.13 sind neben dem gemessenen Spektrum gerechnete Spektren für Ru^{2+} , Ru^{3+} , Ru^{4+} und Ru^{5+} dargestellt. Die berechneten Spektren unterscheiden sich von dem gemessenen Spektrum durch das Fehlen der Ru-5s-Zustände, da diese Kante bei den Rechnungen nicht berücksichtigt werden. Natürlich ist auch die schwächere Struktur der Ca- L_1 -Kante in den Rechnungen nicht vorhanden.

Das berechnete Spektrum zur Valenz Ru^{2+} hat relativ schmale symmetrische Peaks und somit eine deutlich andere Peakform als das gemessene Spektrum. Die Peaks des Spektrums für Valenz Ru^{3+} besitzt Schultern an der ansteigenden Flanke. Die Schultern liegen aber im Vergleich zum gemessenen Spektrum bei zu niedrigen Energien. Das berechnete Spektrum für Ru^{4+} weist eine sehr ähnliche Form wie das gemessene Spektrum auf, mit einer Schulter in der ansteigenden Flanke sehr nahe am Hauptpeak der Kante. Das Spektrum der Valenz Ru^{5+} hat im Gegensatz zum gemessenen Spektrum Schultern an der abfallenden Flanke beider Peaks. Der Vergleich der Peakformen

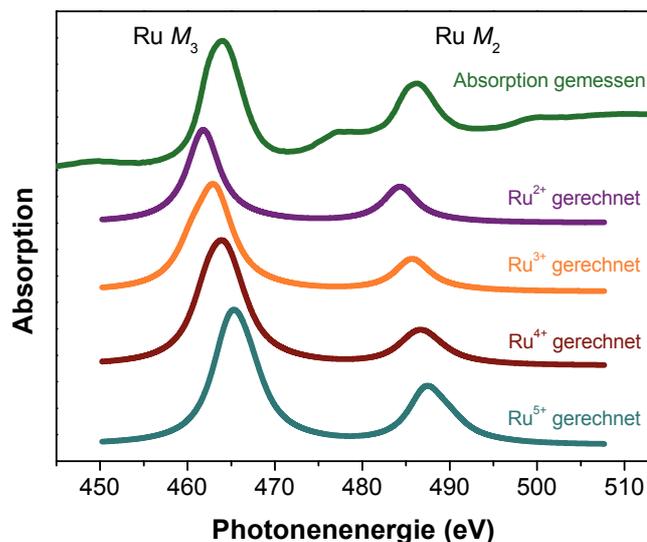


Abbildung 5.13: Gemessenes Absorptionsspektrum (grün); mit Multipliettrechnungen erstellte Spektren für Ru^{2+} (violett), Ru^{3+} (orange), Ru^{4+} (braun) und Ru^{5+} (blau). Der Vergleich zeigt, dass die Proben lediglich Ruthenionen der Valenz Ru^{4+} enthalten [39].

zeigt also eine eindeutige Übereinstimmung des gemessenen und des gerechneten Spektrums für Ru^{4+} . Die Übereinstimmung ist so gut, dass kein signifikanter Anteil der anderen Valenzen im Material vorhanden sein kann. Dies ist eine Bestätigung der in Unterabschnitt 5.1 diskutierten Phasenreinheit und somit guten Qualität der Proben.

Die Lebensdauererweiterung wurde bei diesen Rechnungen als 2 eV an der M_3 - und als 2,2 eV an der M_2 -Kante angenommen. Die Größe des Kristallfelds Δ_{CF} ergibt sich aus den Spektren der O-K-Kante zu $\Delta_{CF} = 3$ eV (siehe Unterabschnitt 5.3.1). Für die gerechneten Ru^{4+} -Spektren ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen für eine Ladungstransferenergie von $\Delta_{CT} = 2,9$ eV. Diese beiden Werte, Δ_{CF} und Δ_{CT} sind konsistent zu den in der Literatur angegebenen Werten [78]. Abbildung 5.14 a) zeigt, dass eine Variation des Ladungstransfers bis zu 20% bei den Ru- $M_{2,3}$ -Spektren dieser Proben keine entscheidende Rolle spielt, während die Größe des Kristallfelds schon einen wesentlichen Einfluss auf die elektronische Struktur und somit auf die Absorptionsspektren der Ru- $M_{2,3}$ -Kante hat (siehe Abbildung 5.14 b)) [39].

Bereiche der e_g - und t_{2g} -Zustände

Neben der Bestimmung der Valenz ist es mit Hilfe der Multipliettrechnungen möglich, den verschiedenen Bereichen der Spektren die e_g - und t_{2g} -Zustände zuzuordnen. Dieses Wissen ist wichtig, um in Unterabschnitt 5.2.2 den bei diesen Proben auftretenden Zirkulardichroismus den Zuständen der verschiedenen Ru-4d-Zustände zuzuordnen zu

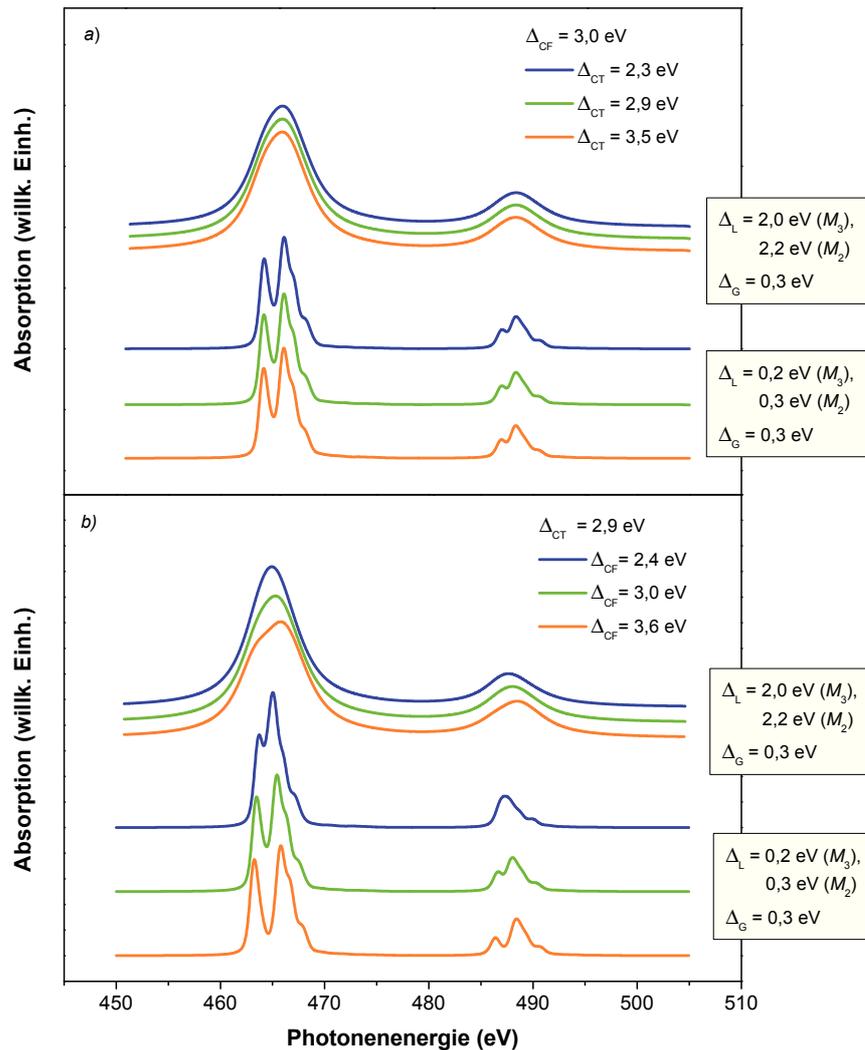


Abbildung 5.14: a) Vergleich von Multiplettrechnungen für verschiedene Ladungstransferenergien: $\Delta_{CT}=2,3$ eV, 2,9 eV und 3,5 eV mit $\Delta_{CF}=3$ eV und einer Gaussverbreiterung (entspricht experimenteller Auflösung) von $\Delta_G=0,3$ eV. Oben: realistische Lorentzverbreiterung (entspricht der Lebensdauererbreiterung) von $\Delta_L=2$ eV (M_3 -Kante) und $\Delta_L=2,2$ eV (M_2 -Kante). Unten: Spektren mit geringerer Lorentzverbreiterung von $\Delta_L=0,2$ eV (M_3 -Kante) und $\Delta_L=0,3$ eV (M_2 -Kante). b) Vergleich von Multiplettrechnungen für $\Delta_{CF}=2,4$ eV, 3 eV und 3,6 eV mit $\Delta_{CT}=2,9$ eV und einer Gaussverbreiterung von $\Delta_G=0,3$ eV. Oben: realistische Lorentzverbreiterung von $\Delta_L=2$ eV (M_3 -Kante) und $\Delta_L=2,2$ eV (M_2 -Kante). Unten: Spektren mit geringerer Lorentzverbreiterung von $\Delta_L=0,2$ eV (M_3 -Kante) und $\Delta_L=0,3$ eV (M_2 -Kante) [39].

können. Dazu wurde eine Rechnung für die Valenz Ru^{4+} durchgeführt, bei der die Lebensdauererweiterung auf 0,2 eV an der M_3 -Kante und auf 0,3 eV an der M_2 -Kante heruntersetzt wurde, damit der Schwerpunkt der einzelnen Zustände im gerechneten Spektrum erkennbar wird. Diese Rechnung ist in Abbildung 5.11 rechts rot eingezeichnet. Der Vergleich des gerechneten Absorptionsspektrums mit dem gemessenen Absorptionsspektrum in dieser Abbildung zeigt, dass der Bereich der Flanken beider Peaks dominant t_{2g} -Charakter tragen, während die Peakmaxima dominant e_g -Charakter besitzen.

5.2.2 Magnetismus: SXMCD

Die Messungen des magnetischen Zirkulardichroismus liefern Informationen über den Magnetismus in diesem Material. Durch den Vergleich der SXMCD-Spektren mit den Absorptionsspektren aus Unterabschnitt 5.2.1 erhält man Informationen darüber, welche Elektronen der $4d$ -Zustände in diesem Material für den Magnetismus verantwortlich sind. Mit Hilfe der Summenregeln, die bereits in Unterabschnitt 4.2.2 eingeführt wurden, werden in diesem Unterabschnitt die Spinnmomente, die Anisotropie der Spindichte und die Bahnmomente berechnet. Diese Momente werden in Abhängigkeit von der Verspannung diskutiert. Zudem werden die Spinnmomente mit den magnetischen Momenten aus den SQUID-Messungen (siehe Unterabschnitt 5.1.3) verglichen. Der Vergleich der Ergebnisse der SXMCD-Messungen dieser Arbeit mit den magnetischen Momenten von Okamoto et al. ermöglicht einen Vergleich des Einflusses des chemischen Drucks mit dem Einfluss der Verspannung auf die magnetischen Eigenschaften des Materials.

Beschreibung des SXMCD-Spektrums an der Ru- $M_{2,3}$ -Kante

Das SXMCD-Spektrum ist die Differenz zweier spinabhängiger Absorptionsspektren. Dazu werden zwei Spektren, aufgenommen mit entgegengesetztem externen magnetischen Feld, voneinander abgezogen. Wie bereits erwähnt, sollte für eine quantitative Aussage das externe magnetische Feld so groß sein, dass sich die Proben in Sättigung befinden. Die Auswertung der SXMCD-Messungen wird im Anhang beschrieben. In Abbildung 5.15 sind die Absorptionsspektren für die beiden Magnetfeldrichtungen für senkrechten Photoneinfall gezeigt (grün und schwarz). Bereits aus den Absorptionsspektren ist leicht erkennbar, dass der SXMCD-Effekt an der Ru- $M_{2,3}$ -Kante sehr klein (3 % des Absorptionssignals) ist. Das SXMCD-Spektrum ist in Abbildung 5.15 zehnfach vergrößert eingezeichnet. Zur Verbesserung der Statistik wurde für jede Probe und jede Richtung eine Vielzahl an Spektren aufgenommen, über die anschließend gemittelt wurde. Ein solches gemittelt SXMCD-Spektrum ist in Abbildung 5.15 rechts eingezeichnet.

Im Vergleich zum SXMCD-Signal an der M_3 -Kante besitzt das Signal an der M_2 -Kante aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung ein entgegengesetztes Vorzeichen. Das SXMCD-

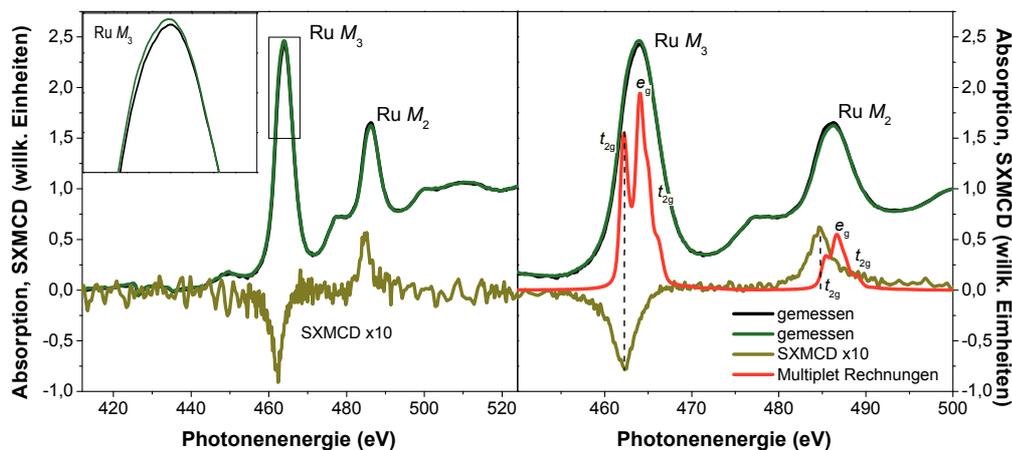


Abbildung 5.15: Links: Absorptionsspektrum der Ru- $M_{2,3}$ -Kante (grün, schwarz) und SXMCD-Spektrum (ocker), mit Zehn multipliziert. Inset: Vergrößerter Ausschnitt der Ru- M_3 -Kante. Rechts: Absorptionsspektrum (grün, schwarz), über mehrere Messungen gemittelt, SXMCD-Spektrum (ocker), Multiplettrechnungen (rot). Der Vergleich des SXMCD-Spektrums mit dem berechneten Absorptionsspektrum zeigt, dass das magnetische Moment hauptsächlich von den Elektronen der t_{2g} -Zustände herrührt.

Signal ist an beiden Kanten nahezu gleich groß. Ändert man die Verspannung des Filmes, so ändert sich lediglich die Größe des Signals (vergl. Abbildung 5.16). Auch die Energieposition der Peaks im SXMCD-Signal stimmt für alle Substrate überein. Das SXMCD-Signal ist gegen den Absorptionspeak zu niedrigeren Energien verschoben. Vergleicht man das SXMCD-Signal mit den gerechneten Multiplettspektren (siehe Abb. 5.15 rechts und Abb. 5.16), so sieht man, dass für das magnetische Moment im kompletten Verspannungsbereich hauptsächlich die t_{2g} -Zustände verantwortlich sind. Dies ist für den erwarteten „low-spin“-Zustand (siehe Termschema in Abbildung 3.1 auf Seite 25) plausibel.

5.2.3 Anwendung der Summenregeln

Die in Unterabschnitt 4.2.2 eingeführten Summenregeln werden nun zur Berechnung der magnetischen Momente auf die Absorptions- und SXMCD-Spektren der Ru- $M_{2,3}$ -Kanten, gemessen bei senkrechtem und streifendem Einfall, angewendet.

Effektives Spinmoment

Die aus den Messungen abgeleiteten effektiven Spinmomente sind in Tabelle 5.3 auf Seite 71 aufgelistet und in Abbildung 5.17 für alle Proben gegen den c' -Gitterparameter aufgetragen. Die Komponente des effektiven Moments senkrecht zur Filmebene m_{eff}^{\perp}

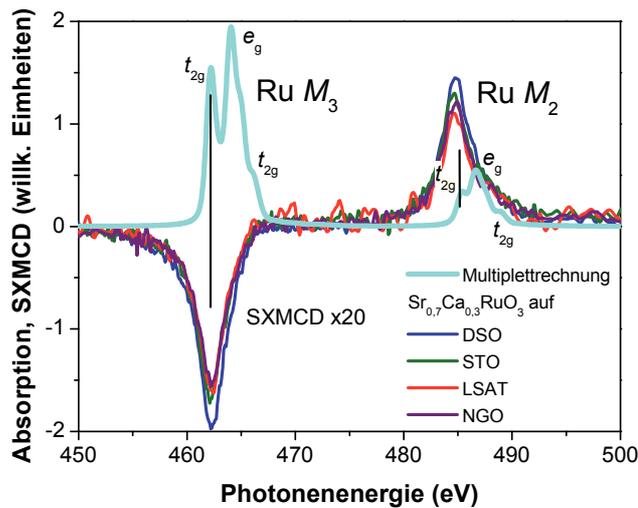


Abbildung 5.16: SXMCD-Signale zwanzigfach vergrößert für $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ auf NGO (violett), LSAT (rot), STO (grün), DSO (blau). Mit der Verspannung ändert sich lediglich die Größe des SXMCD-Signals. Der Vergleich mit dem gerechneten Absorptionsspektrum (türkis, aus Abbildung 5.15 rechts [39]) zeigt, dass für das magnetische Moment im kompletten Verspannungsbereich hauptsächlich die t_{2g} -Zustände verantwortlich sind.

ist links (5.17 links) und die aus den Messungen extrapolierte Komponente in der Filmebene $m_{\text{eff}}^{\parallel}$ rechts (5.17 rechts) in der Abbildung dargestellt.

Bei der Komponente senkrecht zur Filmebene fällt auf, dass es drei Proben gibt, deren effektive Spinmomente von dem Trend der anderen Proben abweichen. Es gibt somit zwei Gruppen von Proben, die sich durch ihr effektives Spinmoment unterscheiden. Diese beiden Gruppen sind durch die Verwendung verschiedener Symbole (Kreise und Dreiecke bzw. Quadrate) gekennzeichnet. Bei der mit Quadraten symbolisierten Gruppe handelt es sich ausschließlich um Proben auf LSAT. Bei diesen Proben ist das effektive Spinmoment senkrecht zur Filmebene klein und für alle Proben im Rahmen des Fehlers gleich. Bei diesen drei Proben handelt es sich genau um die Proben, die schon bei den SQUID-Messungen (siehe 5.1.3) der magnetischen Momente eine andere Wachstumsrichtung aufwiesen.

Bei der anderen Probengruppe (Symbol Kreis) nimmt das effektive magnetische Moment senkrecht zur Filmebene m_{eff}^{\perp} mit ansteigendem c' -Gitterparameter, also mit steigender kompressiver Verspannung in der Filmebene ab (Steigung: $-8,8 \pm 2,6 \mu_B / (\text{Ru} \cdot \text{\AA})$). Das effektive Spinmoment in der Filmebene ändert sich im Rahmen des Fehlers nicht (Steigung $-1,4 \pm 4,9 \mu_B / (\text{Ru} \cdot \text{\AA})$). Das effektive Spinmoment weist insgesamt also eine Abhängigkeit von der Verspannung auf.

Da sich m_{eff}^{φ} aus dem Spinmoment m_{spin} und dem Anisotropieterm m_{T}^{φ} zusammen-

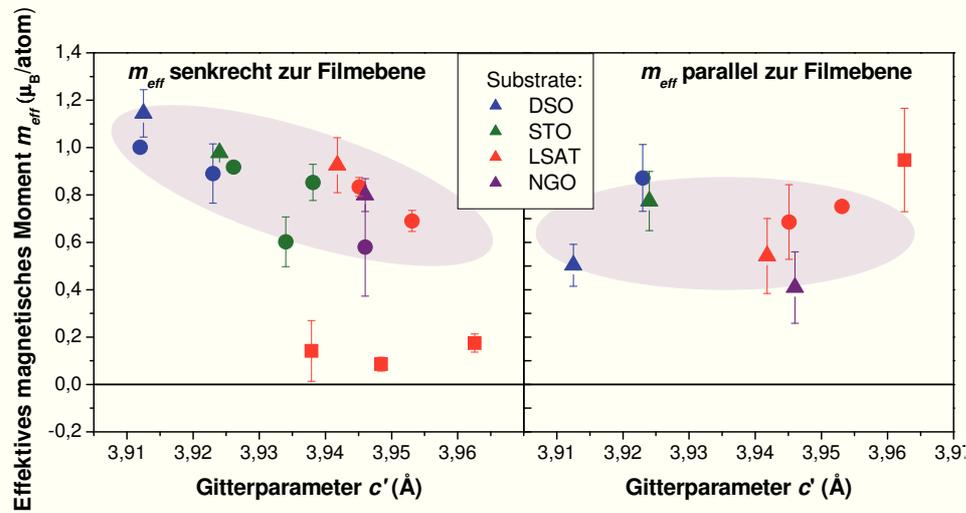


Abbildung 5.17: Effektives magnetisches Moment, berechnet mit den Summenregeln. *Links*: Effektives magnetisches Moment senkrecht zur Filmebene. *Rechts*: Effektives magnetisches Moment in der Filmebene. Kreise: Proben der Charge 1, Dreiecke: Proben der Charge 2. Proben mit quadratischen Symbolen kennzeichnen eine Gruppe von Proben, die sich in ihrem effektiven Spinmoment von den anderen Proben unterscheidet.

setzt (vergl. Unterabschnitt 4.2.2):

$$m_{\text{eff}}^{\varphi} = m_{\text{spin}} + 7m_{\text{T}}^{\varphi},$$

bedeutet die beobachtete Abhängigkeit des effektiven Spinmoments von der Verspannung, dass das Spinmoment und/oder die der Anisotropie der Spindichte von der Verspannung abhängt. Beide Komponenten werden in den folgenden Absätzen diskutiert.

Spinmoment

Die aus den Spektren berechneten isotropen Spinmomente sind in Tabelle 5.4 auf Seite 73 aufgelistet und in Abbildung 5.18 gegen den c' -Gitterparameter aufgetragen. Es fällt auf, dass das magnetische Spinmoment für alle Proben im Rahmen der Messungenauigkeit unabhängig von der Verspannung ist. Das mittlere Spinmoment beträgt $m_{\text{spin}} = 0,74 \pm 0,03 \mu_B/\text{Ru}$.

Zum Vergleich sind auch die magnetischen Momente eingetragen, die mit Hilfe

Tabelle 5.3: Effektives magnetisches Spinmoment senkrecht zur Filmebene m_{eff}^{\perp} und effektives magnetisches Moment in der Filmebene $m_{\text{eff}}^{\parallel}$. Die drei Proben, die sich in ihrem effektiven magnetischen Moment von den anderen Proben unterscheiden, sind fett gedruckt. Das effektive magnetische Moment $m_{\text{eff}}^{\parallel}$ konnte nicht für alle Proben bestimmt werden.

Probe	Substrat	m_{eff}^{\perp} (μ_B/Ru)	$m_{\text{eff}}^{\parallel}$ (μ_B/Ru)
MW89	DSO	1,00±0,02	-
MW158	DSO	0,89±0,13	0,87±0,14
MW191	DSO	1,14±0,10	0,50±0,09
MW80	STO	0,85±0,08	-
MW86	STO	0,92±0,01	-
MW94	STO	0,60±0,11	-
MW190	STO	0,98±0,004	0,77
MW81	LSAT	0,09±0,03	-
MW88	LSAT	0,14±0,13	-
MW150	LSAT	0,18±0,04	0,95±0,22
MW127	LSAT	0,83±0,04	0,69±0,16
MW170	LSAT	0,69±0,04	0,75±0,01
MW189	LSAT	0,93±0,12	0,54±0,16
MW93	NGO	0,58±0,21	-
MW192	NGO	0,80±0,07	0,41±0,15

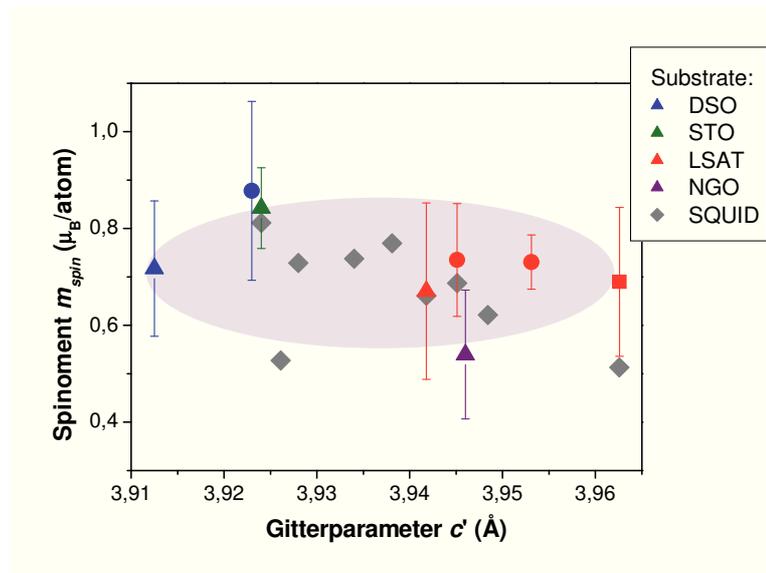


Abbildung 5.18: Aus den Summenregeln berechnetes Spinmoment in Abhängigkeit vom Gitterparameter c' in Wachstumsrichtung. Kreise: Proben der Charge 1, Dreiecke: Proben der Charge 2. Proben mit quadratischen Symbolen kennzeichnen eine Gruppe von Proben, die sich in ihrem effektiven Spinmoment von den anderen Proben unterscheidet (siehe Abb. 5.17, Seite 70).

der Messungen mit dem SQUID-Magnetometer bestimmt wurden (graue Rauten, Werte aus Tabelle 5.1 auf Seite 60). Die Werte, die aus den SXMCD-Spektren berechnet wurden und die Werte aus den SQUID-Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung im Rahmen des Fehlers.

Spinmoment: Diskussion der Ergebnisse von Okamoto et al.

Die durch die SXMCD-Messungen bestimmten magnetischen Spinmomente der polykristallinen Proben von Okamoto et al. [24] betragen nur etwa 60 % der mit dem SQUID-Magnetometer bestimmten Momente. Als Erklärung für diese Diskrepanz geben die Autoren einen möglichen Unterschied zwischen der Magnetisierung an der Oberfläche der Probe und im Filmvolumen an. So könnte durch die oberflächensensitive TEY-Methode ein anderes magnetisches Moment bestimmt werden als bei den über das ganze Volumen integrierenden SQUID-Messungen. In diesem Fall werden von Okamoto et al. bessere Ergebnisse für frisch gespaltene Proben oder einkristalline dünne Filme erwartet.

Als zweite Möglichkeit wird angegeben, dass die Summenregeln eigentlich für atomare Wellenfunktionen gültig sind, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ aber itineranten Charakter aufweist. So könnte es möglich sein, dass die Summenregeln bei diesem Materialsystem nicht anwendbar sind. Da die Summenregeln auch für Metalle wie Eisen, Kobalt und Nickel

Tabelle 5.4: Spinmoment m_{spin} , berechnet mit Hilfe der Summenregeln. Die Probe, die sich in ihrem effektiven magnetischen Moment von den anderen Proben unterscheidet, ist fett gedruckt.

Probe	Substrat	m_{spin} (μ_B/Ru)
MW158	DSO	0,88±0,18
MW191	DSO	0,72±0,14
MW190	STO	0,84±0,08
MW150	LSAT	0,69±0,15
MW127	LSAT	0,73±0,12
MW170	LSAT	0,73±0,06
MW189	LSAT	0,67±0,18
MW192	NGO	0,54±0,13

gültig sind, ist dieser Erklärungsversuch eher unwahrscheinlich.

Wir vermuten, dass eine wahrscheinlichere Erklärung in den zusätzlichen Beiträgen der 5s-Zustände im Absorptionsspektrum begründet liegt. Korrigiert man das Spektrum nicht um den Anteil dieser Zustände, so erhält man eine integrierte Intensität des Absorptionsspektrums, welche zu groß ist. Folglich ist das berechnete magnetische Moment zu klein (vergl. Gleichungen 4.1 und 4.2 in Unterabschnitt 4.2.2). Bei der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Auswertung wurden die 5s-Zustände bei der Integration ausgespart, und die magnetischen Momente der SQUID-Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Spinmomenten der SXMCD-Messungen. So ist auch die Vermutung von Okamoto et al. eher unzutreffend, dass der TEY für diese Messungen zu oberflächensensitiv sein könnte.

Vergleich chemischer Druck und biaxialer Druck (II)

Okamoto et al. beobachten eine Abhängigkeit des Spinmoments vom Kalziumgehalt. Das Spinmoment der dünnen Filme zeigt aber keine Abhängigkeit von der Verspannung. Dies weist, wie auch bereits die Form der NEXAFS-Spektren, auf eine unterschiedliche Auswirkung der biaxialen Verspannung und des chemischen Drucks auf die magnetischen Eigenschaften von $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ hin.

Anisotropieterm der Spindichte

Die zweite Komponente des effektiven Spinmoments ist der Anisotropieterm der Spindichte. Erstmals konnte in der vorliegenden Arbeit der Anisotropieterm der Spindichte für $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Proben bestimmt werden, da dessen Bestimmung für die polykristallinen Proben von Okamoto et al. nicht möglich ist; der Anisotropieterm mittelt sich in diesem Fall zu Null. Der Anisotropieterm liefert Informationen über die Ver-

teilung der Spindichte in der Probe (siehe auch Unterabschnitt 4.2.2). Die Werte sind in Tabelle 5.5 auf Seite 75 angegeben. (Für die Proben, für die keine Messungen unter streifendem Einfall vorhanden sind, wird der Anisotropieterm mit dem gemittelten Spinmoment berechnet.) In Abbildung 5.19 *links* ist der Anisotropieterm abhängig

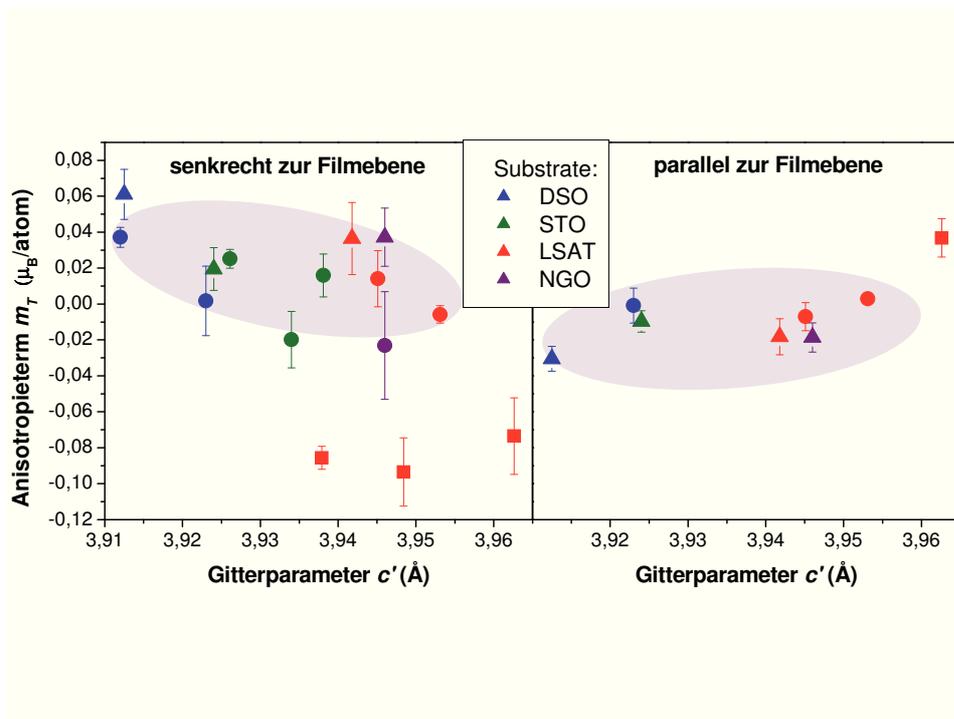


Abbildung 5.19: Anisotropieterm in Abhängigkeit vom Gitterparameter in Wachstumsrichtung c' . Kreise: Proben der Charge 1, Dreiecke: Proben der Charge 2. *links*: Anisotropieterm senkrecht zur Filmebene. Senkrecht zur Filmebene sinkt der Anisotropieterm mit wachsender Kompression des Films. *rechts*: Anisotropieterm in der Filmebene. In der Filmebene steigt der Anisotropieterm mit wachsender Kompression des Films. Proben mit quadratischen Symbolen kennzeichnen eine Gruppe von Proben, die sich in ihrem effektiven Spinmoment von den anderen Proben unterscheidet (siehe Abb. 5.17, Seite 70).

vom c' -Gitterparameter aufgetragen.

Die Komponente des Anisotropieterms in Wachstumsrichtung m_T^\perp (Abb. 5.19 *links*) sinkt für steigende c' -Gitterparameter, also mit steigender kompressiver Verspannung in der Filmebene, bis auf $0\mu_B/(\text{Ru}\cdot\text{\AA})$ ab. Die Steigung beträgt $-0,90\pm 0,50\mu_B/(\text{Ru}\cdot\text{\AA})$. In der Filmebene (Abb. 5.19 *rechts*) hingegen steigt der Anisotropieterm m_T^\parallel mit $0,34\pm 0,31\mu_B/(\text{Ru}\cdot\text{\AA})$ von negativen Werten bis auf Null an. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass die Anisotropie der Spindichte mit steigender kompressiver Verspannung verschwindet.

Tabelle 5.5: Anisotropieterm senkrecht zur Filmebene m_T^\perp und Anisotropieterm in der Filmebene m_T^\parallel , berechnet mit Hilfe der Summenregeln. Für die Proben, bei denen keine Messungen unter streifendem Einfall erfolgreich waren, wird der Anisotropieterm mit dem gemittelten Spinnmoment berechnet. Diese Werte sind in der Tabelle kursiv geschrieben.

Probe	Substrat	m_T^\perp (μ_B/Ru)	m_T^\parallel (μ_B/Ru)
MW89	DSO	<i>0,0372±0,0055</i>	-
MW158	DSO	<i>0,0018±0,0194</i>	<i>-0,0009±0,0097</i>
MW191	DSO	<i>0,0611±0,0139</i>	<i>-0,0305±0,0070</i>
MW80	STO	<i>0,0159±0,0120</i>	-
MW86	STO	<i>0,0252±0,0052</i>	-
MW94	STO	<i>-0,0199±0,0158</i>	-
MW100	STO	<i>0,0092±0,0097</i>	<i>-0,0046±0,0048</i>
MW155	STO	<i>0,0010±0,0076</i>	<i>-0,0050±0,0038</i>
MW190	STO	<i>0,0195±0,0119</i>	<i>-0,0097±0,0059</i>
MW81	LSAT	<i>-0,0935±0,0190</i>	-
MW88	LSAT	<i>-0,0857±0,0064</i>	-
MW150	LSAT	<i>-0,0735±0,0213</i>	<i>0,0368±0,0106</i>
MW127	LSAT	<i>0,0141±0,0156</i>	<i>-0,0071±0,0078</i>
MW170	LSAT	<i>-0,0058±0,0049</i>	<i>0,0029±0,0024</i>
MW189	LSAT	<i>0,0365±0,0200</i>	<i>-0,0182±0,0100</i>
MW93	NGO	<i>-0,0231±0,0300</i>	-
MW192	NGO	<i>0,0372±0,0162</i>	<i>-0,0186±0,00811</i>

Erklärung der Verspannungsabhängigkeit der Anisotropie der Spindichte

Für die voll besetzten Zustände, also für $4d-t_{2g}$ -„spin-up“- $3p$ - und energetisch tiefer liegende Zustände, ist die Spindichte isotrop verteilt. Dies ist in Abbildung 5.20 [42] ver-

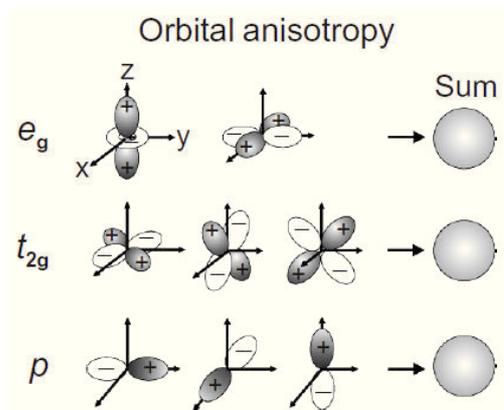


Abbildung 5.20: Die Summe der e_g -Orbitale, die Summe der t_{2g} -Orbitale und die Summe der p -Orbitale ist kugelsymmetrisch, also isotrop [42].

anschaulicht. Lediglich die teilweise besetzten $4d-t_{2g}$ -„spin-down“-Zustände können Ursache für eine Anisotropie der Spindichte sein.

Daher werden die $4d-t_{2g}$ -Zustände im Folgenden genauer betrachtet. Diese sind in einem Termschema in Abbildung 5.21 dargestellt. Links ist der Fall entarteter Zustände

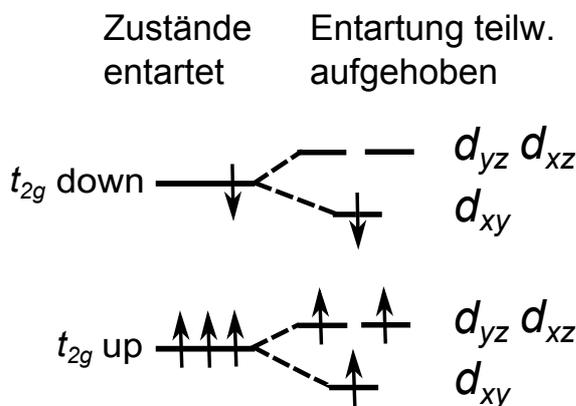


Abbildung 5.21: Schema der t_{2g} -Zustände. Links: Die Zustände sind aufgrund der Austauschwechselwirkung in „spin-up“ und „spin-down“-Zustände aufgespalten. Die Orbitale sind bei der Besetzung durch die Elektronen gleichberechtigt. Rechts: Die Zustände sind durch eine Jahn-Teller-Verzerrung zusätzlich aufgespalten. Das d_{xy} ist vollständig besetzt, die d_{yz} und d_{xz} Orbitale sind nur mit einem Elektron besetzt. Die Isotropie der Spindichte ist aufgehoben.

gezeigt. In diesem Fall sind die Zustände gleichberechtigt und die vier Elektronen gleichmäßig in den Zuständen verteilt; die Anisotropie der Spindichte ist Null. Rechts

in der Abbildung ist die Entartung aufgehoben. Dies ist z.B. durch eine Jahn-Teller-Verzerrung des Oktaeders möglich, bei der die Entartung der d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale bestehen bleibt, aber für das d_{xy} -Orbital aufgehoben ist. Die energetische Absenkung der d_{xy} -Orbitale, wie in diesem Termschema dargestellt, kommt durch eine Dehnung des Sauerstoffoktaeders in der xy -Ebene zustande.

Im Falle einer Stauchung des Oktaeders in der xy -Ebene wäre das d_{xy} -Orbital energetisch angehoben und die d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale energetisch abgesenkt. Auch dieser Fall würden die beobachteten Effekte an der Ru- $M_{2,3}$ - und an der O-K-Kante erklären. Die Dehnung scheint jedoch wahrscheinlicher, da die Filme bei auftretender Anisotropie für die DSO-Substrate in der Ebene relativ am stärksten gedehnt sind und in Wachstumsrichtung, also in z -Richtung gestaucht sind. Daher wird im Folgenden lediglich die Dehnung des Sauerstoffoktaeders in der xy -Ebene diskutiert.

In Abbildung 5.21 erkennt man, dass für diesen Fall die d_{xy} -Orbitale vollständig besetzt sind, während die d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale jeweils nur mit einem „spin-up“ Elektron besetzt sind. In diesem Fall ist die Spindichte anisotrop. Die beobachtete Anisotropie bei Stauchung der Filme ist also durch eine energetische Aufspaltung der t_{2g} -Zustände, durch das Auftreten einer Jahn-Teller-Verzerrung erklärbar.

Dieses Aufspalten der t_{2g} -Zustände resultiert in einer energetischen Verschiebung dieser Zustände. Da die O-K-Kante aufgrund der Hybridisierung der O- $2p$ - mit den $4d$ -Zuständen die Abstände des Termschemas in Abbildung 5.21 widerspiegelt, sollte die Verschiebung der Zustände in den SXMCD-Spektren der O-K-Kante aufzufinden sein. Im folgenden Abschnitt 5.3 werden diese Spektren auf eine Bestätigung der oben beschriebenen Erklärung für das Verschwinden des Anisotropie Terms hin untersucht.

Bahnmoment

Im Folgenden werden die aus den Summenregeln berechneten Bahnmomente vorgestellt. Diese sind in Tabelle 5.6 aufgelistet und in Abbildung 5.22 gegen die c' -Gitterparameter aufgetragen. Für alle Proben ist das Bahnmoment in der Filmebene $m_{\text{Bahn}}^{\parallel}$ sowie in Wachstumsrichtung m_{Bahn}^{\perp} sehr klein. Wie bereits in Unterabschnitt 4.2.2 erwähnt, wird für dieses System tatsächlich ein kleines Bahnmoment in der Größe von 5%-10% des Spinmoments erwartet. Das gemittelte Spinmoment wird in Unterabschnitt 5.2.3 zu $0,74 \mu_B/\text{Ru}$ bestimmt. Die Bahnmomente sind somit kleiner als die erwartete Größenordnung.

Die Messungen von Okamoto et al. ergaben für den gesamten Dotierungsbereich ebenfalls sehr kleine Bahnmomente.

5.3 Die O-K-Kante

In diesem Abschnitt werden zunächst die gemessenen Spektren der O-K-Kante beschrieben. Anhand dieser Spektren können Werte für das Kristallfeld und die Austausch-

Tabelle 5.6: Bahnmoment senkrecht zur Filmebene m_{Bahn}^{\perp} und Bahnmoment in der Filmebene $m_{\text{Bahn}}^{\parallel}$, berechnet mit Hilfe der Summenregeln. Die drei Proben, die sich in ihrem effektiven magnetischen Moment von den anderen Proben unterscheiden, sind fett gedruckt. Bei den Proben, für die keine Messungen unter streifendem Einfall funktioniert haben, kann keine Bahnmomentkomponente in der Filmebene angegeben werden.

Probe	Substrat	m_{Bahn}^{\perp} (μ_B/Ru)	$m_{\text{Bahn}}^{\parallel}$ (μ_B/Ru)
MW89	DSO	-0,030±0,040	-
MW158	DSO	0,019±0,087	-0,005±0,094
MW191	DSO	0,059±0,046	0,005±0,068
MW80	STO	-0,018±0,068	-
MW86	STO	-0,007±0,016	-
MW94	STO	-0,010±0,041	-
MW190	STO	0,038±0,003	0,026±0,070
MW81	LSAT	0,024±0,045	-
MW88	LSAT	0,022±0,046	-
MW150	LSAT	0,012±0,021	-0,024±0,138
MW127	LSAT	-0,021±0,040	-0,018±0,131
MW170	LSAT	0,018±0,057	0,024±0,008
MW189	LSAT	0,015±0,056	0,053±0,083
MW93	NGO	-0,004±0,044	-
MW192	NGO	0,021±0,088	0,052±0,091

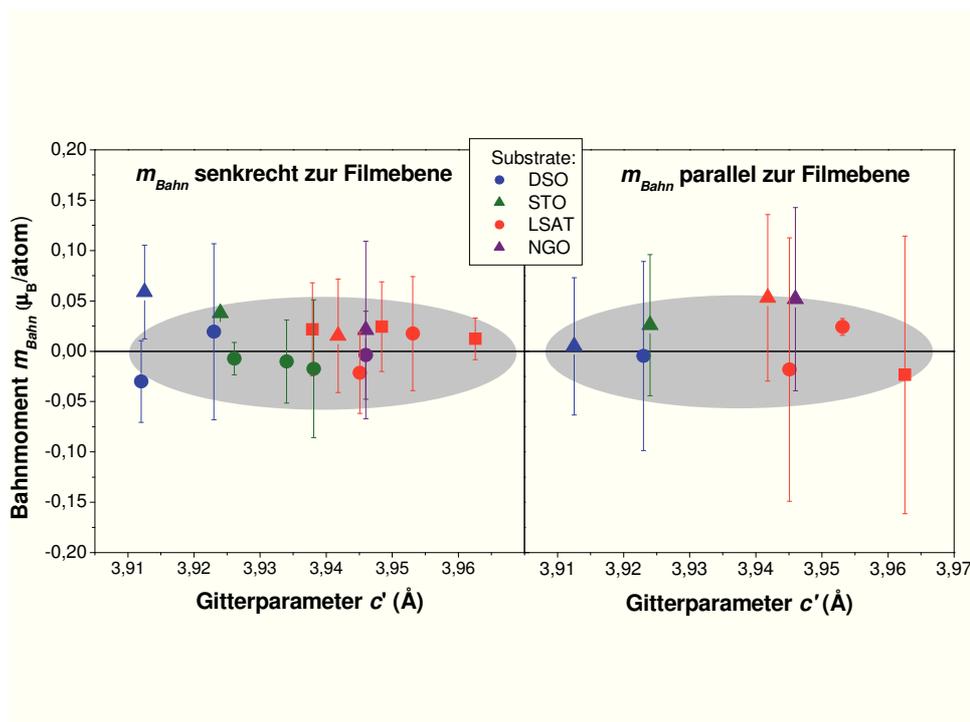


Abbildung 5.22: Bahnmomente, berechnet mit den Summenregeln. Kreise: Proben der Charge 1, Dreiecke: Proben der Charge 2. Links: Bahnmoment senkrecht zur Filmebene. Rechts: Bahnmoment in der Filmebene. Proben mit quadratischen Symbolen kennzeichnen eine Gruppe von Proben, die sich in ihrem effektiven Spinnmoment von den anderen Proben unterscheidet (siehe Abb. 5.17, Seite 70).

wechselwirkung abgeschätzt werden, da die Sauerstoffkante durch die Hybridisierung der unbesetzten Zustandsdichte der Ru-4*d*-Zustände mit den O-2*p*-Zuständen auch Informationen über die energetischen Abstände der unbesetzten *e_g*- und *t_{2g}*-Zustände liefert.

Mit Hilfe der in Unterabschnitt 5.3.2 vorgestellten SXMCD-Messungen an der Sauerstoffkante können ferner Aussagen über den Magnetismus am Sauerstoffion gemacht werden. Durch den Vergleich der Spektren mit Literaturdaten werden die für den Magnetismus zuständigen Elektronenzustände bestimmt. Anhand der Summenregeln wird anschließend die Größe des magnetischen Moments am Sauerstoffion abgeschätzt. Zudem werden die SXMCD-Spektren auf Abhängigkeit von der Verspannung und auf Konsistenz zu den Ergebnissen der Ruthenkante untersucht. Der Vergleich der beobachteten Effekte mit den Ergebnissen für die Dotierungsserie von Okamoto et al. liefert einen Vergleich des Einflusses der Verspannung und des chemischen Drucks auf die elektronische Struktur.

5.3.1 Elektronische Struktur: NEXAFS

Beschreibung der Absorptionskante

In Abbildung 5.23 ist ein Beispiel für eine Messung der O-K-Kante gezeigt. Diese

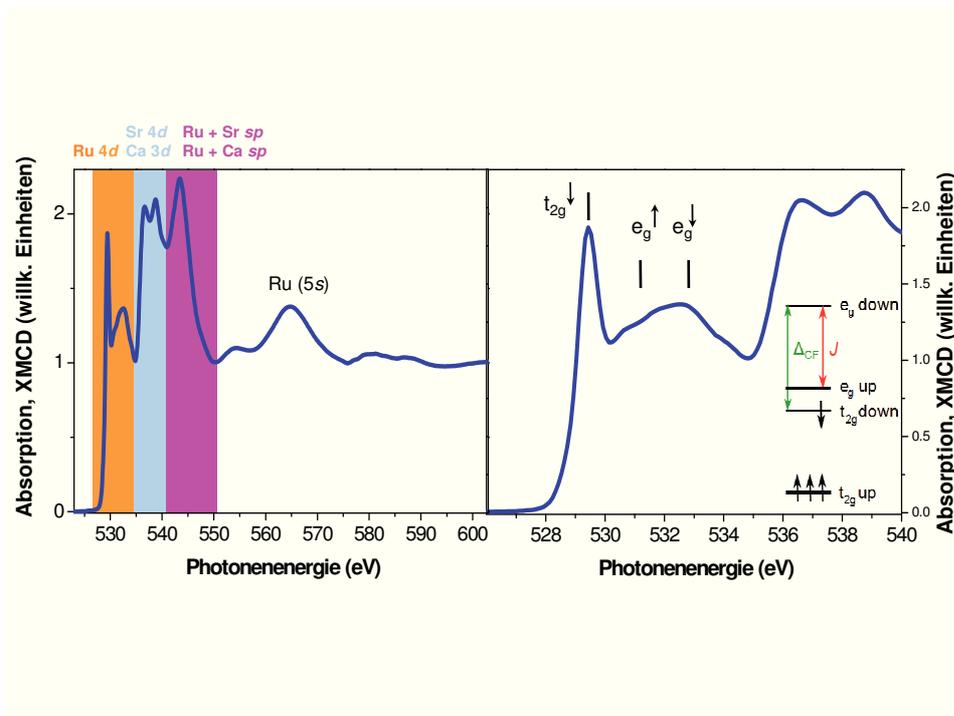


Abbildung 5.23: Links: Absorptionsspektrum der O-K-Kante. Die farblich markierten Bereiche können der Hybridisierung der Ru-, Ca- und Sr-Zustände mit den O-Zuständen zugeordnet werden. Rechts: Die Strukturen des Bereichs der Ru-O-Hybridisierung können den Ru- e_g -„spin-up“ und Ru- e_g -„spin-down“, sowie den Ru- t_{2g} -„spin-down“-Zuständen zugeordnet werden [79].

beginnt bei $E_{ph} \approx 529$ eV und wird bei $E_{ph} \approx 600$ eV nahezu strukturlos. Die O-K-Kante ist, wie in Kapitel 3.2 bereits diskutiert, im Gegensatz zu der Ru- $M_{2,3}$ -Kante von Bandstruktureffekten dominiert. Die verschiedenen Strukturen der O-K-Kante haben ihren Ursprung in der Hybridisierung der O- $2p$ -Zustände mit verschiedenen Zuständen der anderen in diesem Material vorhandenen Elemente. Die Strukturen von $E_{ph} \approx 525$ eV bis $E_{ph} \approx 535$ eV (oranger Bereich in Abb.5.23) sind der Hybridisierung der O- $2p$ -Zustände mit den Ru- $4d$ -Zuständen zuzuordnen. Der Energiebereich von $E_{ph} \approx 535$ eV bis $E_{ph} \approx 541$ eV (blau) ist mit der Hybridisierung der O-K-Zustände mit den Sr- $4d$ - und den Ca- $3d$ -Zuständen assoziiert. Die Struktur im Energiebereich von $E_{ph} \approx 541$ eV bis $E_{ph} \approx 550$ eV (violett) ist mit den (Ru+Sr) sp - und (Ru+Ca) sp -Zuständen

verbunden. Bei der Energie von ca. $E_{ph}=565$ eV liegen die Peaks der Ru-5s *sp*-Zustände [24].

Wie bei den Ru- $M_{2,3}$ -Spektren ist es für die Diskussion der SXMCD-Signale an der O-K-Kante interessant zu wissen, welcher Bereich des Spektrums der Hybridisierung der O-2*p*-Zustände mit den 4*d*- t_{2g} - bzw. 4*d*- e_g -Zuständen zuzuordnen ist. Rechts in Abbildung 5.23 ist der Energiebereich, der der Hybridisierung mit den Ru-4*d*-Zuständen assoziiert ist, vergrößert dargestellt. Die Zuordnung der Strukturen der e_g -„spin-up“- , e_g -„spin-down“- und der t_{2g} -Zustände ist Referenz [79] entnommen und in Abbildung 5.23 *rechts* eingezeichnet.

Abschätzung von Δ_{CF} und J

Diese Zuordnung der Zustände ermöglicht es, das Kristallfeld und die Austauschwechselwirkung abzuschätzen. Wie bereits erwähnt, bleiben bei der Hybridisierung der Sauerstoff- mit den Ruthenzuständen die Abstände der Ru- t_{2g} - und der Ru- e_g -Zustände näherungsweise erhalten. So kann aus der Position der e_g - und t_{2g} -Zustände entsprechend dem Termschema in Abbildung 5.23 *links* die Größe der Austauschwechselwirkung J und des Kristallfeldes Δ_{CF} abgeschätzt werden. Der energetische Abstand der t_{2g} -„spin down“- und der e_g -„spin down“-Zustände liefert dabei einen Wert des Kristallfeldes von etwa 3 eV und der Abstand der e_g -„spin up“- und der e_g -„spin down“-Zustände liefert einen Wert der Austauschwechselwirkung J von etwa 1,9 eV. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Werten aus der Literatur: $\Delta_{CF} = 3$ eV und $J = 1,5 - 1,8$ eV [78] und werden durch die in Unterabschnitt 5.2.1 vorgestellten Multiplertrechnungen der Ru- $M_{2,3}$ -Kante bestätigt.

5.3.2 Magnetismus: SXMCD

In diesem Unterabschnitt werden die Ergebnisse der SXMCD-Messungen an der O-K-Kante vorgestellt. Die Absorptionsspektren der O-K-Kante sind in Abbildung 5.24 für beide Magnetisierungsrichtungen gezeigt (hell- und dunkelblau). Man erkennt, wie auch bei den Ru- $M_{2,3}$ -Kanten, unmittelbar an den Absorptionsspektren, dass der SXMCD-Effekt auch an der O-K-Kante klein ist. In Abbildung 5.24 ist zusätzlich die Differenz dieser beiden Spektren, das SXMCD-Spektrum, zehnfach vergrößert eingezeichnet (türkis).

Das SXMCD-Signal besitzt das gleiche Vorzeichen wie das SXMCD-Signal der Ru- M_3 -Kante. Bei allen Proben liegt das SXMCD-Signal der O-K-Kante in dem Bereich, in dem die t_{2g} -Zustände dominieren. Dies ist völlig konsistent zu den Beobachtungen an der Ru- $M_{2,3}$ -Kante.

Anwendung der Summenregel

Das magnetische Moment am Sauerstoff existiert durch Elektronenaustausch zwischen dem Ruthen- und dem Sauerstoffion. Mit Hilfe der Summenregeln kann das

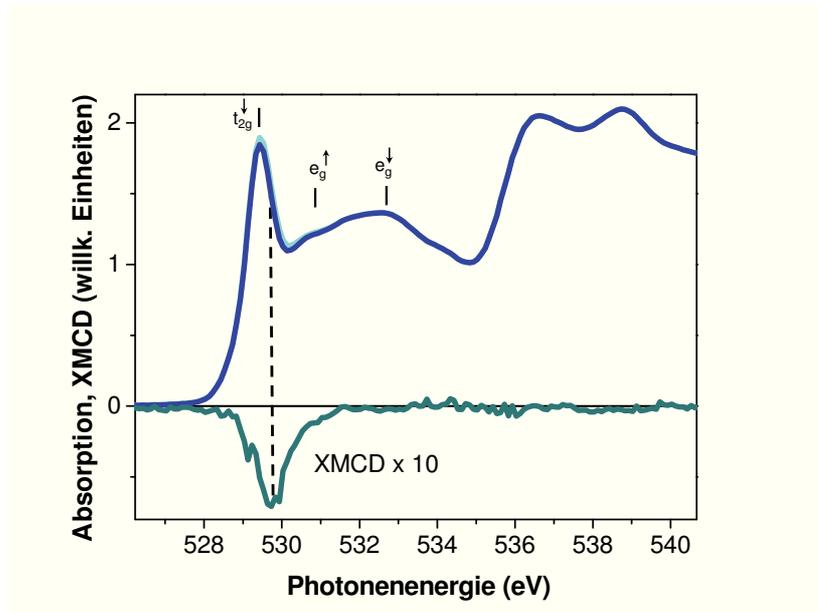


Abbildung 5.24: Ausschnitt des Absorptionsspektrums der O-K-Kante. Die Zustände, die in den jeweiligen Bereichen des Absorptionsspektrums dominieren, sind im Spektrum kenntlich gemacht[79]. Das SXMCD-Signal ist zehnfach vergrößert eingezeichnet. Man erkennt, dass das SXMCD-Signal hauptsächlich durch die t_{2g} -Zustände hervorgerufen wird.

magnetische Bahnmoment am Sauerstoffion abgeschätzt werden. Die Werte für das magnetische Moment sind in Tabelle 5.7 allgemein angegeben. Aus den in Unterabschnitt 5.2.1 vorgestellten Multiplettrechnungen an der Ru- $M_{2,3}$ -Kante erhält man auch die Anzahl der Löcher am Sauerstoffplatz. Es ergibt sich daraus ein Wert von $n_h^O = 0,28$. Mit einer Löcheranzahl von 0,28 ergeben sich magnetische Momente mit sehr kleinen Werten zwischen ungefähr $3 \cdot 10^{-4} \mu_B/\text{Ru}$ und $5 \cdot 10^{-4} \mu_B/\text{Ru}$.

Bei den Messungen der polykristallinen Proben wird das Bahnmoment für $n_h^O = 1$ mit $\leq 10^{-2} \mu_B/\text{Ru}$ angegeben [24]. In dieser Arbeit ist das Bahnmoment für die gleiche Anzahl an Löchern mit $10^{-3} \mu_B/\text{Ru}$ eine Größenordnung kleiner.

Tabelle 5.7: Abgeschätztes magnetisches Moment am Sauerstoffplatz.

Probe	Substrat	Magnetisches Moment (μ_B/Ru)
MW192	NGO	$1,2 \cdot 10^{-3} \cdot n_h^O$
MW189	LSAT	$1,8 \cdot 10^{-3} \cdot n_h^O$
MW190	STO	$1,0 \cdot 10^{-3} \cdot n_h^O$
MW191	DSO	$1,1 \cdot 10^{-3} \cdot n_h^O$

Abhängigkeit von der Verspannung

Zur Diskussion der Verspannungsabhängigkeit der SXMCD-O-K-Spektren werden die Spektren für Proben auf den vier verwendeten Substraten (NGO, LSAT, STO, DSO) verglichen. Dazu sind in Abbildung 5.25a) die SXMCD-Signale für Proben auf den

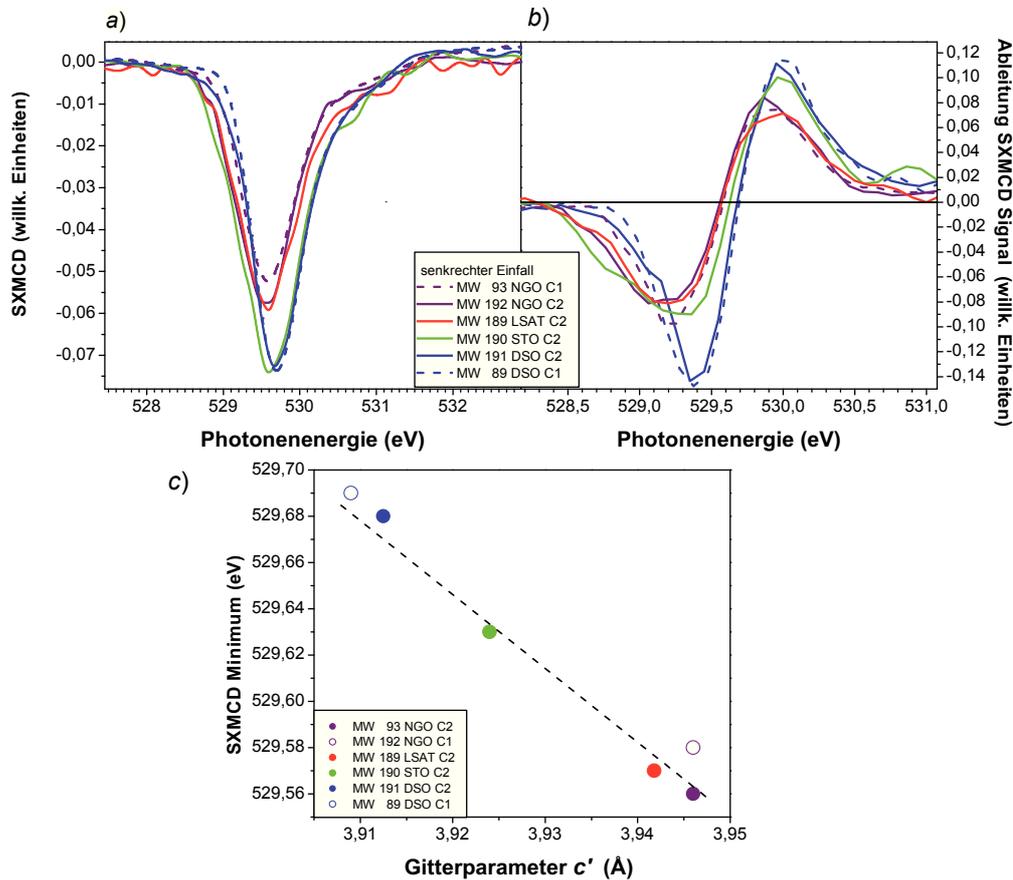


Abbildung 5.25: a) SXMCD-Signale an der O-K-Kante verschiedener Proben auf NGO-, LSAT-, STO- und DSO-Substraten. b) Erste Ableitung der SXMCD-Signale. c) Energieposition des Minimums des SXMCD-Signals, bestimmt aus dem Nulldurchgang der ersten Ableitung, aufgetragen gegen die c' -Gitterparameter. Das Minimum wandert für ansteigenden kompressiven Druck zu kleineren Energien.

vier verwendeten Substraten aufgetragen. Die Form der Spektren ist sehr ähnlich. Der geringe Unterschied in der Höhe des Signals führt lediglich zu einem geringen Unterschied in den Bahnmomenten (siehe Tabelle 5.7 auf Seite 82).

Die Energieposition des Minimums variiert hingegen abhängig vom Substrat. Da es leichter ist, das Minimum anhand der Ableitung zu bestimmen, sind diese in Abbildung 5.25b) ebenfalls dargestellt. Die daraus abgelesenen Energiepositionen sind

in Abbildung 5.25c) in Abhängigkeit von dem c' -Gitterparameter aufgetragen. Man sieht deutlich, dass sich das Signal für steigende kompressive Verspannung in Richtung kleinerer Energien schiebt. Dies ist konsistent zu den Beobachtungen an der Ru- $M_{2,3}$ -Kante. Für kompressive Verspannung verschwindet dort der Anisotropie-term der Spindichte. Dies wurde durch eine Entartung der t_{2g} -Zustände erklärt. Für die unbesetzten Zustände bedeutet dies eine energetische Absenkung der Zustände (siehe Termschema in Abbildung 5.21). Diese Absenkung wurde nun mit den Beobachtungen an der O- K -Kante bestätigt. Die energetische Verschiebung der SXMCD-Minima beträgt insgesamt 120 meV für eine relative Verspannung von -2,1% zwischen den Filmen auf DSO und NGO.

Die energetische Position des SXMCD-Signals der polykristallinen Proben von Okamoto et al. scheint für den kompletten Dotierungsbereich konstant zu sein. Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, bewirkt der chemische Druck lediglich eine Verkippung, aber keine Verzerrung der Oktaeder, wodurch die relativen Energien der Zustände konstant bleiben. Auch der hydrostatische Druck hat nur Auswirkungen auf die Verkippung der Oktaeder (siehe Abschnitt 2.2). Somit haben der chemische und der hydrostatische Druck ähnliche Auswirkungen auf die strukturellen und elektronischen Zustände, während die biaxiale Verspannung sich in ihrem Einfluss, durch die Verzerrung des Sauerstoffoktaeders, von den anderen beiden Methoden grundlegend unterscheidet.

Die Werte des Anisotropie-terms betragen etwa 10% der Werte der Spinmomente. Beide Größen wurden aus dem SXMCD-Signal an der Ru- $M_{2,3}$ -Kante gewonnen. Dieses ist im Vergleich zur Absorptionskante sehr klein. Der Anisotropie-term ist also lediglich ein Prozenteffekt dieses kleinen SXMCD-Signals. Trotzdem ist es in dieser Arbeit gelungen, einen verspannungsabhängigen Effekt dieser Größenordnung im Anisotropie-term zu beobachten und eine Erklärung für diesen zu finden. Diese Erklärung konnte anschließend durch die SXMCD-Messungen an der O- K -Kante bestätigt werden, da es bei diesen Messungen sogar gelungen ist, eine Aufspaltung der Zustände zu beobachten, die lediglich wenige 10 meV beträgt.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen der Röntgenabsorption im Nahkantenbereich (NEXAFS) und des magnetischen Zirkulardichroismus (SXMCD) an dünnen verspannten $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ -Filmen durchgeführt. Als Proben wurden epitaktische $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{RuO}_3$ -Schichten auf den Substratmaterialien GdScO_3 , DyScO_3 , SrTiO_3 (STO), $(\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7})(\text{Al}_{0,65}\text{Ta}_{0,35})\text{O}_3$ (LSAT) und NdGaO_3 von M. Wissinger aus unserem Institut zur Verfügung gestellt. Die unterschiedlichen Gitterparameter der Substrate zum relaxierten Material ergaben nominelle Gitterfehlpassungen im Bereich von +1,2 % bis -1,3 %. Die resultierenden c' -Gitterparameter deuten darauf hin, dass tatsächlich verschiedene Verspannungsgrade erzielt werden konnten, allerdings verschoben in Richtung Stauchung.

Eine besondere Herausforderung der spektroskopischen Messungen lag in dem großen Untergrund im Bereich der Ru- $M_{2,3}$ -Kante, der von den unmittelbar benachbarten Ru- $M_{4,5}$, Sr- und Ca- $L_{2,3}$ -Kanten herrührt. Dieser machte es notwendig, die Proben im Vorfeld der NEXAFS- und SXMCD-Messungen besonders intensiv zu charakterisieren. Dazu wurden die Schichten mit Hilfe von Röntgendiffraktion, Photoelektronenspektroskopie, Photoelektronemissionsmikroskop und SQUID-Magnetometer untersucht. Die Messungen zeigten, dass nahezu alle Filme epitaktisch aufgewachsen sind und die gewünschte Zusammensetzung besitzen. Die Curietemperatur der Filme auf STO und LSAT wies zudem die für eine Kompression des Materials erwartete Reduktion auf. Messungen der magnetischen Momente mit Hilfe des SQUID-Magnetometers zeigten, dass diese bei den meisten Proben vorzugsweise in der Filmebene liegen. Bei drei Proben auf LSAT war die Magnetisierung hingegen senkrecht zur Filmebene ausgerichtet. Dies lässt vermuten, dass die Schichten mit einer um 90° verkippten Einheitszelle aufgewachsen sind.

Die NEXAFS- und SXMCD-Messungen wurden an der Weichröntgen-Analytik-Anlage (WERA) an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA des KIT durchgeführt. Durch den Vergleich der NEXAFS-Messungen an der Ru- $M_{2,3}$ -Kante mit Multiplettrechnungen [39] wurde die Valenz der Ruthenionen zu Ru^{4+} bestimmt. Außerdem konnten dadurch bestimmte Spektralbereiche den t_{2g} - und e_g -Niveaus zugeordnet werden. Mit Hilfe von Literaturdaten erfolgte diese Zuordnung ebenfalls bei den Absorptionsspektren der O- K -Kante. So konnten an diesen Absorptionskanten das Kristallfeld und die Austauschwechselwirkung abgeschätzt werden.

Das SXMCD-Signal erhält man durch die Differenzbildung zweier Absorptions-

spektren, die mit entgegengesetztem Magnetfeld und zirkularpolarisierter Weichröntgenstrahlung aufgenommen werden. Die Messungen zeigten magnetische Momente sowohl für die Ruthen- als auch für die Sauerstoffionen, welche mit Hilfe der Absorptionsmessungen den t_{2g} -Zuständen zugeordnet wurden. Das magnetische Moment am Sauerstoffion ist durch Elektronenaustausch zwischen den Ruthen- und Sauerstoffionen zu erklären.

Mit Hilfe der Summenregeln konnten die magnetischen Spinmomente, die Bahnmomente sowie die Anisotropieterme der Spindichte der Ruthenionen bestimmt werden. Dabei ergab sich, dass die Bahnmomente im kompletten Verspannungsbereich sehr gering sind.

Der Vergleich der aus den SXMCD-Signalen berechneten Spinmomente mit den magnetischen Momenten der Messungen am SQUID-Magnetometer liefert eine gute Übereinstimmung. Zudem stellte sich heraus, dass die Spinmomente unabhängig von der Verspannung des Filmes sind. Messungen von Okamoto et al. [24] an polykristallinen Proben hatten hingegen eine Abhängigkeit des Spinmoments vom chemischen Druck ergeben. Dieser Unterschied ist ein Hinweis auf die unterschiedliche Wirkung von chemischem Druck und biaxialem Druck durch Verspannung.

Erstmalig konnte für dieses Material der Anisotropieterm gemessen werden, der Informationen über die Anisotropie der Spindichte liefert. Bei den bisher in der Literatur vorgestellten Messungen an polykristallinen Proben konnte dieser Term nicht bestimmt werden, da sich die Richtungsabhängigkeit der Spindichte bei diesen Proben herausmittelt. Eine besondere Herausforderung bei der Bestimmung dieses Terms in der vorliegenden Arbeit war, dass dafür bei jedem Spektrenpaar eine relative Abweichung des Untergrunds von 10^{-4} oder kleiner notwendig ist.

Bei diesen Messungen zeigte sich, dass sich der Anisotropieterm mit der Verspannung ändert: Für die am geringsten gestauchten Filme ist die Spindichte anisotrop. Dies kann durch eine Aufspaltung der t_{2g} -Zustände aufgrund einer Jahn-Teller-Verzerrung des Sauerstoffoktaeders erklärt werden. Sowohl Anisotropie (vergl. Ru- $M_{2,3}$ -Kante) als auch die Jahn-Teller-Verzerrung (vergl. O- K -Kante) werden mit steigender Kompression in der Filmebene geringer und verschwinden für die am stärksten gestauchten Filme.

Die Interpretation des oben beschriebenen Effektes wird durch die Ergebnisse der SXMCD-Messungen an der O- K -Kante bestätigt: Die SXMCD-Minima weisen untereinander eine von der Verspannung abhängige Verschiebung auf. Das Minimum schiebt bei steigender Kompression der Filme von höheren zu niedrigeren Energien. Auch diese Beobachtung ist durch ein Aufspalten der t_{2g} -Zustände zu erklären, da dies mit einem energetischen Anheben der unbesetzten t_{2g} -Zustände verknüpft ist.

Messungen von Okamoto et al. [24] zeigten im Gegensatz dazu keine vom chemischen Druck abhängige Änderung der Energieposition der SXMCD-Minima. Zudem wurde in der Literatur bei Messungen der Oktaederwinkel, sowohl bei chemischem

Druck als auch bei hydrostatischem Druck, keine druckabhängige Änderung der Jahn-Teller-Verzerrung beobachtet. Dies bestätigt die unterschiedlichen Wirkungen von chemischem Druck und biaxialer Verspannung auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften des Materials. Auch die Wirkung des hydrostatischen Drucks unterscheidet sich somit von der Verspannung der Filme, die eine Änderung der Jahn-Teller-Verzerrung des Sauerstoffoktaeders verursacht.

Messungen an einkristallinen Proben würden es möglich machen den Anisotropie-terms der Spindichte abhängig von der Dotierung zu bestimmen. Da aber bei polykristallinen Proben keine Änderung in der Jahn-Teller-Verzerrung der Sauerstoffoktaeder beobachtet wurde, ist auch für einkristalline Proben keine Änderung zu erwarten.

Insgesamt scheint isotroper Druck wie zum Beispiel chemischer und hydrostatischer Druck in einer Verkippung der Sauerstoffoktaeder zu resultieren, die durch Hybridisierung lediglich einen geringen Einfluss auf die Aufspaltung der Ru-4*d*-Zustände hat, während der biaxiale, anisotrope Druck durch die Verspannung dünner Schichten aufgrund des zusätzlichen Freiheitsgrades in Wachstumsrichtung zu einer Jahn-Teller-Verzerrung der Oktaeder und so auch zu einer Änderung in der Aufspaltung der Ru-4*d*-Zustände führt.

7 Anhang

7.1 Verwendung zweier Messmodi in SXMCD

Bei den Messungen der SXMCD-Spektren kamen zwei Messmodi zur Anwendung:

- Beim ersten Modus wird bei jedem Energieschritt des Spektrums jeweils eine Messung für beide Magnetfeldrichtungen (parallel und antiparallel zum Photoneinfall) durchgeführt. Die Polarisation der Röntgenstrahlung wird während der Messungen konstant gehalten.
- Beim zweiten Modus wird zunächst ein Absorptionsspektrum bei konstantem Magnetfeld und konstanter Polarisation gemessen. Anschließend wird die Richtung des Magnetfelds geändert und ein weiteres Spektrum aufgenommen.

In beiden Fällen werden die oben beschriebenen Messungen nacheinander für links- und rechtszirkularpolarisiertes Licht durchgeführt.

7.2 Auswertung der Ru- $M_{2,3}$ -Kante

In diesem Kapitel wird die Auswertung der Absorptionsspektren beschrieben. Diese unterscheidet sich in zwei Punkten von der normalerweise üblichen Auswertung: Aufgrund des großen Untergrunds an der Ru- $M_{2,3}$ -Kante wurde in dieser Arbeit die Korrektur des Untergrunds an die Bedingungen bei dieser Kante angepasst und ein eigenes Programm zur Auswertung der Daten geschrieben. Zusätzlich fordern die Strukturen der Ca- L_1 -Kante und der Übergänge in die Ru- $5s$ -Zustände eine alternative Berechnung der Flächen unter der Absorption zu der normalerweise üblichen (im nächsten Kapitel beschrieben).

7.2.1 Das NEXAFS- und das SXMCD-Spektrum

Die Absorptionsspektren wurden wie folgt ausgewertet:

1. Die gemessenen Absorptionsspektren der Ru- $M_{2,3}$ -Kante wurden bezüglich ihrer energetischen Lage um den Dunkelstrom und um die Variationen im Photonenfluss (I_0 -Korrektur) korrigiert.

2. Aufgrund geometrischer Unterschiede ist die Emissionswahrscheinlichkeit für die beiden Magnetfeldrichtungen geringfügig verschieden. Daher werden die beiden Spektren eines Spektrenpaares (gemessen mit entgegengesetzter Magnetfeldrichtung bei gleicher Polarisierung) in einem Bereich des Spektrums, in dem kein SXMCD-Signal erwartet wird einer Faktorkorrektur unterzogen.
3. Von dem Spektrum wird anschließend der Untergrund des Vorkantenbereichs abgezogen. Details dazu werden im nächsten Unterkapitel beschrieben.
4. Zum Schluss wird das Spektrum hinter den Absorptionspeaks auf Eins normiert. Dazu wird der Mittelwert der Absorption aus dem Energiebereich zwischen 502 eV und 504 eV verwendet.

Das SXMCD-Signal erhält man anschließend durch Subtraktion eines Spektrenpaares.

An die Bedingungen der Ru- $M_{2,3}$ -Kante angepasste Untergrundkorrektur

Üblich ist es, zum Abzug des Untergrundes eine Gerade an den Bereich der Vorkante anzupassen und diese für die beiden Absorptionsspektren des Spektrenpaares zu mitteln. Anschließend wird von beiden Spektren das gemittelte Spektrum abgezogen.

Da der Untergrund für dieses System nicht linear und nicht für alle Spektren gleich ist, kann dieses einfache Verfahren hier nicht angewendet werden. Stattdessen wird aus den Absorptionsspektren der dünnen Filme durch Mitteln der Kurven aller Filme eine mittlere Absorptionskurve (Masterkurve) bestimmt, deren Untergrund dann zur Korrektur verwendet wird.

7.2.2 Bestimmung der Flächen zur Anwendung der Summenregeln

Um die magnetischen Momente berechnen zu können, müssen erst die für die Anwendung der Summenregeln benötigten Flächen unter der Absorptionskante und unter dem SXMCD-Signal bestimmt werden. Normalerweise wird dazu von den korrigierten Absorptionsspektren eine Stufenfunktion abgezogen. Diese Stufenfunktion bereinigt das Absorptionssignal von den durch die M_3 -, und die M_2 -Kante erzeugten Kantensprüngen. Das Verhältnis des Kantensprungs der M_2 -Kante zum Kantensprung der M_3 -Kante ist idealerweise (keine j - j -Kopplung) 1:2 und liegt darin begründet, dass die Ru- $3p_{3/2}$ Zustände vierfach und die Ru- $3p_{1/2}$ -Zustände zweifach entartet sind. Das SXMCD-Spektrum wird anschließend beim Minimum des Absorptionsspektrums zwischen den Signalen aufgetrennt und durch Integration der jeweiligen Spektrenteile die Flächen des SXMCD-Signals an der M_3 -Kante und des SXMCD-Signals an der M_2 -Kante bestimmt.

Im Fall der Ru- $M_{2,3}$ -Kante liegen zwischen der M_3 - und der M_2 -Kante sowie hinter der M_2 -Kante die Ru- $5s$ -Zustände, die nicht in die zu den $4d$ -Zuständen gehörige Fläche unter dem Absorptionssignal eingehen dürfen. Daher wurde in diesem Fall die

Fläche wie folgt bestimmt: Als Näherung an die „reinen“ Flächen der $4d$ -Zustände wird die Summe der Flächen $I_{M_2} + I_{M_3}$, wie in Abbildung 7.1 hellgrün eingezeichnet, verwendet. Mit diesen Flächen können mit Hilfe der Summenregeln die effektiven

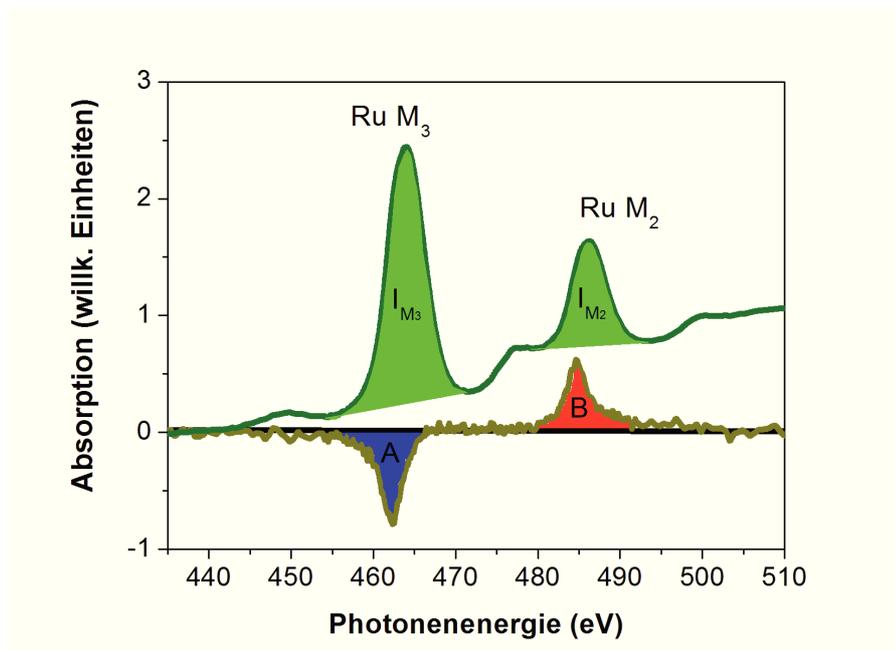


Abbildung 7.1: Flächen der NEXAFS- und SXMCD-Spektren zur Berechnung der magnetischen Momente. Hellgrün: Fläche $I_{M_2} + I_{M_3}$, Blau: Fläche mit Bezeichnung A in den Summenregeln in Kapitel 4.2.2, Rot: Fläche mit Bezeichnung B in den Summenregeln.

magnetischen Momente und die Bahnmomente berechnet werden. Aufgrund des begrenzten Polarisationsgrads des einfallenden Lichts von ca. 77% müssen das effektive magnetische Moment und das Bahnmoment korrigiert werden, um die magnetischen Momente für vollständig zirkularpolarisierte Röntgenstrahlung zu erhalten. Im nächsten Schritt werden aus dem korrigierten effektiven magnetischen Moment das magnetische Spinmoment und der Anisotropieterm berechnet.

7.3 Auswertung der O-K-Kante

7.3.1 Das NEXAFS- und das SXMCD-Spektrum

Folgende Schritte wurden zur Auswertung der Absorptionssignale an der O-K-Kante durchgeführt:

- Die Sauerstoffabsorptionsspektren wurden ebenfalls um den Dunkelstrom und um die Fluktuationen im Photonenstrom korrigiert. Statt der Energiekorrektur

wurden alle Spektren mit einer χ^2 -Minimierung so korrigiert, dass die Maxima des ersten Peaks des Spektrums (t_{2g} -Zustände) bei 529,4 eV aufeinanderlagen.

- Für die Faktorkorrektur wurde der aus dem Bereich zwischen 600 eV und 602 eV gemittelte Wert der Absorption verwendet.
- Bei der Untergrundkorrektur wird wie üblich vorgegangen.
- Das Spektrum wird anschließend in dem strukturarmen Bereich hinter der Absorptionskante (gemittelter Wert der Absorption aus dem Energiebereich 600 eV bis 602 eV) auf Eins normiert.

Um die SXMCD-Spektren zu erhalten, wird anschließend die Differenz der Spektrenpaare gebildet.

7.3.2 Bestimmung der Flächen zur Anwendung der Summenregeln

Zur Bestimmung der für die Summenregel benötigten integrierte Intensitäten des Absorptionssignals an der O-K-Kante wird an dieser Kante wie üblich eine Stufenfunktion abgezogen (siehe Abbildung 7.2). Diese Stufenfunktion ist in der Regel um die Lebensdauer und die Auflösung verbreitert. Die bei der Summenregel der K-Kante verwendeten Flächen sind ebenfalls in Abbildung 7.2 dargestellt.

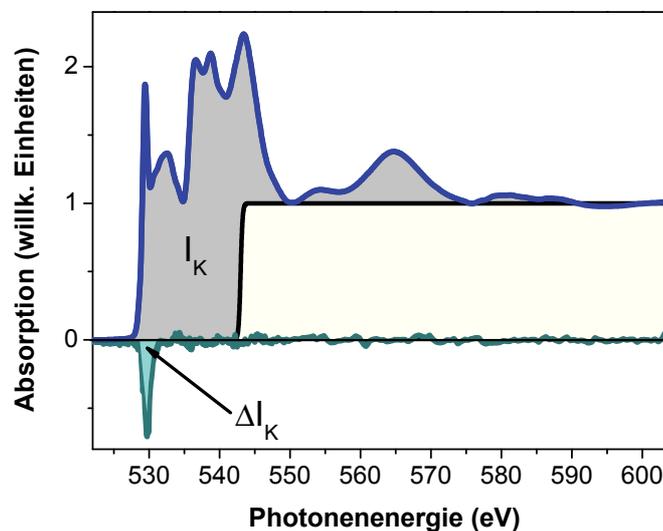


Abbildung 7.2: Verwendete integrierte Intensitäten für die Summenregel der O-K-Kante. Verwendete Fläche des Absorptionsspektrums I_K . Verwendete Fläche des SXMCD-Spektrums ΔI_K

Literaturverzeichnis

- [1] G. Cao, S. McCall, M. Shepard, J. E. Crow und R. P. Guertin. Thermal, magnetic, and transport properties of single-crystal $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$). *Phys. Rev. B* 56 (1), 321 (1997). doi: 10.1103/PhysRevB.56.321.
- [2] Y. Xin, G. Cao und J. E. Crow. Planar growth faults in double-layered or triple-layered (Ca,Sr)-ruthenate single crystals by the self-flux technique. *J. Cryst. Growth* 252 (1-3), 372 (2003). doi: 10.1016/S0022-0248(03)00841-8.
- [3] G. Cao, C. S. Alexander, S. McCall, J. E. Crow und R. P. Guertin. From antiferromagnetic insulator to ferromagnetic metal: a brief review of the layered ruthenates. *Mat. Sci. Eng. B-Solid*. 63 (1-2), 76 (1999). doi: 10.1016/S0921-5107(99)00055-0.
- [4] S. Nakatsuji, S.-i. Ikeda und Y. Maeno. Ca_2RuO_4 : New mott insulators of layered ruthenate. *J. Phys. Soc. Jpn.* 66, 1868 (1997). doi: 10.1143/JPSJ.66.1868.
- [5] M. Braden, G. André, S. Nakatsuji und Y. Maeno. Crystal and magnetic structure of Ca_2RuO_4 : Magnetoelastic coupling and the metal-insulator transition. *Phys. Rev. B* 58 (2), 847 (1998). doi: 10.1103/PhysRevB.58.847.
- [6] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz und F. Lichtenberg. Superconductivity in a layered perovskite without copper. *Nature* 372, 532 (1994). doi: 10.1038/372532a0.
- [7] G. Cao, L. Balicas, Y. Xin, J. E. Crow und C. S. Nelson. Quantum oscillations, colossal magnetoresistance, and the magnetoelastic interaction in bilayered $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. B* 67 (18), 184405 (2003). doi: 10.1103/PhysRevB.67.184405.
- [8] K. Yoshimura, T. Imai, T. Kiyama, K. R. Thurber, A. W. Hunt, and K. Kosuge. ^{17}O NMR observation of universal behavior of ferromagnetic spin fluctuations in the itinerant magnetic system $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$. *Phys. Rev. Lett.* 83 (21), 4397 (1999). doi: 10.1103/PhysRevLett.83.4397.
- [9] H. Kobayashi, M. Nagata, R. Kanno und Y. Kawamoto. Structural characterization of the orthorhombic perovskites: $[\text{ARuO}_3$ (A = Ca, Sr, La, Pr)]. *Mater. Res. Bull.* 29 (12), 1271 (1994). doi: 10.1016/0025-5408(94)90151-1.

- [10] C. W. Jones, P. D. Battle, P. Lightfoot und W. T. A. Harrison. The structure of SrRuO₃ by time-of-flight neutron powder diffraction. *Acta Crystallogr. C* 45 (3), 365 (1989). doi: 10.1107/S0108270188012077.
- [11] A. T. Zayak, X. Huang, J. B. Neaton und K. M. Rabe. Structural, electronic, and magnetic properties of SrRuO₃ under epitaxial strain. *Phys. Rev. B* 74 (9), 094104 (2006). doi: 10.1103/PhysRevB.74.094104.
- [12] Strutture di ossidi con stechiometria $A_mB_nO_p$, <http://www.chimdocet.it/solido/file13.htm>.
- [13] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies if interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A* 32 (5), 751 (1976). doi: 10.1107/S0567739476001551.
- [14] A. Callaghan, C. W. Moeller und R. Ward. Magnetic Interactions in Ternary Ruthenium Oxides. *Inorg. Chem.* 5 (9), 1572 (1966). doi: 10.1021/ic50043a023.
- [15] G. Cao, S. McCall, M. Shepard, J. E. Crow und R. P. Guertin. Magnetic and transport properties of single-crystal Ca₂RuO₄: relationship to superconducting Sr₂RuO₄. *Phys. Rev. B* 56 (6), R2916 (1997). doi: 10.1103/PhysRevB.56.R2916.
- [16] J. M. Longo, P. M. Raccach und J. B. Goodenough. Magnetic properties of SrRuO₃ and CaRuO₃. *J. Appl. Phys.* 39 (2), 1327 (1968). doi: 10.1063/1.1656282.
- [17] P. B. Allen, H. Berger, O. Chauvet, L. Forro, T. Jarlborg, A. Junod, B. Ravez und G. Santi. Transport properties, thermodynamic properties, and electronic structure of SrRuO₃. *Phys. Rev. B* 53 (8), 4393 (1996). doi: 10.1103/PhysRevB.53.4393.
- [18] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Brooks/Cole, 1976.
- [19] P. Mohn. *Magnetism in the solid state: An Introduction*. Springer, 2. Auflage, 2006.
- [20] F. Fukunaga und N. Tsuda. On the magnetism and electronic conduction of itinerant magnetic system Ca_{1-x}Sr_xRuO₃. *J. Phys. Soc. Jpn.* 63 (10), 3798 (1994). doi: 10.1143/JPSJ.63.3798.
- [21] H. Ibach und H. Lüth. *Festkörperphysik. Einführung in die Grundlagen*. Springer, 6. Auflage, 2002.
- [22] I. I. Mazin und D. J. Singh. Electronic structure and magnetism in Ru-based perovskites. *Phys. Rev. B* 56 (5), 2556 (1997). doi: 10.1103/PhysRevB.56.2556.
- [23] A. Kanbayasi. Magnetic properties of new Cubic-Perovskite mixtures; (La_{0.5}Na_{0.5})RuO₃ and (Ca_{1-x}A_x)RuO₃ (A=Mg, Sr). *J. Phys. Soc. Jpn.* 44, 108 (1978). doi: 10.1143/JPSJ.44.108.

- [24] J. Okamoto, T. Okane, Y. Saitoh, K. Terai, S.-I. Fujimori, Y. Muramatsu, K. Yoshii, K. Mamiya, T. Koide, A. Fujimori, Z. Fang, Y. Takeda und M. Takano. Soft x-ray magnetic circular dichroism study of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ across the ferromagnetic quantum phase transition. *Phys. Rev. B* 76 (18), 184441 (2007). doi: 10.1103/PhysRevB.76.184441.
- [25] J. J. Neumeier, A. L. Cornelius und J. S. Schilling. Influence of pressure on the ferromagnetic transition temperature of SrRuO_3 . *Physica B* 198 (4), 324 (1994). doi: 10.1016/0921-4526(94)90019-1.
- [26] J. J. Hamlin, S. Deemyad, J. S. Schilling, M. K. Jakobsen, R. S. Kumar, A. L. Cornelius, G. Cao und J. J. Neumeier. ac susceptibility studies of the weak itinerant ferromagnet SrRuO_3 under high pressure to 34 GPa. *Phys. Rev. B* 76 (1), 014432 (2007). doi: 10.1103/PhysRevB.76.014432.
- [27] F. Le Marrec, A. Demuer, D. Jaccard, J.-M. Triscone, M. K. Lee und C. B. Eom. Magnetic behavior of epitaxial SrRuO_3 thin films under pressure up to 23 GPa. *Appl. Phys. Lett.* 80 (13), 2338 (2002). doi: 10.1063/1.1459484.
- [28] A. Demuer, D. Jaccard, J. W. Reiner, C. H. Ahn und J.-M. Triscone. Magnetism of SrRuO_3 thin films under high hydrostatic pressure. *Ann. Phys.-Berlin* 13 (1-2), 72 (2004). doi: 10.1002/andp.200310052.
- [29] H. Nakatsugawa, E. Iguchi und Y. Oohara. Electronic structures and magnetic properties in $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{RuO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$). *J. Phys. - Condens. Mat.* 14 (3), 415 (2002). doi: 10.1088/0953-8984/14/3/311.
- [30] G. Cao, S. Chikara, X. N. Lin, E. Elhami, V. Durairaj und P. Schlottmann. Itinerant ferromagnetism to insulating antiferromagnetism: A magnetic and transport study of single crystal $\text{SrRu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x < 0.60$). *Phys. Rev. B* 71 (3), 035104 (2005). doi: 10.1103/PhysRevB.71.035104.
- [31] L. Pi, A. Maignan, R. Retoux und B. Raveau. Substitution at the Ru site in the itinerant ferromagnet SrRuO_3 . *J. Phys. - Condens. Mat.* 14 (31), 7391 (2002). doi: 10.1088/0953-8984/14/31/310.
- [32] J. Pietosa, B. Dabrowski, A. Wisniewski, R. Puzniak, R. Kiyonagi, T. Maxwell und D. Jorgensen. Pressure effects on magnetic and structural properties of pure and substituted SrRuO_3 . *Phys. Rev. B* 77 (10), 104410 (2008). doi: 10.1103/PhysRevB.77.104410.
- [33] A. T. Zayak, X. Huang, J. B. Neaton und K. M. Rabe. Manipulating magnetic properties of SrRuO_3 and CaRuO_3 with epitaxial and uniaxial strains. *Phys. Rev. B* 77 (21), 214410 (2008). doi: 10.1103/PhysRevB.77.214410.

- [34] A. Grutter, F. Wong, E. Arenholz, M. Liberati und Y. Suzuki. Enhanced magnetization in epitaxial SrRuO₃ thin films via substrate-induced strain. *J. Appl. Phys.* 107 (9), 09E138 (2010). doi: 10.1063/1.3360345.
- [35] Q. Gan, R. A. Rao, C. B. Eom, J. L. Garrett und M. Lee. Direct measurement of strain effects on magnetic and electrical properties of epitaxial SrRuO₃ thin films. *Appl. Phys. Lett.* 72 (8), 978 (1998). doi: 10.1063/1.120603.
- [36] M. Wissinger, D. Fuchs, L. Dieterle, H. Leiste, R. Schneider, D. Gerthsen und H. v Löhneysen. Anisotropic lattice changes and ferromagnetic order in Sr_{1-x}Ca_xRuO₃. *Physical Review B* 83 (14), 144430 (2011) doi: 10.1103/PhysRevB.83.144430.
- [37] F. de Groot. Multiplet effects in X-ray spectroscopy. *Coord. Chem. Rev.* 249 (1-2), 31 (2005). doi: 10.1016/j.ccr.2004.03.018.
- [38] M. Merz, P. Nagel, C. Pinta, A. Samartsev, H. v. Löhneysen, M. Wissinger, S. Uebe, A. Assmann, D. Fuchs und S. Schuppler. X-ray absorption and magnetic circular dichroism of LaCoO₃, La_{0.7}Ce_{0.3}CoO₃, and La_{0.7}Sr_{0.3}CoO₃ films: Evidence for cobalt-valence-dependent magnetism. *Phys. Rev. B* 82 (17), 174416 (2010). doi: 10.1103/PhysRevB.82.174416.
- [39] Die Berechnungen der XAS-Spektren und PES-Spektren wurden von Michael Merz (IFP) mithilfe des Multiplettprogramms CTM4XAS von de Groot durchgeführt.
- [40] P. A. Cox. *Transition Metal Oxides: An Introduction to Their Electronic Structure and Properties*. Oxford University Press, 1995.
- [41] J. B. Goodenough. Narrow-band electrons in transition-metal oxides. *Czech. J. Phys.* 17 (4), 304 (1967). doi: 10.1007/BF01691621.
- [42] J. Stöhr und H. C. Siegmann. *Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics* (2006). Series in Solid-State Sciences. Springer.
- [43] S. Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford Master Series in Physics. Oxford University Press, 2009.
- [44] M. Opel. Lecture Notes of Dr. Opel to the Lecture on "Magnetism" WS 2004/2005. URL <http://www.wmi.badw.de/teaching/Lecturenotes/>.
- [45] M. Merz. *Röntgenabsorptionsspektroskopie an entzwilligten Einkristallen des Hochtemperatursupraleitersystems Y_{1-x}RE_xBa₂Cu_{3-z}M_zO_{7-y} (RE=Y, Ca, La, Pr, Nd, Er und M=Zn)*. Dissertation, Institut für Nukleare Festkörperphysik / Forschungszentrum Karlsruhe, 1997.

-
- [46] A. Bianconi in *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Editor: D. C. Koningsberger und R. Prins, Band 92 von *Chemical Analysis*. John Wiley & Sons, New York, 1988.
- [47] J. Stöhr. *NEXAFS Spectroscopy (1992)*. Springer Series in Surface Sciences. Springer.
- [48] S. Schuppler. WERA: soft x-ray analytics at ANKA, November 2007.
- [49] J. C. Fuggle und J. E. Inglesfield. *Unoccupied Electronic States*, Band 69 der Reihe *Topics in Applied Physics*. Springer, 1992.
- [50] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette und G. van der Laan. X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization. *Phys. Rev. Lett.* 68 (12), 1943 (1992). doi: 10.1103/PhysRevLett.68.1943.
- [51] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli und X. Wang. X-ray circular dichroism and local magnetic fields. *Phys. Rev. Lett.* 70 (5), 694 (1993). doi: 10.1103/PhysRevLett.70.694.
- [52] J. Stöhr und H. König. Determination of spin- and orbital-moment anisotropies in transition metals by angle-dependent x-ray magnetic circular dichroism. *Phys. Rev. Lett.* 75 (20), 3748 (1995). doi: 10.1103/PhysRevLett.75.3748.
- [53] F. de Groot und A. Kotani. *Core Level Spectroscopy of Solids*. Advances in Condensed Matter Science. CRC Press Taylor & Francis Group, 2008.
- [54] Zeichnung erstellt von K. Grube (IFP).
- [55] P. Fazekas. *Lecture notes on electron correlation and magnetism*, Band 5 der *Series in Modern Condensed Matter Physics*. World Scientific, 2003.
- [56] J. Igarashi und K. Hirai. Orbital moments and magnetic circular dichroism at the K edge in 3d transition metals. *J. Electron Spectrosc.* 78, 209 (1996). doi: 10.1016/S0368-2048(96)80063-6.
- [57] S. Schuppler. *ANKA Instrumentation Book*. ANKA Ångströmquelle Karlsruhe, Institut für Synchrotronstrahlung (ISS), Karlsruhe Institut für Technologie (KIT), October 2009. URL http://ankaweb.fzk.de/website.php?page=extras_download#3.
- [58] G. Schütz, E. Goering und T. Tietze. Max-Planck-Institut für intelligente Systeme Stuttgart.
- [59] T. Tietze. Max-Planck-Institut für intelligente Systeme.

- [60] Die Gitterkonstanten und die Zusammensetzung der Targetmaterialien wurden aus Diffraktionsdaten mithilfe einer Rietveldverfeinerung bestimmt. Die Verfeinerung wurde von M. Merz durchgeführt.
- [61] M. Wissinger. Die Gitterparameter c' , die Curietemperaturen, die Rockingkurven und die Schichtdicken wurden von M. Wissinger (IFP) bestimmt.
- [62] *CrysTec GmbH*. URL <http://www.crystec.de/oxides-e.html>.
- [63] R. Witte. Die reciprocal space mappings wurden zusammen mit Ralf Witte (INT) am INT durchgeführt.
- [64] M. Wissinger. Die Gitterfehlpassung wurde aus den pseudokubischen Gitterparametern $v^{1/3} = (a \cdot b \cdot c)^{1/3}$ der Substrate und den Gitterparametern polykristalliner $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{RuO}_3$ Proben ($0 \leq x \leq 1$) berechnet. Daten der polykristallinen Proben von Markus Wissinger.
- [65] M. H. Sadd. *Elasticity: Theory, Applications and Numerics*. Academic Press, 2. Auflage, 2009.
- [66] C. J. Powell und A. Jablonski. NIST Standard Reference Database 82, NIST Electron Effective-Attenuation-Length database. <http://www.nist.gov/srd/nist82.cfm>, Dezember 2009.
- [67] Florian Stemme. Die XPS Messungen sowie die Auswertungen der Messungen wurden von Florian Stemme am Institut für angewandte Materialien IAM-WPT durchgeführt.
- [68] K. L. Parry, A. G. Shard, R. D. Short, R. G. White, R. G. Whittle und A. Wright. ARXPS characterisation of plasma polymerised surface chemical gradients. *Surf. Interface Anal.* 38 (11), 1497 (2006). doi: 10.1002/sia.2400.
- [69] J. H. Scofield. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *J. Electron Spectrosc.* 8 (2), 129 (1976). doi: 10.1016/0368-2048(76)80015-1.
- [70] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn. Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range. *Surf. Interface Anal.* 21 (3), 165 (1994). doi: 10.1002/sia.740210302.
- [71] M. Wissinger. *Coupling of structural and magnetic properties in $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{RuO}_3$* . Juni 2011.
- [72] J. H. Lee, L. Fang, E. Vlahos, X. Ke, Y. W. Jung, L. Fitting Kourkoutis, J.-W. Kim, P. J. Ryan, T. Heeg, M. Roeckerath, V. Goian, M. Bernhagen, R. Uecker, P. C. Hammel, K. M. Rabe, S. Kamba, J. Schubert, J. W. Freeland, D. A. Muller, C. J. Fennie, P.

- Schiffer, V. Gopalan, E. Johnston-Halperin und D. G. Schlom. A strong ferroelectric ferromagnet created by means of spin-lattice coupling. *Nature* 466, 954 (2010). doi: 10.1038/nature09331.
- [73] N. D. Mathur, M.-H. Jo, J. E. Evetts und M. G. Blamire. Magnetic anisotropy of thin film $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ on untwinned paramagnetic NdGaO_3 (001). *J. Appl. Phys.* 89 (6), 3388 (2001). doi: 10.1063/1.1347957.
- [74] Y. Takamura, R. V. Chopdekar, E. Arenholz und Y. Suzuki. Control of the magnetic and magnetotransport properties of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films through epitaxial strain. *Appl. Phys. Lett.* 92 (16), 162504 (2008). doi: 10.1063/1.2908051.
- [75] Y. Z. Yoo, O. Chmaissem, S. Kolesnik, A. Ullah, L. B. Lurio, D. E. Brown, J. Brady, B. Dabrowski, C. W. Kimball, M. Haji-Sheikh und A. P. Genis. Diverse effects of two-dimensional and step flow growth mode induced microstructures on the magnetic anisotropies of SrRuO_3 thin films. *Appl. Phys. Lett.* 89 (12), 124104 (2006). doi: 10.1063/1.2356328.
- [76] M. Wissinger. *Einfluss epitaktischer Verspannung auf die magnetische Ordnung von $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{RuO}_3$ (noch nicht veröffentlicht)*. PhD thesis, Institut für Festkörperphysik / KIT, 2012.
- [77] K. Terai, K. Yoshii, Y. Takeda, S. I. Fujimori, Y. Saitoh, K. Ohwada, T. Inami, T. Okane M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, K. Kobayashi M. Kobayashi und A. Fujimori. X-ray magnetic circular dichroism and photoemission studies of ferromagnetism in $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ thin films. *Phys. Rev. B* 77 (11), 115128 (2008). doi: 10.1103/PhysRevB.77.115128.
- [78] Y. S. Lee, J. S. Lee, T. W. Noh, Douck Young Byun, Kwang Soo Yoo, K. Yamaura und E. Takayama-Muromachi. Systematic trends in the electronic structure parameters of the 4d transition-metal oxides SrMO_3 (M=Zr, Mo, Ru, and Rh). *Phys. Rev. B* 67 (11), 113101 (2003). doi: 10.1103/PhysRevB.67.113101.
- [79] J. Park, S.-J. Oh, J.-H. Park, D. M. Kim und C.-B. Eom. Electronic structure of epitaxial (Sr,Ca) RuO_3 films studied by photoemission and x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B* 69 (8), 085108 (2004). doi: 10.1103/PhysRevB.69.085108.