

Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades
Dr. rer. nat.

**Polarisationsspektroskopie an
Graphen/Metall-Schichtsystemen im
weichen Röntgenbereich mittels
Synchrotronstrahlung**

Dipl.-Phys. Christine Jansing
geboren in Coesfeld

2026

Fakultät Physik
Technische Universität Dortmund

Erstgutachter: Prof. Dr. Carsten Westphal
Zweitgutachter: Prof. Dr. Hans-Christoph Mertins
Abgabedatum: 14. April 2026

*Meinen Eltern,
in Liebe.*

Kurzfassung

In dieser Arbeit werden Graphen/Metall-Schichtsysteme mittels polarisationsabhängiger Spektroskopie an der C 1s-Kante untersucht. Absorptions-, Reflexions- und Polarimetriemessungen mit Synchrotronstrahlung ermöglichen Aussagen über Bindungsverhalten, Hybridisierung, Entkopplung sowie über magnetische und magnetooptische Beiträge des Graphens auf metallischen Substraten.

Die Ergebnisse zeigen, dass die magnetische Antwort des Graphens auf ferromagnetischen Substraten überwiegend an Zustände mit π -Charakter gekoppelt ist. Stark hybridisierte Systeme weisen gegenüber schwach wechselwirkenden Referenzsystemen deutliche Veränderungen der π^* - und σ^* -Resonanzen sowie reduzierte dichroitische Signale auf. Durch Gold-Interkalation wird die Kopplung des Graphens an das Substrat deutlich abgeschwächt, sodass sich die elektronische Struktur wieder einem schwach wechselwirkenden System annähert. Die unterschiedlichen Messmethoden ergeben gemeinsam ein konsistentes Bild des Bindungsverhaltens und der elektronischen Kopplung zwischen Graphen und Substrat. Absorptionsbasierte Größen erweisen sich dabei für die Beurteilung von Hybridisierung und Entkopplung in komplexen Schichtsystemen als zuverlässiger als Reflexionsgrößen.

Da Messungen an der C 1s-Kante empfindlich auf Kohlenstoffkontaminationen, Beiträge höherer Ordnungen und Sättigungseffekte reagieren, wurden zwei Korrekturverfahren entwickelt: eines zur Bereinigung der Reflexionsspektren von Beiträgen höherer Ordnungen und eines zur Korrektur von Sättigungseffekten in Total Electron Yield (TEY)-Daten. Auf Grundlage der korrigierten TEY- und Reflexionsspektren werden optische Konstanten für hochorientierten pyrolytischen Graphit (HOPG) und für ein durch Gold-Interkalation entkoppeltes Graphensystem sowie magnetooptische Konstanten für das stark hybridisierte System G/Co bestimmt. Ergänzende *ab initio*-Rechnungen für HOPG erfassen einzelne spektrale Merkmale qualitativ, liefern jedoch keine zufriedenstellende Gesamtbeschreibung der experimentellen Spektren.

Insgesamt zeigt die Arbeit, dass sich mit Polarisationspektroskopie an der C 1s-Kante Bindungsverhalten, Hybridisierung, Entkopplung und magnetische Beiträge in Graphen/Metall-Schichtsystemen gezielt untersuchen lassen.

Abstract

In this work, graphene/metal multilayer systems are investigated by means of polarization-dependent spectroscopy at the C 1s edge. Absorption, reflection, and polarimetry measurements using synchrotron radiation provide access to bonding behavior, hybridization, decoupling, as well as magnetic and magneto-optical contributions of graphene on metallic substrates.

The results show that the magnetic response of graphene on ferromagnetic substrates is predominantly coupled to states of π character. Compared to weakly interacting reference systems, strongly hybridized systems exhibit pronounced changes in the π^* and σ^* resonances as well as reduced dichroic signals. Gold intercalation significantly weakens the coupling of graphene to the substrate, so that the electronic structure approaches that of a weakly interacting system again. Taken together, the different measurement methods provide a consistent picture of the bonding behavior and the electronic coupling between graphene and substrate. In this context, absorption-based quantities prove to be more reliable than reflection-based quantities for assessing hybridization and decoupling in complex multilayer systems.

Since measurements at the C 1s edge are sensitive to carbon contamination, higher-order light contributions, and saturation effects, two correction procedures were developed: one to remove higher-order contributions from the reflection spectra and one to correct total electron yield (TEY) data for saturation effects. Based on the corrected TEY and reflection spectra, optical constants are determined for highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) and for a graphene system decoupled by gold intercalation, as well as magneto-optical constants for the strongly hybridized system G/Co. Complementary *ab initio* calculations for HOPG qualitatively reproduce individual spectral features, but do not provide a satisfactory overall description of the experimental spectra.

Overall, this work shows that polarization spectroscopy at the C 1s edge enables the targeted investigation of bonding behavior, hybridization, decoupling, and magnetic contributions in graphene/metal multilayer systems.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	ix
1 Motivation	1
2 Theoretische Aspekte	4
2.1 Wechselwirkung von Licht mit Materie	4
2.1.1 Optische Konstanten im weichen Röntgenbereich	5
2.1.2 Reflexion an Schichtsystemen	6
2.1.3 Absorption von elektromagnetischer Strahlung	7
2.1.4 Kramers–Kronig-Transformation	9
2.2 Polarimetrie	10
2.2.1 Stokes-Parameter	10
2.2.2 Polarisationsabhängige Wechselwirkung mit magnetisierter Materie	11
2.2.3 Polarimetrie mit Multilayern	11
2.2.4 Anisotrope optische Antwort	12
2.3 Magnetooptische Effekte	16
2.3.1 Transversaler magnetooptischer Kerr-Effekt	17
2.3.2 Magnetooptischer Faraday-Effekt und XMCD	18
2.4 Kristallstruktur und elektronische Eigenschaften	20
2.4.1 Freistehendes Graphen und HOPG als Referenzsysteme	21
2.4.2 Graphen auf metallischen Substraten	22
3 Experimentelle Aspekte	25
3.1 Synchrotronstrahlung und Beamline	25
3.2 UHV-Polarimeter und Messmethoden	26
3.2.1 UHV-Polarimeter	26
3.2.2 Messmethoden	27
3.3 Datenauswertung und Korrekturverfahren	29
3.3.1 Datenaufbereitung	30
3.3.2 Fit nach Stokes-Parametern	31
3.3.3 Korrektur der höheren Ordnungen	32
3.4 Probencharakterisierung	36
3.4.1 HOPG	36

3.4.2	Graphen auf Kupferfolie	36
3.4.3	Graphen auf ferromagnetischen Metallen	37
3.4.4	Probenübersicht	39
4	Ergebnisse	41
4.1	Natürlicher Dichroismus	41
4.1.1	Referenzsystem: HOPG	42
4.1.2	Schwach wechselwirkendes System: G/Cu	45
4.1.3	Stark wechselwirkendes System: G/Co	48
4.1.4	Entkopplung durch Gold-Interkalation: G/Au/Co	50
4.2	Magnetischer Dichroismus	52
4.2.1	Magnetooptischer Kerr-Effekt und Hysterese	52
4.2.2	Zirkularer magnetischer Röntgendichroismus	53
4.2.3	Magnetooptischer Faraday-Effekt	54
5	Diskussion	56
5.1	Magnetisierung von Graphen	56
5.1.1	π -artige Zustände als Träger des magnetischen Kontrasts . .	57
5.1.2	Magnetisches Moment	61
5.2	Bindungsverhalten von Graphen auf ferromagnetischen Substraten .	63
5.2.1	Hybridisierung	63
5.2.2	Kopplungsstärke	70
5.3	Bestimmung optischer und magnetooptischer Konstanten im Reso- nanzbereich	79
5.3.1	Verfahren zur Bestimmung der optischen Konstanten	79
5.3.2	Anwendung auf HOPG	83
5.3.3	Anwendung auf G/Au/Ni	90
5.3.4	Magnetooptische Konstanten	95
5.4	Vergleich mit <i>ab initio</i> -Berechnungen der elektronischen Struktur . .	96
6	Zusammenfassung und Ausblick	101
	Literatur	104
	Eigene Publikationen und Vorträge	115
	Danksagung	117

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der Absorptionsprozesse eines Röntgenquants an einem Graphen/Substrat-System	8
2.2	Schematische Darstellung der Änderung des Polarisationszustands bei der Reflexion an einer uniaxial anisotropen Probe	13
2.3	Schematische Darstellung der für den T-MOKE relevanten Geometrie	17
2.4	Kristallstruktur von Graphit	21
2.5	Vergleich der berechneten Bandstruktur von freistehendem Graphen und Graphen auf Co	23
3.1	UHV-Polarimeter und MiniMag	27
3.2	Schematischer Aufbau einer Polarimetriemessung	28
3.3	Transmissionsspektrum von Si_3N_4 -Folie und Anteil der ersten Ordnung sowie der höheren Ordnungen	33
3.4	I_0 -Spektren sowie Vergleich der korrigierten und unkorrigierten Reflexionsspektren von HOPG.	34
3.5	Vergleich des korrigierten und unkorrigierten XNLD-Spektrums von HOPG.	35
4.1	Reflexions- und TEY-Spektren von HOPG	42
4.2	Stokes-Parameter und Drehung für HOPG	44
4.3	Reflexionsspektren von G/Cu	46
4.4	Stokes-Parameter und Drehung für G/Cu	47
4.5	Reflexions- und TEY-Spektren von G/Co	48
4.6	Stokes-Parameter und Drehung für G/Co	50
4.7	Reflexions- und TEY-Spektren von G/Au/Co	51
4.8	Stokes-Parameter und Drehung für G/Au/Co	52
4.9	T-MOKE und Hysteresekurve von G/Co	53
4.10	XMCD und Faraday-Drehung von G/Co	54
5.1	T-MOKE von G/Co und G/Ni sowie XMCD von G/Co	57
5.2	Hysteresekurve für G/Co	58
5.3	Berechnete spinaufgelöste Bandstruktur von Graphen auf Co(0001) .	60
5.4	XMCD von G/Co an der Co $2p_{3/2}$ -Kante	61
5.5	TEY-Spektren von G/Co und G/Cu	64

5.6	Untergitterplätze und Hybridisierungsmöglichkeiten für G/Co	66
5.7	TEY- und XMCD-Spektrum von G/Co	67
5.8	Reflexions- und XNLD-Spektren von HOPG sowie Eindringtiefe . . .	71
5.9	Rotation von G/Co, G/Cu und simulierte einzelne Graphitlage auf Basis der HOPG-Parameter	73
5.10	XNLD in Absorption für G/Au/Co und G/Co sowie G/Au/Ni und G/Ni	75
5.11	Rotation von G/Au/Co und G/Co sowie G/Au/Ni und G/Ni	77
5.12	TEY-Spektren von G/Co und G/Au/Co	78
5.13	Experimentelle und simulierte Reflexionsspektren von HOPG ohne Korrektur	83
5.14	Absorptionskoeffizienten für HOPG mit verschiedenen konstanten Korrekturwerten	84
5.15	TEY-Spektrum von HOPG mit Korrekturfunktion	85
5.16	Gemessene und simulierte Reflexionsspektren für p-polarisiertes Licht mit verschiedenen energieabhängigen Korrekturen	87
5.17	Gemessene und simulierte Reflexionsspektren für s-polarisiertes Licht mit verschiedenen energieabhängigen Korrekturen	88
5.18	Optische Konstanten k und n von HOPG nach Korrekturverfahren .	89
5.19	Normierter TEY und Absorptionskoeffizient für G/Au/Ni	92
5.20	Vergleich von experimentellen und simulierten Reflexionsspektren von G/Au/Ni	93
5.21	Optische Konstanten von G/Au/Ni	94
5.22	Magnetooptische Konstanten von G/Co	96
5.23	Vergleich berechneter Tensor-Komponenten mit experimentellen TEY- Spektren von HOPG	98
5.24	Qualitativer Vergleich der gewichteten Überlagerung der berechneten Tensor-Komponenten mit den experimentellen TEY-Spektren von HOPG.	100

1 Motivation

Graphen auf einem metallischen, insbesondere ferromagnetischen Substrat ist weit mehr als ein einfaches Kohlenstoffsystem auf einer Trägerschicht. Durch die Kopplung an das Substrat verändern sich die elektronischen Zustände des Graphens, und so stellt sich die Frage, ob und in welcher Form sich am Kohlenstoff selbst etwa magnetische Beiträge oder die Folgen der Hybridisierung bemerkbar machen.

Die vorliegende Arbeit geht der Frage nach, wie sich Bindungsverhalten, Hybridisierung, Entkopplung und magnetische Beiträge in Graphen/Metall-Schichtsystemen experimentell mittels Polarisationspektroskopie erfassen lassen. Ein Schwerpunkt liegt auf Graphen auf ferromagnetischen Substraten, bei denen neben der strukturellen und elektronischen Kopplung an das Substrat auch magnetische und magnetooptische Effekte des Kohlenstoffs zugänglich sind. Dabei wird insbesondere untersucht, inwieweit die magnetische Antwort des Graphens an Zustände mit π -Charakter gekoppelt ist und wie diese Zustände mit dem Substrat hybridisieren. Daran schließt sich unmittelbar die Frage an, wie sich Hybridisierung und Entkopplung durch Gold-Interkalation spektroskopisch nachweisen lassen.

Die Polarisationspektroskopie bietet hierfür mehrere experimentelle Zugänge. Neben absorptionsbasierten Messmethoden stehen auch reflexionsbasierte sowie magnetooptische Methoden zur Verfügung. Graphen und hochorientierter pyrolytischer Graphit (HOPG) stellen dabei aufgrund ihrer ausgeprägten strukturellen und elektronischen Anisotropie besonders geeignete Modellsysteme für die polarisationsabhängige Untersuchung der Wechselwirkung von polarisiertem Licht mit Materie dar. Die hexagonale Gitterstruktur mit zweiatomiger Basis führt zu den charakteristischen π - und σ -Zuständen, deren Anregung stark von der Orientierung des elektrischen Feldvektors relativ zur Probengeometrie abhängt. Polarisationspektroskopie ist daher besonders geeignet, um Informationen über Orbitalsymmetrie, Bindungsverhältnisse und elektronische Anisotropie zu erhalten [1, 2]. In dieser Arbeit werden HOPG sowie Graphen auf metallischen Substraten untersucht. Während HOPG als Referenzsystem dient, stehen die verschiedenen Graphen/Metall-Systeme stellvertretend für schwach wechselwirkende, stark wechselwirkende und durch Interkalation entkoppelte Systeme.

Die C 1s-Kante ist für diese Fragestellung besonders interessant, da hier die elektronischen Zustände des Kohlenstoffs selbst elementselektiv angesprochen werden können.

Für Graphen auf metallischen, insbesondere ferromagnetischen Substraten ist das entscheidend, da sich Beiträge des Graphens so von denen des Substrats trennen lassen. Gleichzeitig ist die C 1s-Kante aufgrund der ausgeprägten π/σ -Anisotropie besonders empfindlich auf Bindungsverhältnisse, Hybridisierung und eine mögliche magnetische Polarisierung unbesetzter Zustände mit C 2p-Charakter. Damit bietet sie einen experimentellen Zugang zu genau den Eigenschaften, die für das Verständnis von Kopplung und Entkopplung in Graphen/Metall-Systemen zentral sind.

Ein zentraler Bestandteil der Arbeit ist die Kombination polarisationsabhängiger Spektroskopie in Absorption und Reflexion. Während Absorptionsmessungen, insbesondere im Total Electron Yield (TEY), einen direkten Zugang zu resonanten Übergängen und zum natürlichen linearen Röntgendifferenzismus (XNLD) erlauben, enthält die Reflexion zusätzliche Informationen über Interferenz, Phasenlage und die komplexen optischen Konstanten. Beide Zugänge beleuchten damit unterschiedliche Aspekte der elektronischen Struktur und des Bindungsverhaltens der untersuchten Kohlenstoffsysteme.

Während Graphen auf Kupferfolie nur schwach an das Substrat gebunden ist und quasifreistehende Eigenschaften aufweist [3], führt die Hybridisierung bei Graphen auf ferromagnetischen Substraten zu deutlichen Änderungen der elektronischen Struktur des Graphens [4, 5]. Durch Gold-Interkalation kann die Kopplung des Graphens an das Substrat wieder deutlich reduziert werden [6, 7].

Die vorliegende Arbeit untersucht daher gezielt, inwieweit sich stark hybridisierte, schwach wechselwirkende und durch Interkalation entkoppelte Graphensysteme experimentell unterscheiden lassen. TEY sowie XNLD in Absorption und Reflexion liefern hierzu ergänzende Informationen über Hybridisierung, Orientierung unbesetzter Zustände und das Bindungsverhalten des Graphens. Gerade in Mehrschichtsystemen werden Reflexionsgrößen jedoch häufig durch Interferenz, Schichtdicken oder Phasenverschiebungen überlagert. Für die Beurteilung des Hybridisierungsgrades lassen sich absorptionsbasierte Größen daher häufig zuverlässiger interpretieren.

Neben diesen strukturellen und optischen Aspekten werden magnetische Effekte in Graphen/Ferromagnet-Schichtsystemen untersucht. Hierzu werden Messungen des röntgenmagnetischen zirkularen Dichroismus (XMCD), des magnetooptischen Faraday-Effekts und des transversalen magnetooptischen Kerr-Effekts (T-MOKE) an Graphen auf Kobalt sowie an Referenzsystemen durchgeführt. Daraus lassen sich Aussagen über die magnetische Antwort des Kohlenstoffs an der C 1s-Kante ableiten sowie eine Abschätzung der Größenordnung eines im Graphen induzierten magnetischen Moments vornehmen. Zusätzlich werden magnetooptische Konstanten für Graphen auf Kobalt bestimmt.

Zur Bestimmung optischer Konstanten aus der Kombination von TEY- und Reflexionsdaten mittels eines rekursiven Verfahrens wird zunächst eine Methode zur Korrektur störender Beiträge höherer Ordnungen in Reflexionsmessungen entwickelt. Ergänzend wird ein Korrekturverfahren für Sättigungseffekte in TEY-Daten vorgestellt. Dieses Verfahren wird zunächst am Referenzsystem HOPG und anschließend auf G/Au/Ni angewandt. Damit werden optische Konstanten für HOPG sowie für ein durch Au-Interkalation entkoppeltes Graphen/Nickel-System bestimmt.

Die Arbeit gliedert sich in einen theoretischen und einen experimentellen Teil sowie in die Darstellung und Diskussion der Ergebnisse. Nach der Einführung der physikalischen Grundlagen und der experimentellen Methoden werden zunächst die polarisationsabhängigen und magnetooptischen Messungen an den untersuchten Systemen vorgestellt. Anschließend werden diese Ergebnisse im Hinblick auf Hybridisierung, Entkopplung, optische und magnetooptische Konstanten sowie den Vergleich mit *ab initio*-Rechnungen diskutiert.

2 Theoretische Aspekte

Dieses Kapitel schafft die theoretische Grundlage für die Interpretation der gemessenen Polarisationspektren in Reflexion und Absorption. Zunächst werden die optischen Grundlagen der Wechselwirkung von Licht mit Materie beschrieben. Anschließend folgen die relevanten Aspekte der Polarimetrie und Magnetooptik sowie die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der untersuchten Kohlenstoffsysteme.

2.1 Wechselwirkung von Licht mit Materie

Die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen und ihre Wechselwirkung mit Materie werden durch die Maxwell-Gleichungen beschrieben [8]. Die Materialantwort auf ein elektromagnetisches Feld kann durch die Größen Polarisation $\mathbf{P}$ und Magnetisierung $\mathbf{M}$ sowie durch die daraus abgeleiteten Hilfsfelder $\mathbf{D}$ und $\mathbf{H}$ erfasst werden:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (2.1)$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}. \quad (2.2)$$

Dabei bezeichnen ε_0 die elektrische Feldkonstante und μ_0 die magnetische Feldkonstante des Vakuums.

Für die später in dieser Arbeit behandelten optischen Effekte sind insbesondere die elektrische Feldstärke $\mathbf{E}$ und die magnetische Flussdichte $\mathbf{B}$ die relevanten Feldgrößen. Die Hilfsfelder $\mathbf{D}$ und $\mathbf{H}$ dienen dabei der formalen Beschreibung der Materialantwort.

Für eine monochromatische Welle in Materie ergibt sich die Wellenausbreitung aus der Dispersionsrelation. Sie verknüpft die Wellenzahl q mit der Frequenz ω und den elektromagnetischen Materialeigenschaften. Für isotrope, nichtmagnetische Medien gilt

$$q^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \tilde{\varepsilon}(\omega), \quad (2.3)$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum bezeichnet. Damit ist die Wellenausbreitung unmittelbar durch die komplexe dielektrische Funktion $\tilde{\epsilon}(\omega)$ festgelegt [9]. Über sie sind Absorption, Dispersion und Reflexion direkt miteinander verknüpft.

Für isotrope Materialien ist $\tilde{\epsilon}$ eine skalare Größe. In anisotropen Materialien wie HOPG oder graphenbasierten Schichtsystemen muss die Richtungsabhängigkeit der optischen Antwort dagegen durch den dielektrischen Tensor $\tilde{\epsilon}$ beschrieben werden. Für die lineare elektrische Materialantwort gilt dann

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \tilde{\epsilon} \cdot \mathbf{E}. \quad (2.4)$$

Für uniaxiale Systeme wie HOPG genügen dabei zwei unabhängige Komponenten, $\tilde{\epsilon}_{\parallel}$ und $\tilde{\epsilon}_{\perp}$, die die Antwort parallel beziehungsweise senkrecht zur optischen Achse beschreiben [1, 10]. Diese Komponenten werden später beim Vergleich mit den *ab initio*-Rechnungen erneut relevant. Die damit verbundene Anisotropie bildet die Grundlage der Polarisationsabhängigkeit von Absorption und Reflexion. Die magnetische Permeabilität kann im optischen Energiebereich in guter Näherung als isotrop angenommen werden, sodass $\mu(\omega) \approx \mu_0 \mathbf{1}$ gilt [11].

2.1.1 Optische Konstanten im weichen Röntgenbereich

Eine zentrale Größe zur Beschreibung von Reflexions- und Absorptionsprozessen ist der komplexe Brechungsindex $\tilde{n}$, der in einen dispersiven Realteil n und einen absorbierenden Imaginärteil k zerfällt:

$$\tilde{n} = n + ik. \quad (2.5)$$

Im Folgenden wird die Zeitkonvention $e^{-i\omega t}$ verwendet, sodass der absorbierende Beitrag mit positivem Imaginärteil geschrieben wird. Der Imaginärteil k beschreibt die Dämpfung der Welle im Material und ist nicht mit der Wellenzahl zu verwechseln.

Da der Realteil des Brechungsindex im weichen Röntgenbereich in der Regel nur geringfügig von eins abweicht, wird häufig auch die Darstellung

$$\tilde{n} = 1 - \delta + i\beta \quad (2.6)$$

verwendet [9, 12], wobei δ den dispersiven und β den absorbierenden Beitrag beschreibt.

Für den hier zunächst betrachteten skalaren Fall kann auch die dielektrische Funktion in Real- und Imaginärteil zerlegt werden:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon' + i\epsilon''. \quad (2.7)$$

Für nichtmagnetische Materialien gilt näherungsweise

$$\tilde{n}^2 = \tilde{\varepsilon} \quad (2.8)$$

[1, 10]. Daraus folgen die Beziehungen

$$\varepsilon' = n^2 - k^2 \quad (2.9)$$

und

$$\varepsilon'' = 2nk. \quad (2.10)$$

Damit ist der mit der Absorption verknüpfte Imaginärteil des komplexen Brechungsindex direkt mit den Komponenten der dielektrischen Funktion verknüpft.

2.1.2 Reflexion an Schichtsystemen

Die Reflexion elektromagnetischer Wellen wird durch die komplexen Reflexionskoeffizienten

$$r_s = \frac{E'_s}{E_s} \quad \text{und} \quad r_p = \frac{E'_p}{E_p} \quad (2.11)$$

beschrieben, wobei E_s und E_p die Amplituden der einfallenden s- beziehungsweise p-polarisierten Feldkomponenten und E'_s und E'_p die entsprechenden reflektierten Feldamplituden bezeichnen. Die Indizes beziehen sich dabei auf die Polarisierung senkrecht (s) beziehungsweise parallel (p) zur Einfallsebene. Messtechnisch zugänglich ist das Betragsquadrat der Reflexionskoeffizienten, also das Reflexionsvermögen

$$R_s = |r_s|^2 \quad \text{bzw.} \quad R_p = |r_p|^2. \quad (2.12)$$

Für Schichtsysteme ist dabei nicht nur das jeweilige Reflexionsvermögen der einzelnen Grenzflächen relevant, sondern auch die Phasenlage der reflektierten Wellen. Bei Mehrschichtsystemen überlagern sich Beiträge, die an unterschiedlichen Grenzflächen reflektiert wurden, sodass Interferenzeffekte die gemessenen Spektren wesentlich mitbestimmen [13].

Für ein vereinfachtes Modell aus einer Graphenlage auf einem reflektierenden Substrat kann die reflektierte Intensität als Überlagerung eines direkt an der Graphenschicht reflektierten Anteils, eines am Substrat reflektierten Anteils sowie eines Interferenzterms beschrieben werden [14]:

$$\frac{I}{I_0} = R_G + (1 - R_G)T_G^2 R_M + 2|r_G r_M| \sqrt{1 - R_G} T_G \cos(\delta_G - \delta_M). \quad (2.13)$$

Hierbei bezeichnen I und I_0 die reflektierte beziehungsweise die einfallende Intensität. R_G und R_M sind die Reflexionsvermögen der Graphenschicht beziehungsweise des Substrats, r_G und r_M die zugehörigen komplexen Reflexionskoeffizienten. T_G ist ein effektiver Transmissionsfaktor der Graphenschicht im vereinfachten Modell und δ_G sowie δ_M sind die Phasen der an Graphen beziehungsweise Substrat reflektierten Wellen. Der letzte Term beschreibt die Interferenz zwischen den an Graphen und Substrat reflektierten Anteilen. Je nach Phasendifferenz kommt es zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz.

Im Resonanzbereich der C 1s-Kante sind die graphenabhängigen Größen energieabhängig, da sie durch die optischen Konstanten des Kohlenstoffsystems bestimmt werden. Dadurch können sich in den Reflexionsspektren ausgeprägte resonante Strukturen ergeben, deren Form nicht nur von der Absorption des Graphens, sondern auch von Interferenz- und Phaseneffekten beeinflusst wird.

2.1.3 Absorption von elektromagnetischer Strahlung

Die Absorption eines Photons der Energie E erfolgt über die Übertragung der Photonenenergie auf Elektronen im Festkörper. Im resonanten Bereich nahe einer Absorptionskante ist diese Anregung besonders wahrscheinlich, sodass Elektronen aus besetzten in energetisch höhere unbesetzte Zustände überführt werden. Im weichen Röntgenbereich können Streuprozesse wie die Compton-Streuung aufgrund ihrer geringen Wahrscheinlichkeit vernachlässigt werden [9]. Die anschließende Relaxation erfolgt insbesondere über Auger-Prozesse und Fluoreszenz. Für leichte Elemente wie Kohlenstoff dominiert im weichen Röntgenbereich der Auger-Prozess deutlich gegenüber der Fluoreszenz [2].

Zur quantitativen Beschreibung der Absorption wird die Intensität I mit dem Absorptionskoeffizienten μ , der Schichtdicke d und der einfallenden Intensität I_0 über das Beer-Lambert-Gesetz verknüpft:

$$I = I_0 e^{-\mu d}. \quad (2.14)$$

Durch Normierung auf den einfallenden Photonenstrom ergibt sich das Transmissionsvermögen

$$T = I/I_0. \quad (2.15)$$

Der Kehrwert des Absorptionskoeffizienten entspricht der Photoneneindringtiefe $1/\mu$. Diese Größe spielt für die spätere Beschreibung von Absorptionsprozessen in dünnen Graphenschichten eine zentrale Rolle.

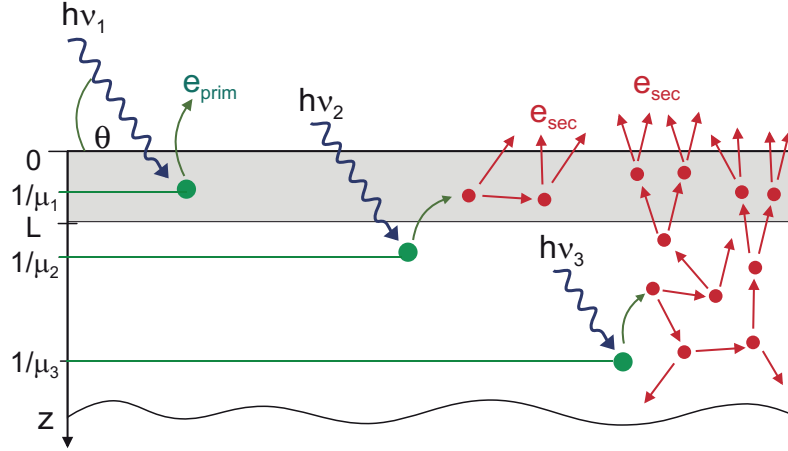


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Absorptionsprozesse eines Röntgenquants an einem Graphen/Substrat-System [15].

Mit dem in Abschnitt 2.1.1 eingeführten absorbierenden Anteil β des komplexen Brechungsindex ist der Absorptionskoeffizient μ über

$$\mu = \frac{4\pi\beta}{\lambda} \quad (2.16)$$

verknüpft, wobei λ die Vakuumwellenlänge der Strahlung bezeichnet [9]. Damit entspricht ein experimentell bestimmter Absorptionskoeffizient unmittelbar dem absorptiven Anteil der optischen Konstanten.

Bei der Absorption können Elektronen direkt aus dem Festkörper austreten, wenn der Absorptionsprozess hinreichend oberflächennah stattfindet (Prozess 1 in Abb. 2.1). Erfolgt die Absorption in größerer Tiefe, tragen die Primärelektronen stattdessen zur Erzeugung niederenergetischer Sekundärelektronen bei (Prozess 2). Da diese Sekundärelektronenkaskade typischerweise deutlich mehr Elektronen umfasst als der direkte Primärprozess, wird das gemessene Elektronensignal im weichen Röntgenbereich meist von Sekundärelektronen dominiert [2].

Proportionalität zwischen Absorptionskoeffizient und TEY

Das Absorptionsvermögen kann bei dünnen Proben direkt aus der Transmission bestimmt werden. Bei dicken Proben wird stattdessen häufig der Probenstrom zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten herangezogen. Die Proportionalität zwischen TEY η und Absorptionskoeffizient μ gilt jedoch nur unter bestimmten Voraussetzungen [2, 16, 17]:

1. Die Anzahl der Primärelektronen ist gegenüber der Anzahl der Sekundärelektronen vernachlässigbar.
2. Die Probendicke d ist groß gegenüber der Elektronenaustrittstiefe L .
3. Die Probendicke d ist groß gegenüber der Photoneneindringtiefe $1/\mu$.
4. Die Photoneneindringtiefe $1/\mu$ ist groß gegenüber der Elektronenaustrittstiefe L .
5. Probenreflektivität und Fluoreszenz sind vernachlässigbar klein.

Für dünne Schichtsysteme wie Graphen sind diese Voraussetzungen im Allgemeinen nicht erfüllt. Eine pauschale Annahme von $\text{TEY} \propto \mu$ kann daher zu deutlichen Fehlern bei der Bestimmung des Absorptionskoeffizienten führen. Die in dieser Arbeit entwickelte Korrekturprozedur setzt genau an diesem Punkt an und wird in Abschnitt 5.3 detailliert vorgestellt.

2.1.4 Kramers–Kronig-Transformation

Die Kramers–Kronig-Transformation verknüpft den dispersiven und den absorbierenden Anteil des komplexen Brechungsindex. Besonders relevant sind hierbei die in Gl. 2.6 eingeführten optischen Konstanten δ und β . Da absorptionsbezogene Größen experimentell in der Regel leichter zugänglich sind als disperse, kann aus dem absorbierenden Anteil über eine Kramers–Kronig-Transformation der zugehörige disperse Anteil bestimmt werden.

Für Simulationsrechnungen werden optische Konstanten häufig in Form der atomaren Streufaktoren f_1 und f_2 verwendet, wie sie beispielsweise in Programmen wie REFLEC [18] oder IMD [19] eingehen.

Der Zusammenhang mit dem komplexen Brechungsindex ist durch

$$\tilde{n} = 1 - \frac{r_0 \lambda^2 N}{2\pi} (f_1 - i f_2) \quad (2.17)$$

gegeben [9, 12]. Durch Vergleich mit Gl. 2.6 folgen die Beziehungen

$$f_1 = \frac{2\pi}{r_0 \lambda^2 N} \delta \quad (2.18)$$

und

$$f_2 = \frac{2\pi}{r_0 \lambda^2 N} \beta. \quad (2.19)$$

Dabei bezeichnen N die atomare Anzahldichte und r_0 den klassischen Elektronenradius.

Ist f_2 bekannt, kann f_1 mittels Kramers–Kronig-Transformation aus

$$f_1(E) = Z^* - \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{E_2 f_2(E_2)}{E_2^2 - E^2} dE_2 \quad (2.20)$$

bestimmt werden, wobei Z^* einen Korrekturterm für den Hochenergiebereich und P den Cauchyschen Hauptwert des Integrals bezeichnet [20].

Diese Beziehung bildet die Grundlage für die in Abschnitt 5.3 verwendete Bestimmung optischer Konstanten aus Absorptionsdaten im Resonanzbereich.

2.2 Polarimetrie

Die Polarisation beschreibt die Orientierung und Phasenbeziehung der elektrischen Feldkomponenten einer elektromagnetischen Welle. Da anisotrope und magnetisierte Materialien unterschiedlich auf verschiedene Polarisationszustände reagieren, ist sie eine zentrale Messgröße der Polarisationspektroskopie. Die relevanten Polarisationszustände lassen sich durch die Stokes-Parameter beschreiben [21, 22].

2.2.1 Stokes-Parameter

Der Polarisationszustand des reflektierten Lichts lässt sich zweckmäßig durch die Stokes-Parameter beschreiben, die eine kompakte Darstellung linearer und zirkularer Polarisationsanteile erlauben. Die Stokes-Parameter können aus Polarimetriemessungen bestimmt werden [21, 22]:

$$\begin{aligned} S_0 &= [(E_p^0)^2 + (E_s^0)^2] / 2, \\ S_1 &= [(E_s^0)^2 - (E_p^0)^2] / 2, \\ S_2 &= E_p^0 E_s^0 \cos(\varphi_p - \varphi_s), \\ S_3 &= -E_p^0 E_s^0 \sin(\varphi_p - \varphi_s). \end{aligned} \quad (2.21)$$

Dabei bezeichnen E_p^0 und E_s^0 die Amplituden der reflektierten p- beziehungsweise s-polarisierten elektrischen Feldkomponenten, während φ_p und φ_s deren Phasen angeben. S_0 , S_1 , S_2 und S_3 sind reelle Größen mit der Einheit einer Intensität.

Nach Normierung auf die Gesamtintensität S_0 beschreiben S_1 und S_2 den linearen und S_3 den zirkularen Polarisationsanteil. Dabei charakterisiert S_1 den Unterschied

zwischen s- und p-polarisierten Anteilen, während S_2 den linearen Polarisationsanteil in einer dazu um 45° gedrehten Basis beschreibt. Im Weiteren werden die auf S_0 normierten Stokes-Parameter mit S_1 , S_2 und S_3 bezeichnet. Der Polarisationsgrad P ergibt sich zu

$$P = \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2} \leq 1. \quad (2.22)$$

Die dimensionslosen Stokes-Parameter beschreiben den Polarisationszustand des reflektierten Lichts vollständig und ermöglichen die Analyse von Polarisationsänderungen infolge optischer oder magnetooptischer Effekte.

2.2.2 Polarisationsabhängige Wechselwirkung mit magnetisierter Materie

Die Wechselwirkung von polarisiertem Licht mit magnetisierter Materie hängt wesentlich von der Geometrie zwischen elektrischem Feldvektor $\mathbf{E}$ und Probenmagnetisierung $\mathbf{M}$ ab. Dadurch können magnetooptische Effekte je nach Anordnung verschwinden, ihr Vorzeichen ändern oder maximale Werte annehmen.

In erster Näherung kann magnetisierte Materie als System beschrieben werden, mit dem polarisiertes Licht elastisch wechselwirkt. Die magnetische Streuamplitude lässt sich dann in der Form [23]

$$f = (\mathbf{e}' \cdot \mathbf{e})F_0 - i((\mathbf{e}' \times \mathbf{e}) \cdot \mathbf{M})F_1 + (\mathbf{e}' \cdot \mathbf{M})(\mathbf{e} \cdot \mathbf{M})F_2 \quad (2.23)$$

schreiben. Dabei bezeichnen $\mathbf{e} = \mathbf{E}/E$ und $\mathbf{e}' = \mathbf{E}'/E'$ die Einheitsvektoren des elektrischen Feldes vor und nach der Wechselwirkung. Die Größen F_0 , F_1 und F_2 sind komplexe Streufaktoren, die den nichtmagnetischen Ladungsbeitrag, den linearen magnetischen Beitrag beziehungsweise einen quadratischen magnetischen Beitrag beschreiben. Damit liefert Gl. 2.23 einen allgemeinen Zugang zur Beschreibung magnetooptischer Effekte wie XMCD oder T-MOKE [23, 24].

Experimentell werden diese Beiträge in der Regel nicht direkt über die Streuamplitude, sondern über Änderungen von Intensität und Polarisation des reflektierten oder transmittierten Lichts erfasst. Die dabei relevante Richtungsabhängigkeit der Wechselwirkung lässt sich formal durch die Reflexionskoeffizienten beziehungsweise die Reflexionsmatrix des Mediums beschreiben.

2.2.3 Polarimetrie mit Multilayern

Multilayer eignen sich sehr gut als optische Elemente für Polarimetriemessungen und können sowohl als Polarisator als auch als Analysator eingesetzt werden. In der vorliegenden Arbeit dient die Probe (HOPG oder Graphen) als polarisationsveränderndes

Element, während ein reflektierender Multilayer zur Analyse des resultierenden Polarisationszustands verwendet wird [25–27].

Grundlage dafür ist, dass die Reflexionseigenschaften eines Multilayers von der Polarisation des einfallenden Lichts abhängen. Insbesondere unterscheiden sich die bereits in Abschnitt 2.1.2 eingeführten Reflexionskoeffizienten r_s und r_p nicht nur in ihrem Betrag, sondern auch in ihrer Phasenlage. Dadurch kann ein Multilayer je nach Einfallswinkel und Wellenlänge bestimmte Polarisationsanteile bevorzugt reflektieren und andere unterdrücken. Genau diese Polarisationsselektivität wird zur Analyse des von der Probe veränderten Lichtzustands ausgenutzt.

Eine wichtige Rolle spielt dabei der Brewsterwinkel, bei dem die Reflexion der p-polarisierten Komponente minimal wird [28]. Im weichen Röntgenbereich liegt der für die Analysatorgeometrie relevante Brewster-Bereich in der Nähe von $\theta \approx 45^\circ$, sodass sich s- und p-polarisierte Anteile gut voneinander trennen lassen. Die Zusammensetzung des Multilayers wird so gewählt, dass der Braggwinkel des Schichtsystems nahe diesem Bereich liegt [25–27]. Für die Bragg-Reflexion gilt

$$m\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.24)$$

wobei m die Beugungsordnung, d die Doppellagenperiode des Multilayer und θ der Einfallswinkel zur Oberfläche sind. Auf diese Weise kann trotz der starken Polarisationsselektion eine ausreichend hohe Reflektivität erhalten werden.

2.2.4 Anisotrope optische Antwort

Doppelbrechung und Dichroismus sind zwei unterschiedliche Folgen einer anisotropen optischen Antwort. Doppelbrechung beruht auf unterschiedlichen Brechungsindizes $\tilde{n}$ für verschiedene Polarisationsrichtungen und zeigt sich in einer relativen Phasenverschiebung der Feldkomponenten, einer Drehung der Polarisationsebene φ sowie einer Elliptizität χ . Dichroismus bezeichnet hingegen die unterschiedliche Absorption μ verschiedener Polarisationszustände und führt damit zu Intensitätsasymmetrien ΔI [10, 21].

Auf Ebene der komplexen optischen Konstanten ist Doppelbrechung vor allem mit dem dispersiven Realteil n beziehungsweise δ , Dichroismus dagegen mit dem absorptiven Imaginärteil k beziehungsweise β verknüpft. In realen Reflexions- und Polarimetriemessungen sind beide Beiträge jedoch nicht vollständig voneinander getrennt, da die Reflexionskoeffizienten r_s und r_p von den komplexen optischen Konstanten $\tilde{n}$ beziehungsweise $\tilde{\epsilon}$ abhängen. Für die vorliegende Arbeit steht daher weniger die isolierte Betrachtung eines einzelnen Effekts als vielmehr die komplexe

Materialantwort im Vordergrund, die sich experimentell in XNLD-Signalen, Drehung φ und Elliptizität χ der Polarisation äußern kann [10, 29].

Bei anisotropen Kristallen wie HOPG hängen die optischen Eigenschaften von der Richtung ab. Besitzt ein Material eine ausgezeichnete optische Achse, so unterscheiden sich die komplexen Brechungsindizes beziehungsweise die Komponenten des dielektrischen Tensors parallel und senkrecht zu dieser Achse. Im Fall von HOPG verläuft die optische Achse entlang der c-Achse und damit senkrecht zu den Graphenlagen. Für Graphen liegt die relevante anisotrope Achse ebenfalls entlang der Flächennormale [30–32]. Entsprechend beschreibt $\tilde{n}_{\parallel}$ mit $\tilde{n}_{\parallel}^2 = \tilde{\epsilon}_{\parallel}$ die optischen Eigenschaften senkrecht zu den Graphenlagen, während $\tilde{n}_{\perp}$ mit $\tilde{n}_{\perp}^2 = \tilde{\epsilon}_{\perp}$ die Eigenschaften in der Graphenebene beschreibt [10].

Die unterschiedliche optische Antwort entlang dieser beiden Raumrichtungen führt dazu, dass nach der Wechselwirkung mit der Probe eine Drehung der Polarisationssebene φ sowie eine Elliptizität χ auftreten können. Beide Größen gehen auf die unterschiedliche Amplitude und Phasenlage der reflektierten Feldkomponenten zurück. Mit α als Winkel zwischen der Polarisation des einfallenden linearen Lichts und der Einfallsebene liegt das Licht für $0^\circ < \alpha < 90^\circ$ als kohärente Überlagerung von s- und p-polarisiertem Licht vor [22, 33].

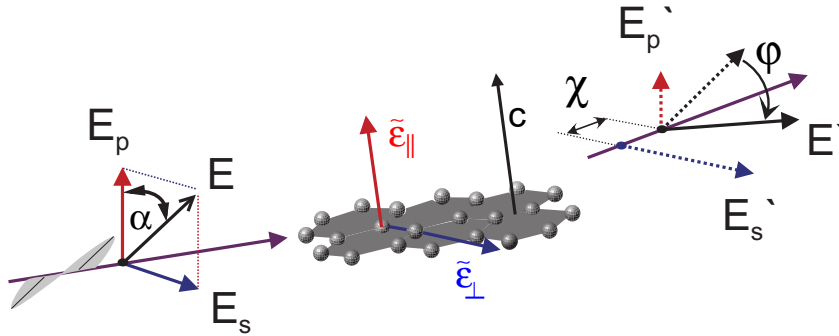


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Änderung des Polarisationszustands bei der Reflexion an einer uniaxial anisotropen Probe. Die anisotrope Wechselwirkung verändert die Amplituden und die relative Phase der orthogonalen reflektierten Feldkomponenten E'_s und E'_p , sodass sowohl eine Drehung der Polarisationssebene als auch elliptisch polarisiertes Licht entstehen können [14].

Für den Spezialfall $\alpha = 45^\circ$ sind die s- und p-Komponenten des einfallenden Feldes gleich groß. Durch die anisotrope Wechselwirkung mit der Probe können sich sowohl die Amplituden als auch die relative Phasenlage der beiden orthogonalen Feldkomponenten ändern. Die Drehung φ beschreibt dabei die Änderung der Orientierung des resultierenden Polarisationszustands relativ zur Polarisation des einfallenden

Lichts, während χ die entstehende Elliptizität charakterisiert [22]. Eine von null verschiedene relative Phase zwischen E'_s und E'_p führt dazu, dass die Spitze des elektrischen Feldvektors im Zeitverlauf keine Gerade mehr, sondern eine Ellipse beschreibt, wie in Abb. 2.2 schematisch dargestellt ist.

Zur Illustration des Zusammenhangs zwischen anisotroper Materialantwort und Polarisationsänderung kann zunächst ein einfacher Propagationsansatz betrachtet werden. Für die hier relevante Reflexionsgeometrie sind anschließend die Fresnel-Koeffizienten maßgeblich.

In erster Näherung lässt sich der Zusammenhang in Analogie zum magnetooptischen Voigt-Effekt durch

$$\varphi - i\chi \approx \frac{\omega d}{2ic} (\tilde{n}_{\parallel} - \tilde{n}_{\perp}) = \frac{\omega d}{4ic\tilde{n}_m} (\tilde{\varepsilon}_{\parallel} - \tilde{\varepsilon}_{\perp}) \quad (2.25)$$

beschreiben [14, 34]. Dabei bezeichnen d die Schichtdicke und $\tilde{n}_m \equiv \frac{1}{2} (\tilde{n}_{\parallel} + \tilde{n}_{\perp})$ den mittleren Brechungsindex.

Gl. 2.25 zeigt zunächst in einfacher Form, wie eine anisotrope optische Antwort zu einer Änderung des Polarisationszustands führen kann. Für die quantitative Beschreibung der hier relevanten Reflexionsgeometrie sind anschließend jedoch die Fresnel-Koeffizienten maßgeblich.

Für streifenden Einfall im weichen Röntgenbereich reagieren s- und p-polarisierte Anteile aufgrund der anisotropen Reflexion unterschiedlich. Die daraus resultierende Polarisationsänderung des reflektierten Lichts kann über die Reflexionskoeffizienten r_s und r_p beschrieben werden.

Für den anisotropen Fall hängen die Reflexionskoeffizienten r_s und r_p direkt von den Tensor-Komponenten $\tilde{\varepsilon}_{\parallel}$ und $\tilde{\varepsilon}_{\perp}$ ab. Im Fresnel-Formalismus ergeben sich für ein uniaxiales Medium [10]

$$r_p = \frac{\sqrt{\tilde{\varepsilon}_{\parallel}\tilde{\varepsilon}_{\perp}} \cos \theta_i - n_0 \sqrt{\tilde{\varepsilon}_{\parallel} - n_0^2 \sin^2 \theta_i}}{\sqrt{\tilde{\varepsilon}_{\parallel}\tilde{\varepsilon}_{\perp}} \cos \theta_i + n_0 \sqrt{\tilde{\varepsilon}_{\parallel} - n_0^2 \sin^2 \theta_i}} \quad (2.26)$$

und

$$r_s = \frac{n_0 \cos \theta_i - \sqrt{\tilde{\varepsilon}_{\perp} - n_0^2 \sin^2 \theta_i}}{n_0 \cos \theta_i + \sqrt{\tilde{\varepsilon}_{\perp} - n_0^2 \sin^2 \theta_i}}. \quad (2.27)$$

Der Winkel θ_i ist dabei zur Normalen der Probenoberfläche gemessen, und n_0 bezeichnet die optische Konstante des einfallenden Mediums.

Im Stokes-Formalismus gilt [14, 33]

$$\frac{r_s - r_p}{r_s + r_p} = \frac{\tan \varphi + i \tan \chi}{1 - i \tan \varphi \tan \chi}, \quad (2.28)$$

wobei die Drehung der Polarisationssebene φ relativ zur Polarisationssebene des einfallenden Lichts definiert ist.

Im Fall kleiner Anisotropien mit

$$\tilde{\Delta} \equiv \tilde{\varepsilon}_{\parallel} - \tilde{\varepsilon}_{\perp} \quad (2.29)$$

und streifenden Einfalls lässt sich dieser Zusammenhang weiter vereinfachen. Mit $\theta = \pi/2 - \theta_i$ als Winkel relativ zur Probenoberfläche folgt näherungsweise [14]

$$\tan 2\varphi + i \sin 2\chi \approx 2(\tilde{n}_{\perp}^2 - n_0^2)^{1/2} \frac{\sin \theta}{n_0} + \frac{n_0 \tilde{\Delta} \sin \theta}{(n_0^2 - \tilde{n}_{\perp}^2)^{3/2}}. \quad (2.30)$$

Der erste Term ist nicht an die optische Anisotropie gebunden und tritt daher auch für isotrope Materialien auf. Im weichen Röntgenbereich sind $\tilde{n}_{\perp}$ und n_0 beide nahe bei 1, sodass der anisotropiebedingte zweite Term dominiert. Für den hier relevanten Übergang von Vakuum ins Material mit $n_0 = 1$ ergibt sich damit

$$\tan 2\varphi + i \sin 2\chi \approx \left[\frac{\tilde{\varepsilon}_{\parallel} - \tilde{\varepsilon}_{\perp}}{(1 - \tilde{n}_{\text{m}}^2)^{3/2}} \right] \sin \theta. \quad (2.31)$$

Im weichen Röntgenbereich ist die Polarisationsänderung des reflektierten Lichts damit direkt an die Differenz der Tensor-Komponenten $\tilde{\varepsilon}_{\parallel}$ und $\tilde{\varepsilon}_{\perp}$ gekoppelt.

Im allgemeinen Stokes-Formalismus gilt für den Azimut ψ der Polarisationsellipse für die normierten Stokes-Parameter [22]

$$\tan 2\psi = \frac{S_2}{S_1}, \quad \sin 2\chi = S_3. \quad (2.32)$$

In der hier verwendeten Geometrie ist φ jedoch relativ zur Polarisierung des einfallenden Lichts definiert. Daraus folgt die im Folgenden verwendete Form [14]

$$\tan 2\varphi = \frac{S_1}{S_2}, \quad \sin 2\chi = S_3. \quad (2.33)$$

Neben Polarimetriemessungen kann der Dichroismus auch über einfache Intensitätsmessungen bestimmt werden. Dazu wird der Asymmetrieparameter

$$A = \frac{R_s - R_p}{R_s + R_p} \quad (2.34)$$

definiert [29]. Für den aus den Reflexionsintensitäten bestimmten Asymmetrieparameter gilt im hier verwendeten Formalismus unter streifendem Einfall

$$A = S_1$$

[14, 29]. Diese Beziehung bezieht sich auf die Polarisationsänderung des reflektierten Lichts und damit auf eine reflexionsbasierte Größe. Sie ist nicht mit absorptionsbasierten Dichroismusgrößen wie der μ -XNLD gleichzusetzen. Während absorptionsbasierte Größen näher an der anisotropen Absorption liegen, werden Reflexionsgrößen zusätzlich durch dispersive Beiträge, Phasenlagen und in realen Schichtsystemen durch Interferenz beeinflusst. Ihre direkte physikalische Interpretation ist daher im Allgemeinen weniger eindeutig als bei absorptionsbasierten Größen.

2.3 Magnetooptische Effekte

Für die Interpretation der magnetooptischen Messungen an Graphen/Ferromagnet-Schichtsystemen ist zunächst wichtig, dass Graphen selbst keine ausgeprägten intrinsisch ferromagnetischen Eigenschaften besitzt [35]. An Grenzflächen zu ferromagnetischen Substraten wie Kobalt oder Nickel können durch Hybridisierung jedoch magnetische Beiträge im Graphen induziert werden [4, 5, 36]. Die magnetische Ordnung der Substrate geht auf die unvollständig gefüllten 3d-Zustände zurück, deren Austauschwechselwirkung eine parallele Ausrichtung der Spins bevorzugt und so zur ferromagnetischen Ordnung führt [37]. Für die hier untersuchten Systeme ist daher vor allem die Kopplung der p_z -Zustände des Graphens an die spinpolarisierten 3d-Zustände des Substrats relevant [5, 38, 39].

Magnetooptische Effekte beruhen auf der Wechselwirkung von polarisiertem Licht mit magnetisierter Materie. Im Unterschied zu rein optischen Effekten wird die Lichtausbreitung dabei zusätzlich durch die Magnetisierung der Probe beeinflusst. Formal zeigt sich dies in Nichtdiagonalelementen des dielektrischen Tensors, die eine Kopplung zwischen Polarisation und Magnetisierung beschreiben [11, 40]. Dadurch unterscheiden sich die effektiven optischen Konstanten für unterschiedliche Magnetisierungsrichtungen beziehungsweise für rechts- und linkszirkuläre Lichtanteile. Experimentell äußert sich das in Änderungen der Intensität, der Polarisationssebene oder der Elliptizität.

Zu den in dieser Arbeit relevanten magnetooptischen Effekten zählen der T-MOKE in Reflexion, der magnetooptische Faraday-Effekt sowie der damit eng verknüpfte XMCD. Diese Effekte ermöglichen den Zugang zur magnetooptischen Antwort dünner Graphen/Ferromagnet-Schichtsysteme an der C 1s-Kante.

2.3.1 Transversaler magnetooptischer Kerr-Effekt

Beim T-MOKE ist die Magnetisierung parallel zur Probenoberfläche und senkrecht zur Einfallsebene orientiert. Für p-polarisiert einfallendes Licht führt dies nach der Reflexion zu einer magnetisierungsabhängigen Änderung der Intensität, während die Polarisation des reflektierten Lichts unverändert bleibt. Die normierte Differenz der reflektierten Intensitäten für entgegengesetzte Magnetisierungen M_+ und M_- definiert die T-MOKE-Asymmetrie [24]

$$A_T = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} \quad (2.35)$$

Diese Asymmetrie wächst mit steigendem Einfallswinkel zur Probenoberfläche bis in die Nähe des Brewsterwinkels an und nimmt danach wieder ab [41].

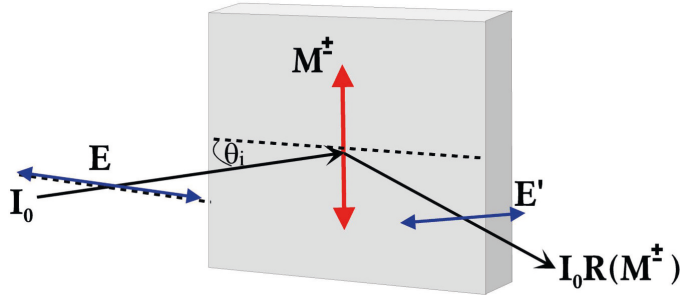


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der für den T-MOKE relevanten Geometrie [42].

Wie in Abb. 2.3 schematisch dargestellt, liegt die Magnetisierung dabei quer zur Einfallsebene. Bei Wahl der x -Achse entlang der Magnetisierung und der y - z -Ebene als Einfallsebene kann der komplexe dielektrische Tensor für diese Geometrie in der Form [43]

$$\tilde{\epsilon}_T = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ 0 & -\epsilon_{yz} & \epsilon_{yy} \end{bmatrix} \quad (2.36)$$

geschrieben werden. Dabei beschreiben ε_{xx} und ε_{yy} die nichtmagnetischen diagonalen Tensor-Komponenten, während ε_{yz} den magnetooptischen, antisymmetrischen Beitrag enthält. Daraus folgt, dass in dieser Geometrie nur der p-polarisierte Anteil an den magnetooptischen Beitrag koppelt. In der Darstellung über die Reflexionsmatrix ergibt sich [24, 43]

$$\mathbf{E}' = \begin{bmatrix} r_{ss} & 0 \\ 0 & r_{pp} \pm \Delta_{pp} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_s \\ E_p \end{pmatrix}. \quad (2.37)$$

Hierbei sind E_s und E_p die einfallenden s- beziehungsweise p-polarisierten Feldkomponenten, r_{ss} und r_{pp} die zugehörigen nichtmagnetischen Reflexionskoeffizienten und Δ_{pp} die magnetisierungsabhängige Änderung des p-polarisierten Reflexionskoeffizienten.

Da nur der p-polarisierte Anteil einen magnetischen Beitrag liefert, kann der T-MOKE im Unterschied zu anderen magnetooptischen Effekten auch mit unpolarisiertem Licht gemessen werden [24, 43].

2.3.2 Magnetooptischer Faraday-Effekt und XMCD

Der magnetooptische Faraday-Effekt tritt bei der Transmission von linear polarisiertem Licht durch ein magnetisiertes Medium auf, wenn die Magnetisierung eine Komponente parallel oder antiparallel zur Ausbreitungsrichtung des Lichts besitzt. Nach dem Durchgang durch die Probe ändern sich sowohl die Polarisationssebene als auch die Elliptizität des Lichts [40, 44]. Im hier relevanten Fall von Graphen auf ferromagnetischen Metallen wird das magnetooptische Signal zwar in Reflexionsgeometrie detektiert, der zugehörige Beitrag ist jedoch im Wesentlichen an den doppelten Durchgang des Lichts durch die Graphenlage gekoppelt und damit transmissionsdominiert [45].

Äquivalent zum T-MOKE lässt sich auch der Faraday-Effekt über einen magneto-optischen dielektrischen Tensor beschreiben. Für die weitere Beschreibung ist die Darstellung über die rechts- und linkszirkularen Eigenmoden $n_{\pm}$ jedoch zweckmäßiger, da sich daraus Faraday-Rotation und XMCD direkt ableiten lassen. Physikalisch beruht der Effekt auf der unterschiedlichen Wechselwirkung der rechts- und linkszirkular polarisierten Komponenten mit dem magnetisierten Material [24].

Diese Wechselwirkung kann durch unterschiedliche komplexe Brechungsindizes der rechts- und linkszirkularen Eigenmoden beschrieben werden [40, 44, 46]:

$$\tilde{n}_{\pm} = 1 - (\delta_0 \pm \Delta\delta) + i(\beta_0 \pm \Delta\beta). \quad (2.38)$$

Die Indizes $+$ und $-$ beziehen sich dabei auf die relative Orientierung von Magnetisierung und Photonendrehimpuls. δ_0 und β_0 stehen für den dispersiven beziehungsweise absorbierenden Anteil der optischen Konstanten, während $\Delta\delta$ und $\Delta\beta$ die magnetisierungsabhängigen Beiträge darstellen. Für nichtmagnetische Materialien verschwinden diese Terme, sodass sich die gewöhnliche optische Konstante gemäß Gl. 2.6 ergibt.

Der dispersive Beitrag $\Delta\delta$ führt zur Faraday-Rotation, während $\Delta\beta$ die unterschiedliche Absorption der beiden zirkularen Komponenten und damit die Elliptizität sowie den XMCD beschreibt. Für kleine magnetooptische Beiträge gilt näherungsweise [40]

$$\varphi + i \tan \chi \approx \frac{d\pi}{\lambda} i \frac{\tilde{\varepsilon}_{xy}}{\sqrt{\tilde{\varepsilon}_{xx}}}. \quad (2.39)$$

Hier tritt erneut der dielektrische Tensor auf, dessen Nichtdiagonalelemente die magnetooptische Kopplung beschreiben. Dabei bezeichnen d die effektive Weglänge durch die Graphenlage und λ die Wellenlänge des Lichts.

In erster Näherung lassen sich Drehung und Elliptizität auch direkt durch die magnetooptischen Konstanten ausdrücken [40, 44]:

$$\varphi = \frac{2\pi d \Delta\delta}{\lambda \tan \theta}, \quad (2.40)$$

und im hier verwendeten vereinfachten, transmissiondominierten Grenzfall[45]

$$\tan 2\chi = 2 \frac{2\pi d \Delta\beta}{\lambda \tan \theta} \approx A_C. \quad (2.41)$$

Dabei ist θ der Einfallswinkel relativ zur Probenoberfläche. Der Winkel geht sowohl über die effektive optische Weglänge $d/\sin \theta$ als auch über die Projektion der Magnetisierung auf die Strahlrichtung in die Gleichungen ein. Faraday-Rotation und Elliptizität werden daher maximal, wenn die Magnetisierung möglichst parallel zur Strahlrichtung orientiert ist. Faraday-Messungen liefern damit prinzipiell Zugang sowohl zum dispersiven als auch zum absorptiven Anteil der magnetooptischen Konstanten.

Wird nur die Intensitätsdifferenz für rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht gemessen, so erhält man den XMCD. Dieser ist direkt mit dem absorptiven, also imaginären Beitrag der magnetooptischen Antwort verknüpft. Die XMCD-Asymmetrie ist definiert als [24]

$$A_C = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-}. \quad (2.42)$$

Der spektrale Verlauf des XMCD wird durch die spinabhängige Besetzung der unbesetzten elektronischen Zustände sowie durch die jeweiligen Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmt. An den $L_{2,3}$ -Kanten von Übergangsmetallen liefert der XMCD direkten Zugang zur magnetischen elektronischen Struktur [24]. An der C 1s-Kante ist eine Auswertung über Summenregeln jedoch nicht möglich, da der Anfangszustand keinen Bahndrehimpuls besitzt und die dafür notwendige Spin-Bahn-Kopplung fehlt.

Im Fall von Graphen auf ferromagnetischen Metallen transmittiert das zirkular polarisierte Licht die Graphenschicht, wird am Substrat reflektiert und durchläuft die Graphenschicht anschließend ein zweites Mal. Das gemessene Signal wird somit in Reflexionsgeometrie erfasst, enthält für die Graphenlage jedoch im Wesentlichen einen transmissionsbedingten Beitrag. Für die daraus resultierende Abschwächung ergibt sich

$$T_{\pm} = e^{-4\pi d(\beta_0 \pm \Delta\beta)/\lambda}, \quad (2.43)$$

wobei $\Delta\beta$ den magnetischen Beitrag zum Imaginärteil der magnetooptischen Konstanten beschreibt [45]. Da die XMCD-Asymmetrie A_C proportional zum Zirkularpolarisationsgrad S_3 des eingestrahlten Lichts ist, müssen die gemessenen Signale auf S_3 normiert werden [41]. Diese Normierung ist an der C 1s-Kante besonders wichtig, da der Wert von S_3 infolge von Kohlenstoffablagerungen auf Optiken der Strahlführung im Bereich der Kohlenstoffresonanzen deutlich einbrechen kann [25, 47].

XMCD-Messungen liefern direkt den absorptiven Anteil $\Delta\beta$ der magnetooptischen Konstanten, aus dem der dispersive Anteil $\Delta\delta$ mittels Kramers–Kronig-Transformation bestimmt werden kann. Faraday-Messungen erlauben umgekehrt den direkten Zugang zum dispersiven Anteil, während der absorptive Beitrag über die entsprechende Kramers–Kronig-Transformation erhalten werden kann [40, 44].

2.4 Kristallstruktur und elektronische Eigenschaften

Für die Interpretation der Absorptions-, Reflexions- und Polarimetriespektren ist vor allem die elektronische Struktur der untersuchten Kohlenstoffsysteme maßgeblich. In ihr spiegeln sich die jeweiligen Bindungsverhältnisse wider. Von besonderer Bedeutung sind dabei die Orientierung und die energetische Lage der für das Bindungsverhalten charakteristischen π - und σ -Zustände sowie deren Veränderung durch die Wechselwirkung mit metallischen Substraten.

Zunächst werden freistehendes Graphen und HOPG als strukturelle und elektronische Referenzsysteme betrachtet. Daran anschließend werden Graphensysteme auf

metallischen Substraten diskutiert. Dabei wird zwischen schwach wechselwirkenden, stark hybridisierten Systemen auf ferromagnetischen Substraten sowie durch Gold-Interkalation wieder entkoppelten Systemen unterschieden.

2.4.1 Freistehendes Graphen und HOPG als Referenzsysteme

Graphen besteht aus einer einzelnen Lage von Kohlenstoffatomen in einer zweidimensionalen hexagonalen Wabenstruktur mit zweiatomiger Basis und entspricht somit strukturell einer Einzellage von HOPG wie in Abb. 2.4(a). Jedes Kohlenstoffatom besitzt drei sp^2 -Hybridorbitale und bildet über diese mit drei benachbarten Atomen starke σ -Bindungen in der Ebene. Das verbleibende nicht hybridisierte p_z -Orbital steht senkrecht zur Ebene und bildet durch Überlappung mit benachbarten p_z -Orbitalen das delokalisierte π -System aus [48]. Die elektronische Struktur ist damit durch eine klare räumliche Trennung zwischen in der Ebene orientierten σ -Zuständen und senkrecht zur Ebene orientierten π -Zuständen gekennzeichnet. Entsprechend sind auch die unbesetzten π^* - und σ^* -Zustände unterschiedlich ausgerichtet [2, 49].

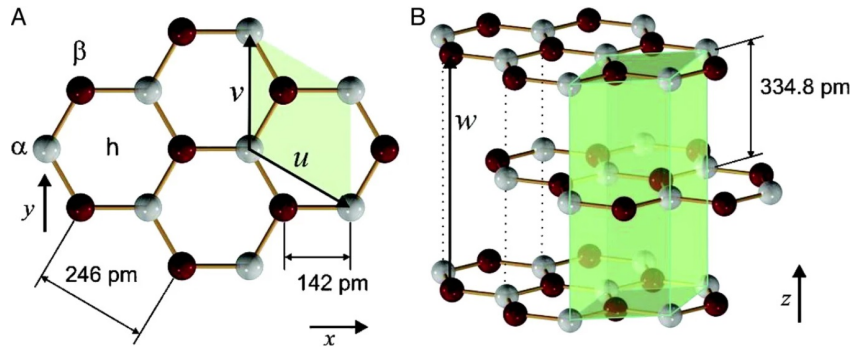


Abbildung 2.4: Kristallstruktur von Graphit [50]. Die grün markierte Zelle kennzeichnet die Einheitszelle. (a) Draufsicht auf die hexagonale Wabenstruktur einer einzelnen Kohlenstofflage, die strukturell einer einzelnen Graphenlage entspricht. (b) Perspektivische Darstellung der AB-gestapelten Schichtstruktur von Graphit mit dem Schichtabstand entlang der c -Achse.

Diese Anisotropie ist für die Polarisationspektroskopie an der C 1s-Kante von zentraler Bedeutung. Besitzt das einfallende Licht eine elektrische Feldkomponente senkrecht zur Graphenebene, werden bevorzugt Übergänge in π^* -Zustände angeregt. Liegt die elektrische Feldkomponente dagegen überwiegend in der Ebene, dominieren Übergänge in σ^* -Zustände [2, 49]. Die charakteristische Polarisationsabhängigkeit der C 1s-Spektren liefert somit direkten Zugang zur Orientierung der unbesetzten Zustände und damit zur Bindungssituation im jeweiligen Kohlenstoffsystem.

HOPG kann als Stapel solcher Graphenlagen aufgefasst werden (siehe Abb. 2.4(b)). Im hexagonalen Graphit sind die Lagen in *ABAB*-Folge gestapelt und durch schwache Van-der-Waals-Kräfte gekoppelt. Der Schichtabstand beträgt 0,335 nm, die Gitterkonstante $a = 0,246$ nm [30]. Aufgrund der geordneten Schichtstruktur und der ausgeprägten Anisotropie der π - und σ -bezogenen Zustände ist HOPG ein gut geeignetes Referenzsystem für die Polarisationspektroskopie.

Für die vorliegende Arbeit ist freistehendes Graphen vor allem als idealisierter Referenzfall relevant. Experimentell besser zugänglich ist jedoch HOPG, das aufgrund seiner ähnlichen Bindungssituation und seines ausgeprägten dichroischen Verhaltens als Referenzmaterial dient. Abweichungen von diesem Verhalten können auf Hybridisierung mit dem Substrat oder auf eine partielle Entkopplung der Graphenlage hinweisen.

2.4.2 Graphen auf metallischen Substraten

Wird Graphen auf metallischen Substraten aufgewachsen, kann seine elektronische Struktur je nach Stärke der Kopplung an das Substrat in sehr unterschiedlichem Maß verändert werden. Für die vorgestellten Systeme ist dabei vor allem die Unterscheidung zwischen schwach wechselwirkenden, stark hybridisierten und durch Interkalation wieder entkoppelten Schichtsystemen relevant.

Schwach wechselwirkende Systeme

Zu den schwach wechselwirkenden Systemen zählt etwa Graphen auf Kupfer, da die Bindung überwiegend physisorptiv ist und im Wesentlichen durch Van-der-Waals-Kräfte vermittelt wird. Die elektronische Struktur des Graphens bleibt dabei weitgehend erhalten, sodass sich das System näherungsweise wie freistehendes Graphen verhält [3, 36, 51]. Graphen auf Kupferfolie dient damit als metallisches Vergleichssystem mit nur geringer Substratkopplung.

Stark wechselwirkende Systeme und Hybridisierung

Demgegenüber stehen stark wechselwirkende Systeme wie Graphen auf Kobalt oder Nickel. Hier kommt es zu einer deutlichen Hybridisierung zwischen den p_z -Zuständen des Graphens und den 3d-Zuständen des Substrats. Dadurch werden vor allem die π -bezogenen Zustände des Graphens verändert, während die σ -Zustände deutlich weniger betroffen sind. In Bandstrukturbeschreibungen äußert sich dies in einer Verschiebung, Verbreiterung und teilweisen Aufspaltung der π -bezogenen

Zustände infolge der Hybridisierung mit den 3d-Bändern des Substrats. Die für quasifreistehendes Graphen typische elektronische Struktur wird dadurch deutlich modifiziert [5, 36, 52].

Der Vergleich mit freistehendem Graphen verdeutlicht dies exemplarisch für die Bandstruktur von Graphen auf Co in Abb. 2.5. Während für freistehendes Graphen die charakteristische lineare π -/ π^* -Dispersion mit Berührung am K-Punkt erhalten ist, ist diese für G/Co deutlich gestört. Die p_z -dominierten π -bezogenen Zustände werden im Bereich des K-Punktes stark deformiert, energetisch verschoben und teilweise aufgespalten. Die für quasifreistehendes Graphen typische Dirac-Struktur geht damit weitgehend verloren [53]. Die grau dargestellten Bänder repräsentieren überwiegend Co-dominierte Zustände und markieren die energetische Umgebung, in der die Hybridisierung der graphenbezogenen Zustände erfolgt. Die σ -bezogenen Bänder bleiben demgegenüber insgesamt deutlich weniger verändert.

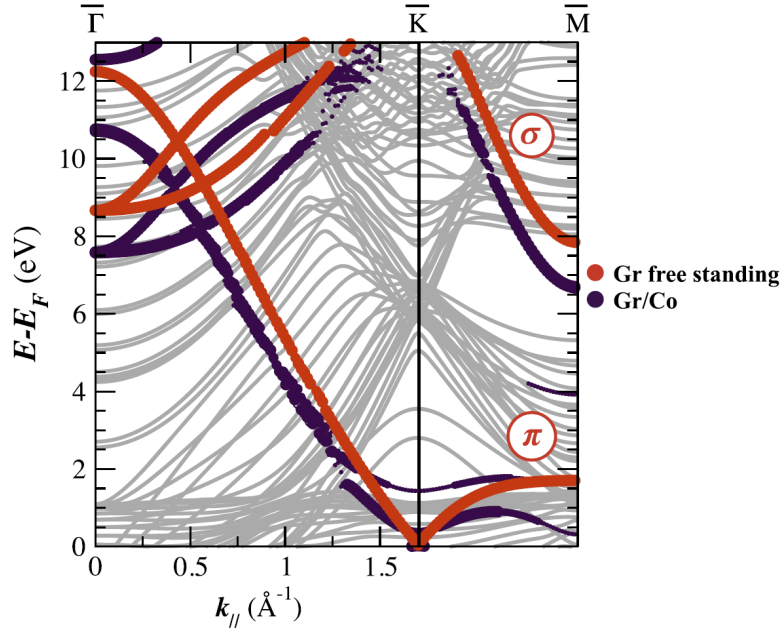


Abbildung 2.5: Vergleich der berechneten Bandstruktur von freistehendem Graphen und Graphen auf Co, modifiziert nach [53].

Die Stärke dieser Hybridisierung hängt dabei empfindlich von der elektronischen Struktur und dem Abstand zwischen Graphen und Substrat ab. Eine starke Hybridisierung führt typischerweise zu einer Abschwächung der für quasifreistehendes Graphen charakteristischen anisotropen π^* - und σ^* -Signaturen und verändert damit sowohl Absorptions- als auch Reflexionsspektren [36, 38, 39].

Graphen besitzt mit $a = 0,246 \text{ nm}$ eine Gitterkonstante, die gut an Co und Ni angepasst ist. Dadurch kann es auf diesen Substraten epitaktisch wachsen [38, 54]. Für Graphen auf Co ergibt sich ein kleiner Bindungsabstand von etwa $2,06 \text{ \AA}$ [55]. Die starke Wechselwirkung mit dem Substrat führt zu einer ausgeprägten Hybridisierung zwischen den p_z -Orbitalen des Kohlenstoffs und den 3d-Zuständen des Kobalts. Im Vergleich zu HOPG oder quasifreistehendem Graphen ist insbesondere das π -System deutlich verändert. Ein qualitativ ähnliches Verhalten ist auch für Graphen auf Nickel beschrieben [5, 56].

Gold-Interkalation und Entkopplung

Durch die Interkalation von Gold zwischen Graphen und einem ferromagnetischen Substrat wird die direkte Wechselwirkung zwischen beiden Schichten deutlich reduziert [6, 57]. In nicht interkalierten Systemen wie Graphen auf Co führt die starke Hybridisierung zu einer ausgeprägten Veränderung des π -Systems. Die Gold-Zwischenschicht vergrößert den effektiven Abstand zwischen Graphen und ferromagnetischem Substrat und reduziert die direkte Überlappung der p_z -Zustände des Graphens mit den 3d-Zuständen des Substrats. Dadurch wird die Hybridisierung stark abgeschwächt, sodass sich die elektronische Struktur des Graphens wieder stärker der von quasifreistehendem Graphen annähert [6, 57]. Auch die unbesetzten π^* - und σ^* -Zustände zeigen wieder stärker das Verhalten eines nur schwach gebundenen Graphens [6, 52, 57].

Dies zeigt sich insbesondere darin, dass die charakteristischen π^* - und σ^* -Resonanzen wieder klarer voneinander getrennt auftreten und die für stark hybridisierte Systeme typische Veränderung der anisotropen Spektralsignaturen teilweise zurückgebildet wird [52]. Der Vergleich zwischen stark hybridisierten und durch Gold-Interkalation entkoppelten Systemen erlaubt damit eine direkte Zuordnung der spektralen Veränderungen zum Einfluss der Substrathybridisierung.

3 Experimentelle Aspekte

Damit die später gezeigten Spektren und daraus abgeleiteten Aussagen eingeordnet werden können, werden in diesem Kapitel die experimentellen Methoden sowie die Datenauswertung beschrieben. Nach einem kurzen Überblick über Synchrotronstrahlung und die genutzte Beamline werden das Polarimeter und die eingesetzten Messmethoden vorgestellt. Anschließend wird das in dieser Arbeit entwickelte Korrekturverfahren zur Bereinigung des Synchrotronlichts von Beiträgen höherer Ordnungen erläutert. Abschließend werden die untersuchten Proben charakterisiert und in einer Probenübersicht zusammengefasst.

3.1 Synchrotronstrahlung und Beamline

Für die in dieser Arbeit durchgeführten polarisationsabhängigen Messungen im weichen Röntgenbereich ist Synchrotronstrahlung aufgrund ihrer hohen Brillanz, der kontinuierlichen Durchstimmbarkeit der Photonenenergie und der gezielt einstellbaren Polarisation besonders geeignet [9, 58]. Die Strahlung entsteht durch relativistische Elektronen, die in Magnetfeldern abgelenkt werden. Während die Emission eines einfachen Ablenkamagneten ein breites Spektrum liefert, ermöglichen Undulatoren durch Interferenz der emittierten Strahlung eine deutlich höhere Brillanz und ein spektral schärferes Photonensignal [59, 60]. Für polarisationsabhängige Messungen ist zudem entscheidend, dass mit elliptisch polarisierenden Undulatoren lineare, zirkulare und elliptische Polarisationszustände bereitgestellt werden können [59, 60].

Sämtliche Messungen wurden mit dem Ultrahochvakuum-(UHV)-Polarimeter [61] an der Beamline UE 56/2-PGM2 [62, 63] bei Raumtemperatur am Berliner Elektronensynchrotron BESSY II des Helmholtz-Zentrums Berlin durchgeführt. Die Beamline basiert auf einem elliptisch polarisierenden Apple-II-Undulator in Kombination mit einem planen Gittermonochromator und stellt im Energiebereich der C 1s-Kante variable lineare und zirkulare Polarisation mit einer Divergenz (horizontal sowie vertikal) von 1 mrad bei einem Photonenfluss von $4 \cdot 10^{15}$ bereit. Bei einer typischen Spaltgröße von 1 mm beträgt die Fokusgröße (vertikal $\times$ horizontal) etwa 0,9 mm $\times$ 0,9 mm [64]. Der Grad der Linearpolarisation P_L beträgt über 0,99 und wurde separat gemessen.

Da im Bereich der C 1s-Kante energieabhängige Änderungen der Polarisationsseigenschaften durch die Beamline-Optiken auftreten können, wurde der Grad der Zirkularpolarisation P_{Circ} in separaten Polarimetriemessungen bestimmt. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für die quantitative Auswertung der in dieser Arbeit untersuchten Polarisationsänderungen.

Eine wichtige Einstellgröße des Monochromators ist die fixed-focus constant c_{ff} , die den Kompromiss zwischen spektraler Auflösung, Photonenfluss und Unterdrückung höherer Ordnungen beeinflusst [63]. Je nach Messziel kamen Monochromatoreinstellungen von $c_{ff} = 1,4$ beziehungsweise $c_{ff} = 1,8$ zum Einsatz. Für die Messungen wurden typischerweise das 400-l/mm-Gitter und eine Exit-Slit-Breite von $100\text{ }\mu\text{m}$ verwendet. Aus diesen Einstellungen ergibt sich in der Nähe der C 1s-Absorptionskante eine nominelle spektrale Bandbreite von etwa 0,11 bis 0,13 eV sowie eine absolute Unsicherheit der Energiekalibrierung von $< 0,1\text{ eV}$.

3.2 UHV-Polarimeter und Messmethoden

Polarisationsspektroskopie an der C 1s-Kante stellt hohe Anforderungen an die mechanische Präzision und Stabilität des Messaufbaus, da die reflektierten Signale im weichen Röntgenbereich gering sein können. Darüber hinaus müssen unterschiedliche Messsignale flexibel kombiniert und die Probe zwischen den Messungen unter UHV-Bedingungen gehalten werden können. Für magnetische Messungen ist zusätzlich die Erzeugung definierter Magnetisierungszustände am Probenort erforderlich. Diese Anforderungen werden durch das UHV-Polarimeter unter Nutzung eines MiniMag erfüllt [42, 61].

3.2.1 UHV-Polarimeter

Das in Abb. 3.1(a) gezeigte Polarimeter ist ein am BESSY II entwickeltes UHV-Polarimeter, mit dem Reflexions-, Transmissions-, TEY- und Polarimetriemessungen durchgeführt werden können. Der innere Aufbau besteht aus einem Polarisations- und einem Analysatorteil, wobei für die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen ausschließlich der Analysatorteil verwendet wurde. Dieser Bereich umfasst ein Mehrachsengoniometer. Durch Drehung des Goniometers um die einfallende Lichtachse β kann die Orientierung der Einfallsebene relativ zur Polarisation des einfallenden Lichts eingestellt werden, sodass s- und p-polarisierte Messgeometrien zugänglich sind. Der Lichteinfallswinkel θ auf die Probe kann dabei zwischen streifendem und nahezu senkrechtem Einfall variiert werden. Das reflektierte beziehungsweise

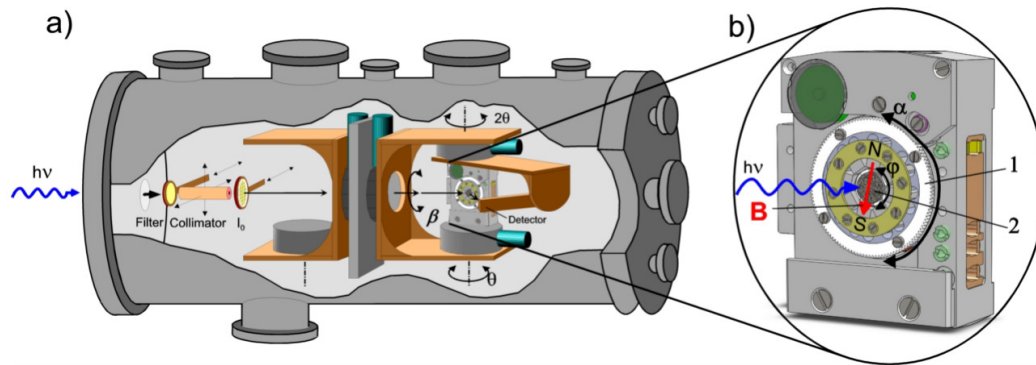


Abbildung 3.1: (a) Schematischer Aufbau des BESSY-UHV-Polarimeters mit Analysator, Mehrachsengoniometer und Detektionseinheit. (b) MiniMag-Probenhalter zur Erzeugung definierter in-plane-Magnetisierungszustände für magnetische Messungen.

transmittierte Licht wird von einer GaAs:P-Schottky-Diode [65] mit einem Grundrauschen von etwa 30 fA detektiert. Mit einer vorgesetzten Apertur beträgt die Winkelauflösung $0,04^\circ$ [61].

3.2.2 Messmethoden

Mit dem Polarimeter können Reflexions-, TEY- und Polarimetriemessungen durchgeführt werden. Ein wesentlicher Vorteil des Aufbaus ist die Möglichkeit, Reflexionssignal und Probenstrom simultan aufzunehmen. Für magnetische Messungen stehen zudem spezielle Probenhalter zur Verfügung, mit denen die Probe während des Messvorgangs in definierten Magnetisierungszuständen untersucht werden kann.

Reflexions- und TEY-Messungen

Für die Aufnahme von Reflexionsspektren wird der spekular reflektierte Strahl auf die Detektordiode ausgerichtet und der Diodenstrom als Maß für die reflektierte Intensität aufgezeichnet. Simultan dazu kann der Probenstrom als TEY aufgenommen werden [61].

Polarimetriemessungen

Zur Analyse des Polarisationszustands des reflektierten Lichts wird ein Multilayer-Analysator in den reflektierten Strahl gebracht, wie in Abb. 3.2 gezeigt. Für Messungen an der C 1s-Kante hat sich im weichen Röntgenbereich ein Zweischichtsystem

aus Chrom und Scandium mit etwa 150 Doppellagen und einer Periodizität von 3,09 nm bewährt, da es sowohl eine hohe Reflektivität als auch eine ausgeprägte Phasenverzögerung zwischen r_s und r_p ermöglicht [25–27, 61]. Der Multilayer wirkt als polarisationsselektives Reflexionselement, dessen Reflektivität für s- und p-polarisierte Komponenten unterschiedlich ist. Für seinen Einsatz sind daher sowohl eine ausreichend hohe Reflektivität als auch ein großes Verhältnis der Reflektivitäten für s- und p-polarisiertes Licht entscheidend. Ein solches Verhältnis kann im weichen Röntgenbereich in der Nähe des effektiven Brewster-Bereichs besonders groß werden [25, 61, 66].

Der Analysator wird zunächst in den Strahlengang des spekulär reflektierten Lichts eingestellt und anschließend um den Azimutwinkel γ gedreht. Aufgrund seiner Polarisationsselektivität führt diese Rotation zu einer charakteristischen Intensitätsmodulation des detektierten Signals. Aus der γ -Abhängigkeit der reflektierten Intensität können die Stokes-Parameter des reflektierten Lichts bestimmt werden. Die quantitative Auswertung erfolgt gemäß dem in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Verfahren.

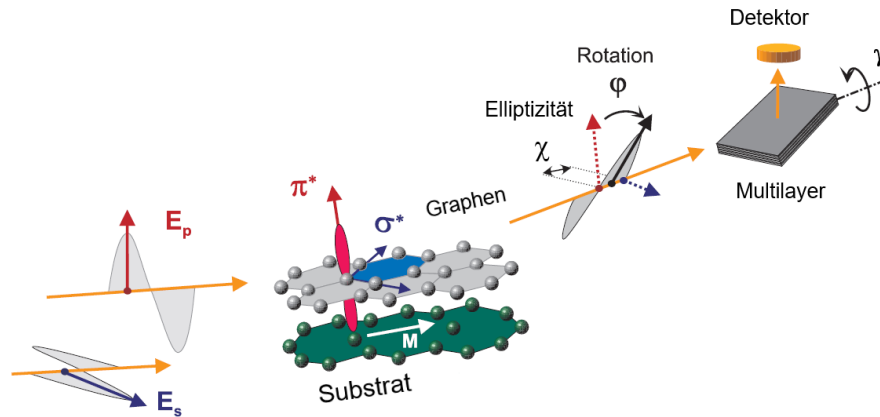


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau einer Polarimetriemessung mit vorgeschaltetem Multilayer-Analysator am Beispiel einer Graphen-Schicht auf ferromagnetischem Substrat [45].

Magnetische Messungen

Für magnetische Messungen können in der Arbeitsgruppe entwickelte Probenhalter, die sogenannten MiniMags [42], verwendet werden. Zur Detektion magnetooptischer Effekte wie T-MOKE, XMCD oder des Faraday-Effekts muss sich die Probe während

des Messvorgangs in einem parallel zur Probenoberfläche orientierten Magnetfeld befinden. Zudem muss die Magnetisierungsrichtung in kurzer Zeit geändert werden können. Diese Anforderungen werden durch das in Abb. 3.1(b) dargestellte MiniMag erfüllt.

Die Probe befindet sich im Zentrum des MiniMag. Acht NdFeB-Permanentmagnete sind kreisförmig so um die Probe angeordnet, dass am Probenort ein annähernd homogenes Magnetfeld mit einer magnetischen Flussdichte von maximal 250 mT erzeugt wird. Die Magnete befinden sich auf einem Ring, der separat von der Probe gedreht werden kann, sodass die Feldrichtung mit einer Genauigkeit von $\Delta\alpha' = 0,8^\circ$ eingestellt werden kann. Dank schrittmotorbasierter Verstellung können innerhalb von zwei Sekunden vier unterschiedliche Magnetisierungsrichtungen realisiert werden. Die Messunsicherheit in Asymmetriespektren, etwa des T-MOKE, kann dadurch auf unter 0,02 % reduziert werden [42].

Für T-MOKE-Messungen werden mit dem MiniMag zwei gegenläufige in-plane-Magnetisierungen erzeugt und für jede Magnetisierungsrichtung ein Reflexionssignal aufgenommen. Dabei wird p-polarisiertes Licht verwendet, da in dieser Geometrie nur diese Polarisationskomponente eine magnetisierungsabhängige Änderung der Reflexion zeigt. Im Bereich des effektiven Brewster-Winkels, d. h. des Minimums der p-polarisierten Reflexion im absorbierenden Schichtsystem, wird die p-polarisierte Grundreflexion stark unterdrückt. Dadurch wird die relative magnetooptische Modulation und damit auch die T-MOKE-Asymmetrie besonders groß. Diese wird gemäß Gl. 2.35 aus den Reflexionssignalen für parallele und antiparallele Magnetisierung bestimmt. Für G/Co wurde die T-MOKE-Geometrie an der C 1s-Kante bei einem streifenden Einfallswinkel von etwa 20° zur Probenoberfläche gewählt, also in einem Winkelbereich, in dem die p-polarisierte Reflektivität bereits stark reduziert ist und dadurch eine erhöhte T-MOKE-Empfindlichkeit erreicht wird [67]. Die genaue Lage hängt jedoch von den optischen Konstanten und vom jeweiligen Schichtsystem ab. Als Konsistenzprüfung können zusätzlich Signale für um 90° versetzte Magnetisierungsrichtungen aufgenommen werden, die keine T-MOKE-Asymmetrie zeigen sollten.

Die Hysteresemessungen wurden mit einem spulenbasierten Probenhalter durchgeführt, der eine in-plane-Magnetisierung von bis zu ± 50 mT erzeugt. Das Magnetfeld lässt sich dabei kontinuierlich und reproduzierbar variieren sowie einfach umpolen.

3.3 Datenauswertung und Korrekturverfahren

Neben der Durchführung ist auch die Auswertung von Polarimetriemessungen experimentell anspruchsvoll. In diesem Abschnitt werden daher die wesentlichen Schritte

der Datenaufbereitung und Auswertung beschrieben. Ein besonderes Augenmerk liegt auf der Korrektur von Beiträgen höherer Ordnungen, da diese Messungen an der C 1s-Kante erheblich verfälschen können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hierfür ein eigenes Verfahren zur Korrektur der Messdaten entwickelt [47], das ebenfalls in diesem Kapitel vorgestellt wird.

Alle Messungen wurden an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II durchgeführt. Es wurden mehrmals täglich $I_0(E)$ -Referenzspektren aufgenommen, um langsame Änderungen der Strahlintensität beziehungsweise der Strahlführung zu kontrollieren und die Spektren auf eine konsistente Intensitätsskala zu bringen. Die Messsignale (Reflexion und TEY) wurden daher zuerst auf den Ringstrom und dann auf das I_0 -Signal normiert.

3.3.1 Datenaufbereitung

Für die Reflexionsspektren von s- und p-polarisiertem Licht wurden bei Bedarf im vorresonanten Energiebereich zusätzliche energieunabhängige Skalierungsfaktoren verwendet, um Unterschiede in Verstärkung oder absoluter Normierung auszugleichen. Da diese Korrektur lediglich multiplikativ erfolgt, bleiben die spektrale Linienform und die Energieabhängigkeit der Signale unverändert.

Für die Auswertung der TEY-Spektren zur Bestimmung der optischen Konstanten in Abschnitt 5.3.1 wurde eine Pre-/Post-edge-Normierung mit dem Programm ATHERNA durchgeführt [68]. Dazu wurden die TEY-Spektren für s- und p-polarisiertes Licht zunächst separat im vorresonanten Bereich mit einem linearen Untergrund korrigiert, sodass der Pre-edge-Beitrag näherungsweise null ist. Anschließend wurden die Spektren auf den Edge-Jump normiert, der aus der Differenz der auf die Kantenenergie E_0 extrapolierten Pre-edge- und Post-edge-Fits bestimmt wurde. Zur Berechnung der XNLD-Signale aus TEY-Daten in Abschnitt 5.2.2 wurde auf eine zusätzliche Post-edge-Normierung verzichtet, um die σ^* -Resonanzen nicht künstlich zu verstärken.

Zur Bestimmung des XMCD-Signals wurde von den Einzelspektren jeweils ein linearer Untergrund abgezogen, der den langsam variierenden nichtresonanten Beitrag beschreibt. Dieser wurde in vor- beziehungsweise nachresonanten Energiebereichen bestimmt und über den Resonanzbereich extrapoliert. Zusätzlich wurden die Spektren auf den energieabhängigen Stokes-Parameter S_3 des einfallenden Lichts normiert, um die endliche und energieabhängige zirkulare Polarisation zu berücksichtigen. Die hierfür benötigten Polarimetrie-Messungen wurden während der Commissioning-Zeiten der Beamline nach dem in [25] beschriebenen Verfahren durchgeführt.

Fehlerbalken sind in den dargestellten Spektren aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht explizit angegeben. Bei der Bewertung der spektralen Strukturen und der daraus abgeleiteten Parameter wurden jedoch sowohl das Rauschniveau als auch die Reproduzierbarkeit der Messungen berücksichtigt.

3.3.2 Fit nach Stokes-Parametern

Für eine feste Photonenenergie wird die mit dem Multilayer-Analysator gemessene reflektierte Intensität als Funktion des Azimutwinkels γ aufgenommen. Aus der so erhaltenen Intensitätsmodulation lassen sich die Stokes-Parameter des reflektierten Lichts durch Anpassung einer geeigneten Fitfunktion bestimmen.

Die Intensitätsmodulation kann im Stokes-Formalismus durch

$$I(\gamma) = I_0 [1 + P_A (S_1 \cos 2\gamma + S_2 \sin 2\gamma)] \quad (3.1)$$

beschrieben werden [21, 61, 69]. Dabei bezeichnet I_0 den Mittelwert der Intensität, während P_A die energieabhängige polarisierende Wirksamkeit des Multilayer-Analysators beschreibt. Aus dem Fit werden S_1 , S_2 und I_0 bestimmt.

Unter der Annahme vollständig polarisierten Lichts ergibt sich der Betrag des Stokes-Parameters S_3 zu

$$|S_3| = \sqrt{1 - S_1^2 - S_2^2} \quad (3.2)$$

Das Vorzeichen von S_3 ist aus diesem Fit allein jedoch nicht zugänglich und muss gegebenenfalls durch zusätzliche Informationen festgelegt werden. Die Beziehungen zwischen den Stokes-Parametern, der Rotation der Polarisationssebene und der Elliptizität sind in Abschnitt 2.2.4 in Gl. 2.33 bereits eingeführt worden und werden hier für die Auswertung direkt verwendet.

Mit $S_1 = P_L \sin 2\varphi$ und $S_2 = P_L \cos 2\varphi$ kann Gl. 3.1 äquivalent in der Form $I(\gamma) = I_0 [1 + P_A P_L \cos (2\gamma - 2\varphi)]$ geschrieben werden, sodass φ direkt aus dem Fit bestimmt werden kann. Der Grad der Linearpolarisation ist zwar mit $>0,99$ bekannt, läuft aber als Fit-Parameter mit. Die daraus berechneten Stokes-Parameter stimmen mit den aus Gl. 3.1 erhaltenen Werten überein.

Für die Darstellung der Polarisationsgrößen in Abschnitt 5.2.2 wurden die Spektren im vorresonanten Energiebereich durch Subtraktion eines experimentell bedingten konstanten Offsets auf null normiert.

3.3.3 Korrektur der höheren Ordnungen

Bei Messungen an der C 1s-Kante kann nur selten von spektral reinem Licht ausgegangen werden. Kohlenstoffkontaminationen auf optischen Komponenten der Beamline, insbesondere auf Spiegeln und Gittern, führen an der C 1s-Kante zu einem starken Intensitätseinbruch sowohl der Gesamtintensität als auch der ersten Harmonischen, was in Abb. 3.4(a) für die I_0 -Spektren an der C 1s-Kante verdeutlicht wird. Dadurch steigt der relative Anteil höherer Ordnungen im austretenden Licht, was Reflexions- und Transmissionsspektren erheblich verfälschen kann [25, 70]. Dies ist an der C 1s-Kante besonders problematisch, da die resonanten und magnetooptischen Signale dort ohnehin klein sind. Zusätzliche nichtresonante Beiträge höherer Ordnung können den resonanten Kontrast daher deutlich reduzieren.

Darüber hinaus ist die Absorption an den kohlenstoffkontaminierten Optiken polarisationsempfindlich. Bei linear polarisiertem Licht treten daher für unterschiedliche Polarisationsrichtungen Intensitätsminima des einfallenden Strahls bei verschiedenen Energien auf, insbesondere im Bereich von 284 eV und 290 eV. Prinzipiell lässt sich der Anteil höherer Ordnungen durch einen kleinen c_{ff} -Wert des Monochromators auf Kosten der spektralen Auflösung verringern [63]. Reicht dies nicht aus, müssen die gemessenen Spektren nachträglich korrigiert werden. Im Folgenden wird das hierfür entwickelte Verfahren beschrieben [47].

Quantifizierung der Anteile höherer Harmonischer

Zur Bestimmung des Anteils höherer Ordnungen wurde eine (87 ± 2) nm dicke Si_3N_4 -Folie verwendet. Diese wirkt aufgrund ihrer energieabhängigen Transmission als differentieller Absorber für die verschiedenen Harmonischen und erlaubt damit die Bestimmung der Anteile erster, zweiter und dritter Ordnung im Resonanzbereich und außerhalb davon bei 300 eV.

Das theoretische Transmissionsverhalten der Folie wurde mit dem Programm REFLEC [18] auf Basis der Henke-Tabellenwerte simuliert. Zunächst wurde das Transmissionsspektrum I_t des Si_3N_4 -Filters im Energiebereich der C 1s-Kante aufgenommen und auf den einfallenden Strahl I_0 normiert. Daraus ergibt sich die Transmission

$$T = \frac{I_t}{I_0}. \quad (3.3)$$

Das gemessene Spektrum zeigt lokale Maxima bei 284 eV und 290 eV. Diese entstehen durch Beiträge höherer Ordnungen, da die Folie die erste, zweite und dritte Harmonische unterschiedlich stark absorbiert. Die mit REFLEC berechneten Transmissionskoeffizienten betragen $T_1(284 \text{ eV}) = 0,50$, $T_2(568 \text{ eV}) = 0,74$ und $T_3(852 \text{ eV}) = 0,90$.

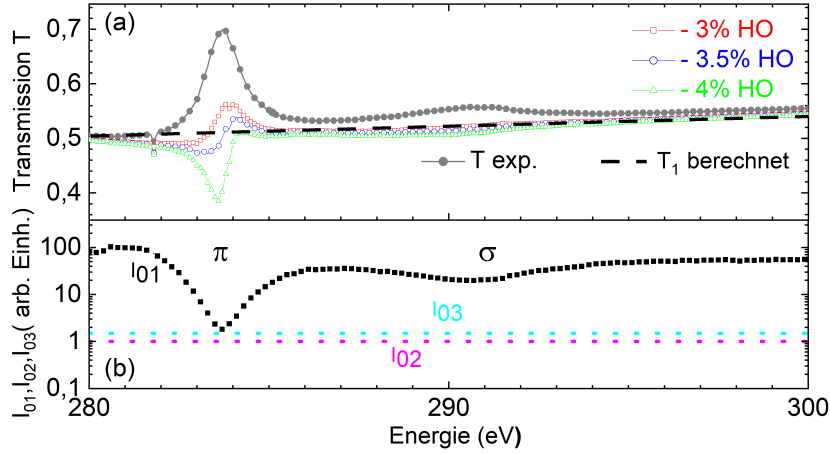


Abbildung 3.3: (a) Gemessenes Transmissionsspektrum der Si_3N_4 -Folie (schwarze Punkte) sowie modellierte Verläufe für unterschiedliche Anteile höherer Ordnungen. (b) Anteil der ersten Ordnung I_{01} sowie der höheren Ordnungen I_{02} und I_{03} im einfallenden Strahl.

Die Korrektur des gemessenen Transmissionsspektrums sollte dann zu einem annähernd glatten Verlauf führen, wie in Abb. 3.3(a) durch die gestrichelte Linie dargestellt. Zur Beschreibung der Beiträge höherer Ordnungen wird das einfallende Licht in die Anteile I_{01} , I_{02} und I_{03} der ersten, zweiten bzw. dritten Ordnung zerlegt. Für die gemessene transmittierte Intensität gilt dann

$$I_t = I_0 T = T_1 I_{01} + T_2 I_{02} + T_3 I_{03}. \quad (3.4)$$

Für die Bestimmung von I_{01} folgt:

$$I_{01} = \frac{(-I_t/I_0 + T_2) I_{02} + (-I_t/I_0 + T_3) I_{03}}{I_t/I_0 - T_1}.$$

Da in den entsprechenden Energiebereichen der zweiten und dritten Ordnung keine resonanten Strukturen der Beamline-Optiken auftreten, wurde das Verhältnis der Beiträge höherer Ordnungen bei 300 eV näherungsweise als konstant angenommen und mit

$$\frac{I_{03}}{I_{02}} = 1,5$$

angesetzt. Daraus ergibt sich der in Abb. 3.3 dargestellte Beitrag der ersten Ordnung. Es zeigt sich ein starker Verlust der ersten Ordnung an den Resonanzenergien: Bei 284 eV sinkt ihr Anteil auf etwa 42 % der gesamten einfallenden Intensität I_0 , während der summierte Anteil der höheren Harmonischen $I_{02} + I_{03}$ bei 300 eV etwa 3,5 %

von I_0 beträgt. Dieser Wert liegt über den in der Literatur üblicherweise berichteten Beiträgen höherer Ordnungen, was plausibel auf unterschiedliche Mengen adventiven Kohlenstoffs auf den optischen Komponenten der jeweiligen Beamlines zurückgeführt werden kann.

Die korrigierte Transmission der ersten Ordnung ergibt sich über das gesamte Spektrum zu

$$T_1 = \frac{I_t - T_2 I_{02} - T_3 I_{03}}{I_0 - I_{02} - I_{03}}. \quad (3.5)$$

Die beste Übereinstimmung mit dem erwarteten Verlauf ergibt sich für einen Anteil höherer harmonischer Strahlung von $(3,5 \pm 0,5) \%$.

Anwendung auf Reflexionsspektren

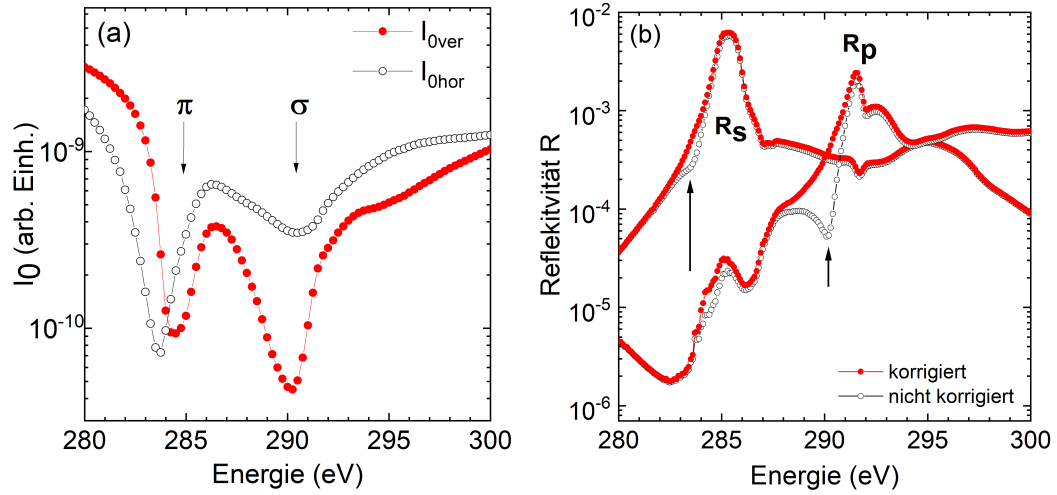


Abbildung 3.4: (a) I_0 -Spektren für vertikale und horizontale lineare Polarisation. (b) Vergleich der korrigierten und unkorrigierten Reflexionsspektren von HOPG für p- und s-polarisiertes Licht.

Das Verfahren wurde anschließend auf Reflexionsspektren von HOPG mit einer Mosaizität von $0,4^\circ$ angewendet [47]. Die Messungen wurden bei einem Einfallswinkel von $\theta = 20^\circ$ und mit denselben Beamline-Einstellungen wie bei den Transmissionsmessungen durchgeführt. Für die korrigierte Reflexion der ersten Ordnung ergibt sich

$$R_1 = \frac{I_r - R_2 I_{02} - R_3 I_{03}}{I_0 - I_{02} - I_{03}}, \quad (3.6)$$

wobei I_r die gemessene reflektierte Intensität und R_2 , R_3 die theoretischen Reflexionskoeffizienten der zweiten und dritten Ordnung bezeichnen.

Die Reflexionskoeffizienten der höheren Ordnungen wurden wiederum mit REFLEC bestimmt und betragen $R_{p2}(568 \text{ eV}) = 2,5 \cdot 10^{-5}$, $R_{p3}(852 \text{ eV}) = 4,9 \cdot 10^{-6}$, $R_{s2}(568 \text{ eV}) = 4,3 \cdot 10^{-5}$ und $R_{s3}(852 \text{ eV}) = 8,3 \cdot 10^{-6}$. Die experimentell bestimmten unkorrigierten und korrigierten Reflexionsspektren für $c_{ff} = 1,4$ sind in Abb. 3.4(b) dargestellt. Während R_p bei 285 eV einen starken Peak der π^* -Zustände zeigt, weist R_s eine Struktur bei etwa 291,5 eV auf, die den σ^* -Zuständen zugeordnet wird. Besonders im Bereich der Intensitätsminima von I_0 bei 284 eV und 290 eV unterscheiden sich unkorrigierte und korrigierte Reflexionsspektren deutlich. Die unkorrigierten Spektren zeigen dort künstliche Minima, die durch den starken relativen Beitrag höherer Ordnungen entstehen und leicht als resonante Strukturen fehlinterpretiert werden könnten. Auch im Modus zur Unterdrückung höherer Ordnungen mit $c_{ff} = 1,4$ bleiben diese Artefakte sichtbar, sodass ein kleiner c_{ff} -Wert allein in diesem Energiebereich nicht ausreicht, um Beiträge höherer Ordnungen vollständig zu eliminieren. Um rauschinduzierte unphysikalische negative Reflexionswerte zwischen 282 eV und 285 eV zu vermeiden, wurden die Reflexionskoeffizienten R_2 und R_3 für R_s in Gl. 3.6 in diesem engen Energiebereich auf null gesetzt.

Auswirkung auf XNLD

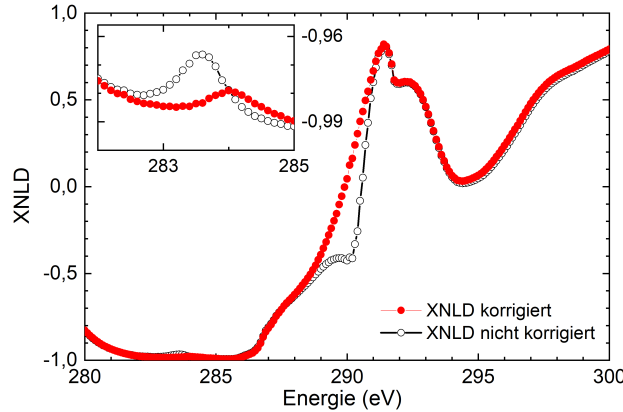


Abbildung 3.5: Vergleich des korrigierten und unkorrigierten XNLD-Spektrums von HOPG.

Die Reflexionsspektren R_s und R_p gehen direkt in den Asymmetrieparameter A und damit in das aus der Reflexion nach Gl. 2.34 bestimmte XNLD-Signal ein. Unkorrigierte Reflexionsspektren führen daher unmittelbar zu verzerrten XNLD-Signalen. Wie in Abb. 3.5 gezeigt, treten in den Minima von I_0 bei 284 eV und 290 eV zwei Artefakte auf. Nach der Korrektur der Reflexionsspektren R_s und R_p verschwindet das Merkmal bei 290 eV vollständig, während der Peak bei 284 eV

deutlich reduziert wird. Das vorgestellte Korrekturverfahren ist damit ein geeignetes Werkzeug für die zuverlässige Interpretation resonanter Reflexions- und XNLD-Signale an der C 1s-Kante [47].

3.4 Probencharakterisierung

Im nächsten Schritt werden die Proben hinsichtlich ihrer Herstellung und ihrer relevanten strukturellen Eigenschaften beschrieben. Im Mittelpunkt stehen stark wechselwirkende Graphen/Ferromagnet-Schichtsysteme auf Kobalt- und Nickelbasis sowie goldinterkalierte Systeme mit deutlich reduzierter Hybridisierung. Als Referenzsystem dient HOPG. Ein besonderer Fokus liegt auf Rauigkeit, Welligkeit und Schichtdicken, da diese Parameter den physikalisch sinnvollen Rahmen für die in den Abschnitten 5.3.2 und 5.3.3 durchgeführten Simulationen vorgeben. Eine Übersicht über die vermessenen und in dieser Arbeit ausgewerteten Proben befindet sich in Tab.3.1.

3.4.1 HOPG

HOPG besteht aus übereinander gestapelten Kohlenstofflagen und dient in dieser Arbeit als Referenzsystem für ein stark anisotropes Kohlenstoffmaterial. Die HOPG-Proben der Firma Optigraph weisen laut Herstellerangaben eine Mosaizität von $(0,4 \pm 0,1)^\circ$ auf. Vor dem Einbau werden die Proben mit Klebeband gespalten, wodurch eine frische leitfähige Oberfläche erzeugt wird. Die Graphitoberfläche weist zunächst nur eine geringe atomare Corrugation in der Größenordnung von etwa 20 pm auf [50]. Nach dem Spalten, Transport und Einbau an Luft wird die HOPG-Oberfläche jedoch rasch von adsorbierten Kontaminationsschichten bedeckt, insbesondere von luftgetragenen Kohlenwasserstoffen [71, 72]. Dabei handelt es sich typischerweise um eine nur sub-nm dicke Überlagerungsschicht in der Größenordnung von etwa 0,5 bis 0,6 nm [73]. Die Rauigkeit dieser Schichten bewegt sich in der selben Größenordnung [74, 75].

3.4.2 Graphen auf Kupferfolie

Graphen lässt sich auf Kupfer gut mittels chemischer Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition, CVD) herstellen. Durch die Zersetzung eines kohlenstoffhaltigen Gases bei hohen Temperaturen von etwa 1000°C bildet sich auf der Kupferoberfläche eine überwiegend monolagige Graphenschicht. Aufgrund der geringen Wechselwirkung zwischen Graphen und Kupfer stellt dieses System ein wichtiges

Vergleichssystem für schwach gebundenes Graphen dar [3, 76]. Die RMS-Rauigkeit von Kupferfolien im CVD-Kontext liegt je nach Oberflächenvorbereitung typischerweise im Bereich weniger Nanometer. Für Graphen auf Kupferfolie wird lokal ein Wert von etwa 4,1 nm RMS berichtet. Nach Glätten bzw. Tempern werden Werte von etwa 3,8 bis 4,8 nm angegeben [77–79]. Damit ist für Graphen auf Kupferfolie auch im Fit keine atomar glatte Grenzfläche zu erwarten. Aufgrund der folienbedingten Topographie ist daher von einer effektiven Rauigkeit im Nanometerbereich auszugehen.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Probe wurde an der Kyung Hee University in Korea in der Arbeitsgruppe von Suk-Ho Choi hergestellt und nach der Herstellung mit Polymethylmethacrylat (PMMA) beschichtet, um Oxidation während des Lufttransports zu vermindern. Das PMMA wurde vor der Messung in einem Acetonbad entfernt. Die Probe wurde nach der Herstellung mittels Raman-Spektroskopie charakterisiert [80].

3.4.3 Graphen auf ferromagnetischen Metallen

Die Graphenproben auf ferromagnetischen Substraten wurden, wie in [6, 54] beschrieben, am BESSY II in der Gruppe von Oliver Rader mittels CVD hergestellt. Als Trägersubstrat dient ein gereinigter W(110)-Kristall, auf den dünne Schichten aus Nickel oder Kobalt durch Elektronenstrahlverdampfung abgeschieden und anschließend bei etwa 400°C angelassen werden, um epitaktische Ni(111)- bzw. Co(0001)-Oberflächen zu erzeugen. Für Graphen auf Kobalt liegt die Kobaltschichtdicke typischerweise bei etwa 6 nm, für Graphen auf Nickel bei etwa 10 nm, jeweils nach Angabe des Präparators mit einer Unsicherheit von ungefähr $\pm 25\%$. Anschließend werden die metallischen Oberflächen in einer CVD-Kammer bei einem Propylenpartialdruck von 10^{-6} mbar und einer Substrattemperatur von etwa 400°C für 5 Minuten exponiert. Durch die katalytische Wirkung des Metalls zerfällt das Propylen auf der Oberfläche, und die Kohlenstoffatome ordnen sich zu einer Graphenschicht. Der Prozess ist selbstlimitierend, sodass sich eine Monolage Graphen auf Ni(111) bzw. Co(0001) bildet.

Für die vorliegende Arbeit ist insbesondere Graphen auf Kobalt von zentraler Bedeutung. Im Vergleich zu Nickel weist Kobalt ein größeres magnetisches Moment auf. Entsprechend ist für Graphen auf Kobalt eine tendenziell stärkere substratinduzierte Magnetisierung zu erwarten [38, 39]. Gleichzeitig ist die Wechselwirkung zwischen Graphen und Co(0001) besonders stark. Diese starke Hybridisierung prägt die elektronische Struktur des Graphens und macht das System zu einem geeigneten Modellsystem für stark gebundenes Graphen auf einem ferromagnetischen Substrat [81].

Auf Co(0001) ist aufgrund der starken elektronischen Wechselwirkung und der lokalen Bindungsgeometrie eine ausgeprägtere Welligkeit des Graphens zu erwarten. Die bevorzugte Stabilisierung bestimmter Adsorptionspositionen, insbesondere von Hohlplatzkonfigurationen, erhöht dabei die lokale Verzerrung der Graphenlage [82]. Nach Luftkontakt können zusätzlich physisorbierte Wasser- und Kohlenwasserstoffadsorbate die effektive Rauigkeit der Oberfläche weiter erhöhen [83, 84]. Für die Modellierung bedeutet dies, dass für Graphen auf Kobalt im Vergleich zu ideal flachen Referenzsystemen eine erhöhte effektive Rauigkeit beziehungsweise Grenzflächenrauigkeit anzusetzen ist.

Nickel eignet sich aufgrund der geringen Gitterfehlانpassung ebenfalls sehr gut als Substrat für epitaktisches Graphen. Graphen auf Ni(111) bildet ein nahezu gitterangepasstes System [85, 86]. Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen zeigen, dass epitaktisches Graphen auf Ni(111) strukturell nahezu flach ist. Die Höhendifferenz der beiden Kohlenstoffuntergitter beträgt lediglich etwa 0,5 pm [86]. Experimentell beobachtete stärkere Corrugationen im STM von etwa 10 bis 15 pm sind daher im Wesentlichen elektronischen Ursprungs [86]. Nach Luftkontakt kann die Oberfläche ebenfalls durch Verunreinigungen überdeckt sein [87]. Obwohl epitaktisches Graphen auf Ni(111) intrinsisch nahezu flach ist, ist für reale, luftkontaktierte Proben daher nicht die ideale atomare Corrugation, sondern eine größere effektive Rauigkeit des Gesamtsystems maßgeblich.

Interkalation von Gold

Um die starke Hybridisierung zwischen Graphen und dem ferromagnetischen Substrat gezielt zu reduzieren, wurde Gold zwischen Graphen und Ni(111) bzw. Co(0001) interkaliert. Dazu wird nach der Graphenherstellung eine Monolage Gold auf das System aufgebracht und die Probe anschließend auf etwa 300 bis 400°C erhitzt. Das Gold diffundiert dabei an die Grenzfläche zwischen Graphen und dem darunterliegenden Metall. Dies führt zu einer deutlichen elektronischen Entkopplung des Graphens vom Substrat. Dadurch werden die für stark hybridisierte Systeme charakteristischen Veränderungen der Graphen-Bandstruktur weitgehend aufgehoben, und das Graphen nähert sich in seinem Verhalten wieder einem quasifreistehenden System an [6]. Für Graphen auf Nickel wird typischerweise eine Goldschichtdicke von etwa 2,35 Å angegeben [88]. Da Graphen auf Kobalt ebenfalls stark chemisch gebunden ist, wird für dieses System eine vergleichbare homogene Monolage erwartet [6].

Im Gegensatz dazu erfolgt die Interkalation in schwach wechselwirkenden Systemen wie Graphen auf Iridium eher inselartig und mit submonolagiger Bedeckung [89]. Nach DFT-Berechnungen ist die intrinsische Welligkeit des Graphens nach

Goldinterkalation sehr klein und liegt im Bereich von etwa 1 pm, während für die oberste Nickellage etwa 5 pm und für die Goldschicht etwa 22 pm angegeben werden [90]. Für die in dieser Arbeit verwendeten Simulationen ist jedoch weniger die ideale intrinsische Welligkeit relevant als vielmehr die effektive Rauigkeit des realen Schichtsystems, die durch Präparation, Luftkontakt und Kontaminationen mitbestimmt wird. Für goldinterkalierte Systeme ist daher zwar von einer gegenüber den nicht interkalierten Proben verringerten intrinsischen Corrugation auszugehen, die effektive Rauigkeit des realen Schichtsystems bleibt jedoch die relevante Größe.

3.4.4 Probenübersicht

Eine Übersicht über die verwendeten Probensysteme, ihre Charakterisierung und die jeweils durchgeführten Messmethoden gibt die folgende Tabelle 3.1. Die Proben-

Probe	Aufbau	Charakterisierung	Messungen
HOPG	ABAB-Graphit, Mosaizität 0,4°	Referenzsystem	Reflexion, TEY, Rotation
G/Co/W	1 ML Graphen / 30 ML Co(0001) / W(110)	LEED, STM, ARPES	Reflexion, TEY, Rotation, T-MOKE, XMCD, Hysterese
G/Au/Co/W	1 ML Graphen / 1 ML Au / 30 ML Co(0001) / W(110)	LEED, STM	Reflexion, TEY, Rotation
G/Ni/W	1 ML Graphen / 50 ML Ni(111) / W(110)	LEED, STM, ARPES	Reflexion, TEY, Rotation, T-MOKE, XMCD
G/Au/Ni/W	1 ML Graphen / 1 ML Au / 50 ML Ni(111) / W(110)	LEED, STM	Reflexion, TEY, Rotation
G/Cu	1 ML Graphen / Kupferfolie	Raman	Reflexion, Rotation
Co/W	50–60 ML Co(0001) / W(110)	Referenzprobe	Reflexion, TEY, Rotation, T-MOKE, XMCD
amorpher C-Film	amorpher C-Film	Referenzprobe	Reflexion, Rotation
G/Cu [91]	1 ML Graphen / Kupferfolie	Raman	TEY

Tabelle 3.1: Übersicht der verwendeten Probensysteme und Messmethoden.

qualität der Graphenproben auf ferromagnetischen Substraten wurde mittels LEED

(Low-Energy Electron Diffraction) und, soweit verfügbar, ergänzend mittels STM (Scanning Tunneling Microscopy) bzw. ARPES (Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy) überprüft [6, 54]. Die untersuchten Graphenlagen zeigten dabei insgesamt eine gute hexagonale Oberflächenordnung. Die Untersuchungen basieren für G/Co und G/Ni auf jeweils zwei Proben, die in teilweise mehreren Strahlzeiten vermessen wurden, während für die interkalierten Systeme G/Au/Co und G/Au/Ni sowie G/Cu jeweils eine Probe zur Verfügung stand. Zusätzlich wurden TEY-Daten einer äquivalenten Probe aus einer gemeinsamen Strahlzeit mit Hud Wahab herangezogen [91].

4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Absorptions-, Reflexions- und Polarimetriemessungen an der C 1s-Kante vorgestellt. HOPG dient dabei als Referenz für ein geordnetes, stark anisotropes Kohlenstoffsystem, G/Cu als Beispiel für ein schwach wechselwirkendes System, G/Co als Beispiel für ein stark hybridisiertes System und G/Au/Co als Beispiel für ein durch Interkalation entkoppeltes System.

Anhand dieser Probensysteme werden die Ergebnisse in zwei Bereiche eingeteilt und vorgestellt: den natürlichen Dichroismus sowie den magnetischen Dichroismus. Die Schlussfolgerungen aus diesen Messungen werden in Kapitel 5 gezogen.

Alle Messungen wurden, sofern nicht anders gekennzeichnet, bei einem streifenden Einfallswinkel von $\theta = (20, 0 \pm 0, 2)^\circ$ gegen die Oberfläche durchgeführt. Reflexions- und Absorptionsmessungen wurden nach Möglichkeit zeitgleich aufgenommen, so dass systematische Unterschiede durch zeitliche Drift minimiert und die direkte Vergleichbarkeit beider Techniken verbessert werden. Strukturen in Reflexions- und Absorptionsmessungen können bei etwa 288 eV auf Kohlenstoffkontaminationen mit oxygenierten funktionellen Gruppen, etwa C–O- oder C=O-Spezies, hinweisen [92–94].

4.1 Natürlicher Dichroismus

Bei der Interpretation von Absorptionsspektren an den C 1s-Resonanzenergien wird der TEY häufig als Näherung für die Absorption herangezogen. Man sollte jedoch beachten, dass diese Proportionalität nicht zwangsläufig gegeben ist, da Sättigungseffekte Linienform und insbesondere Peak-Höhen verzerren können (siehe Abschn. 5.3.1 sowie [15]). Reflexionssignale werden hingegen über die Fresnel-Koeffizienten von beiden Teilen des komplexen Brechungsindex $\tilde{n} = 1 - \delta + i\beta$ bestimmt [9]. Da δ über Kramers–Kronig mit β verknüpft ist, kann der dispersive Beitrag in der Nähe von Resonanzen die Linienform der Reflexionsspektren deutlich verformen und Extremstellen gegenüber TEY scheinbar energetisch verschieben. Diese Effekte werden bei streifendem Einfall, polarisationsempfindlichen Messgeometrien und anisotropen Materialien zusätzlich verstärkt [95].

4.1.1 Referenzsystem: HOPG

HOPG wird im Folgenden als Referenzsystem für ein geordnetes, stark anisotropes Kohlenstoffsystem verwendet. Die gezeigten Reflexions-, TEY- und Polarimetrie-messungen dienen in Kapitel 5 als Grundlage für die Diskussion der optischen Anisotropie sowie für die Bestimmung optischer Konstanten.

Reflexionsmessungen

Reflexionsspektren weisen in der Regel neben resonant verstärkten Strukturen einen nichtresonanten Untergrund sowie einen durch die Fresnel-Gleichungen beschriebenen Reflexionsanteil auf. Bei HOPG ist dabei für die Polarisationsabhängigkeit der Spektren die anisotrope dielektrische Antwort maßgeblich, die durch unterschiedliche komplexe optische Konstanten $\tilde{\epsilon}_{\parallel}$ und $\tilde{\epsilon}_{\perp}$ beschrieben wird.

Die Reflexionsmessungen mit s- und p-polarisiertem Licht von HOPG im Bereich der C 1s-Kante sind in Abb. 4.1(a) dargestellt. Die absoluten Reflexionswerte R_s und R_p zeigen eine ausgeprägte Polarisationsabhängigkeit: s-polarisiertes Licht spricht bevorzugt Zustände mit σ -Charakter an, p-polarisiertes Licht hauptsächlich Zustände mit π -Charakter [96, 97]. Für p-polarisiertes Licht dominiert der prominente Peak bei 285,35 eV. Dieser Peak kann überwiegend resonanten C 1s-Übergängen in unbesetzte π^* -Zustände zugeordnet werden und wird in der Literatur als π^* -Exziton diskutiert [98, 99]. Weitere Strukturen im R_p -Spektrum wie das breite lokale Maximum bei 295 eV sind auf Beiträge höherliegender unbesetzter π^* -Zustände zurückzuführen.

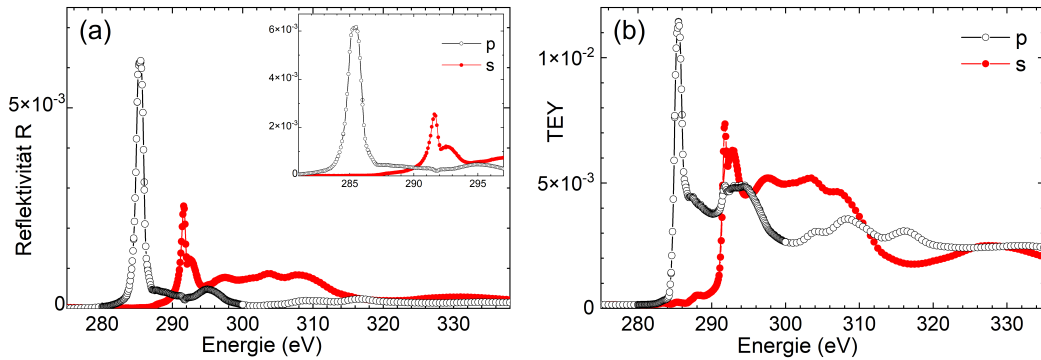


Abbildung 4.1: (a) Reflexionsspektren von HOPG für s- und p-polarisiertes Licht. Das Inset zeigt den Resonanzbereich vergrößert. (b) TEY-Spektren von HOPG für s- und p-polarisiertes Licht.

Für s-polarisiertes Licht liegen zwischen 291 eV und 315 eV Übergangsstrukturen in unbesetzte σ^* -Zustände. Zudem liegt eine deutliche Doppelstruktur bei 291,50 eV und

292,50 eV vor. Die niederenergetischere Struktur bei 291,50 eV wird in der Literatur exzitonischen Beiträgen im σ^* -Bereich zugeschrieben [98, 99], während die Struktur bei 292,50 eV mit resonanten Übergängen in unbesetzte σ^* -Bandzustände assoziiert wird [100, 101]. Im Gegensatz zum Peak im R_p -Spektrum sind im R_s -Spektrum der exzitonische Beitrag und der darüberliegende σ^* -Bandübergang deutlich energetisch getrennt.

Absorptionsmessungen

Für TEY-Spektren erwartet man im allgemeinen, dass sie näherungsweise den absorptiven Anteil der resonanten Anregung widerspiegeln. Im Gegensatz zur Reflexion entsteht das Signal jedoch nicht direkt aus den Fresnel-Koeffizienten, sondern aus dem aus der Probe austretenden Elektronenertrag. Für HOPG ist auch hier die anisotrope elektronische Struktur entscheidend, da die Anregungswahrscheinlichkeit der π^* - und σ^* -Übergänge stark von der Orientierung des elektrischen Feldvektors relativ zur Graphenebene abhängt. Dadurch zeigen auch die TEY-Spektren eine ausgeprägte Polarisationsabhängigkeit [2].

Die in Abb. 4.1(b) dargestellten TEY-Spektren von HOPG zeigen diese charakteristischen Strukturen deutlich. Hinter der Absorptionskante erstreckt sich nach einem ausgeprägten Maximum für p-polarisiertes Licht an der π^* -Resonanz bei 285,50 eV die Intensität über einen großen Energiebereich plateauartig mit breiten resonanten Übergangsstrukturen. Die Halbwertsbreite des prominenten π^* -Peaks ist mit 1,0 eV erwartungsgemäß 0,2 eV schmäler als beim Reflexionssignal unter gleicher Geometrie. Bei s-Polarisation lässt sich analog zur Reflexion die Aufspaltung der σ^* -Resonanz bei 291,75 eV bzw. 292,75 eV erkennen. Die energetische Aufspaltung zwischen beiden Übergängen von 1,0 eV ist sowohl in der Reflexion als auch in der Absorption deutlich messbar.

Während TEY näher der absorptiven Resonanzstruktur folgt, werden die Extremsstellen der Reflexion durch die Fresnel-Antwort und damit durch den komplexen Brechungsindex bestimmt. Dadurch können die Resonanzen in der Reflexion gegenüber TEY leicht zu niedrigeren Energien verschoben erscheinen [15, 102, 103]. Neben den resonant verstärkten Strukturen prägt insbesondere das breite Plateau im Nahkantenbereich nach der Absorptionskante den Verlauf der Spektren [2].

Polarimetriemessungen

Die Prozedur zur Auswertung der Messdaten ist in Abschnitt 3.3.2 beschrieben. Zur kurzen Wiederholung sei hier nur festgehalten, dass S_1 und S_2 aus den Fits der

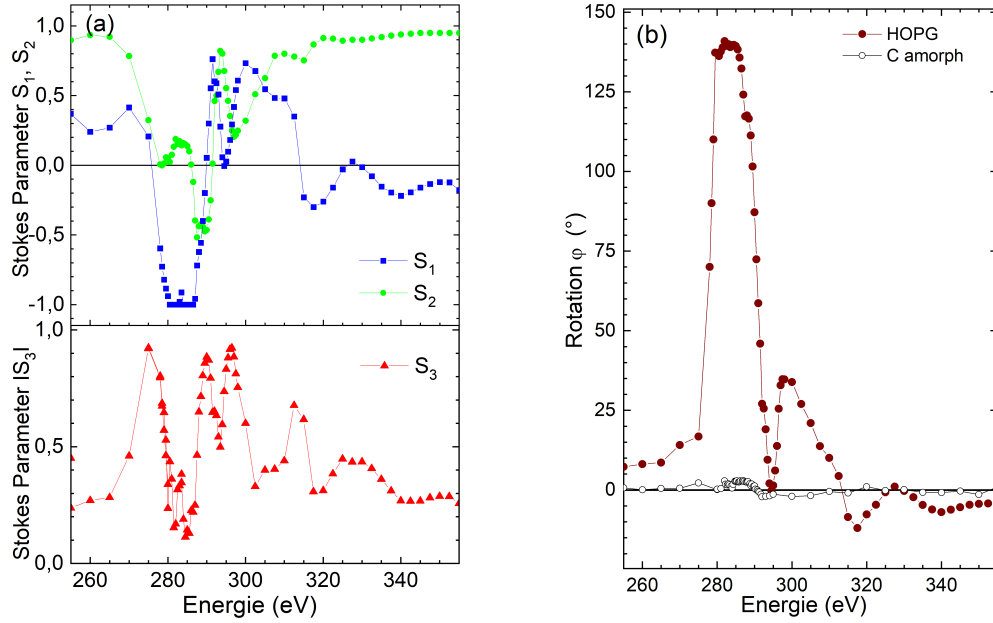


Abbildung 4.2: (a) Stokes-Parameter für HOPG. (b) Rotation φ der Polarisationssebene für HOPG. Amorpher Kohlenstoff ist als Referenz dargestellt.

Messdaten bestimmt werden, während sich S_3 nach Gl. 3.2 ergibt. Die Rotation folgt daraus über $\tan(2\varphi) = S_1/S_2$ [47, 104]. Die Elliptizität χ lässt sich aus S_3 über Gl. 2.32 nur bis auf das Vorzeichen bestimmen, weshalb auf eine separate Darstellung verzichtet wird.

Die Ergebnisse der Polarisationsanalyse von HOPG sind in Abb. 4.2(a) dargestellt. Das einfallende Licht ist linear polarisiert und unter $\alpha = 45^\circ$ orientiert, sodass vor der Wechselwirkung mit der Probe die Stokes-Parameter $S_1 = 0$, $S_2 = 1$ und $S_3 = 0$ gelten. Nach der Reflexion an der Probe ändern sich diese Parameter energieabhängig. Außerhalb des Resonanzbereichs der C 1s-Kante, beispielsweise bei 270 eV oder 340 eV in Abb. 4.2(a), wird der Polarisationszustand des einfallenden Lichts nur schwach beeinflusst. Im Bereich der C 1s-Resonanzen zeigen sich dagegen ausgeprägte Änderungen des Polarisationsverhaltens der HOPG-Probe.

Im Bereich der π^* -Resonanz zwischen etwa 280 und 287 eV wird die lineare Polarisation stark in Richtung vertikaler Feldorientierung verschoben. S_1 und S_2 nehmen Werte von ungefähr -1 beziehungsweise 0 an. Im Bereich der σ^* -Resonanzen bei etwa 291,5 eV und um 300 eV dreht sich die Polarisation aufgrund der verminderten Reflexion der p-Komponente wieder in Richtung horizontaler Feldorientierung und es wird ein Wert von etwa $S_1 \approx +0,76$ erreicht. Ein deutlich anderes Verhalten zeigt

sich bei etwa 275 eV, 290 eV und 296 eV: Hier geht das Licht aus einem überwiegend linear polarisierten Zustand in einen nahezu zirkular polarisierten Zustand über, mit $|S_3| > 0,9$ [47, 104].

Der genaue Verlauf der Polarisationsänderung lässt sich anhand der Reflexionsspektren und der gemessenen Stokes-Parameter nachvollziehen. Bei 276 eV beträgt die Rotation der Polarisationssebene φ in Abb. 4.2(b) etwa 45° , was einer horizontalen Ausrichtung des elektrischen Feldvektors entspricht, da R_s in diesem Energiebereich deutlich größer als R_p ist. Mit weiterer Energiezunahme steigt die Rotation auf etwa 90° bei rund 278 eV an. Gleichzeitig nimmt der lineare Polarisationsanteil stark ab, während der große Betrag von S_3 zeigt, dass das zunächst linear polarisierte Licht in diesem Energiebereich in einen nahezu zirkular polarisierten Zustand übergeht. Dadurch werden Rotationen deutlich über 45° möglich. Die Rotation erreicht im Bereich der π^* -Resonanz Maximalwerte von bis zu 140° und fällt anschließend im Bereich der σ^* -Resonanz wieder auf etwa 45° zurück [47, 104].

Insgesamt zeigt HOPG sowohl im Vorfeld als auch im Resonanzbereich der C 1s-Kante eine sehr starke Veränderung des Polarisationszustands der einfallenden linear polarisierten Strahlung, die deutlich stärker ausfällt als typische Polarisationseffekte im sichtbaren Spektralbereich [67, 104]. Als Referenzprobe dient ein amorpher Kohlenstofffilm, der erwartungsgemäß keine ausgeprägte Rotation zeigt.

4.1.2 Schwach wechselwirkendes System: G/Cu

G/Cu wird im Folgenden ein schwach wechselwirkendes Graphen/Metall-System betrachtet. Aufgrund der nur geringen Kopplung an das Substrat dient es als Referenz für ein quasifreistehendes Verhalten des Graphens und erlaubt damit den Vergleich zu den stark hybridisierten und durch Gold-Interkalation entkoppelten Systemen.

Reflexionsmessungen

Im Vergleich zu HOPG fällt für G/Cu zunächst das veränderte Erscheinungsbild der Reflexionsspektren auf, insbesondere das Fehlen eines ausgeprägten π^* -Maximums. Um diesen Unterschied verstehen zu können, wird Gl. 2.13 betrachtet:

$$I/I_0 = R_G + (1 - R_G)T_G^2 R_M + 2|r_G r_M| \sqrt{(1 - R_G)T_G} \cos(\delta_G - \delta_M).$$

Die Gleichung lässt sich, wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, in drei Teile einordnen, die unterschiedlich stark zum Gesamtsignal beitragen. Vor der Absorptionskante ist das Graphen weitgehend transparent, sodass das Vorkanten-Spektrum hauptsächlich

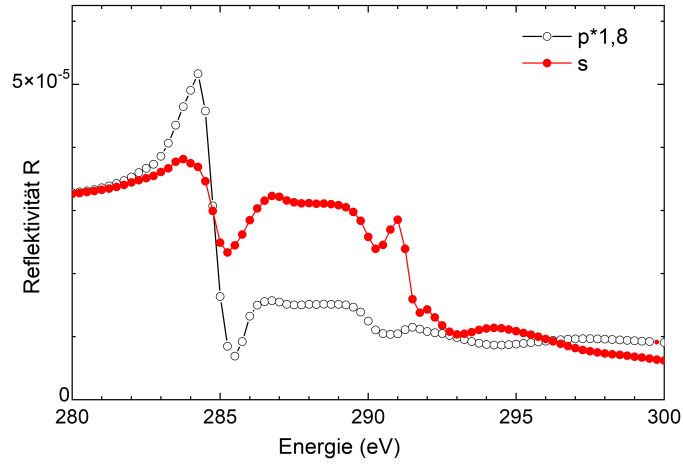


Abbildung 4.3: Reflexionsspektren von G/Cu für s- und p-polarisiertes Licht.

durch die Reflektivität der Kupferfolie bestimmt wird. Nach der Kante steigt die Absorption des Graphens sprunghaft an. Der Anteil von Term a), R_G , liegt für idealen Kohlenstoff hinter der C 1s-Kante bei streifendem Einfall von $\theta = 20^\circ$ und p-Polarisation in der Größenordnung von $I/I_0 = 10^{-4}$ [14]. Term b), $(1 - R_G)T_G^2 R_M$, hängt von der Reflexion an der Graphenschicht, der Reflexion am Substrat und der Transmission durch das Graphen ab und liegt für Graphen/Cu in derselben Größenordnung wie Term a). Einen entscheidenden Beitrag zur Gesamtintensität liefert der Interferenzterm c), $2|r_G r_M| \sqrt{(1 - R_G)} T_G \cos(\delta_G - \delta_M)$. Er wird maßgeblich durch die energieabhängige Phasendifferenz der an Graphen und Substrat reflektierten Teilwellen bestimmt.

Während das Phasenverhalten des Kupfersubstrats im betrachteten Energiebereich vergleichsweise glatt verläuft, zeigt die Graphenschicht im Resonanzbereich eine starke disperse Änderung. Dadurch kann die Phasendifferenz $\delta = \delta_G - \delta_M$ Werte nahe 180° erreichen, sodass destruktive Interferenz und damit ausgeprägte Minima im Reflexionssignal auftreten [14].

Das Zusammenspiel aller drei Terme kann die Form der Reflexionsspektren in Abb. 4.3 erklären. Für p-polarisiertes Licht zeigt sich bei etwa 285,4 eV ein ausgeprägtes Minimum, das der Anregung von C 1s-Elektronen in unbesetzte π^* -Zustände zugeordnet werden kann. Bei 294,5 eV lassen sich zusätzliche Übergänge in höherenergetische π^* -Zustände finden [49, 97, 99]. Für s-polarisiertes Licht erscheint ein weniger stark ausgeprägtes Minimum im Bereich von etwa 291 eV, das den σ^* -Übergängen entspricht [105].

Polarimetriemessungen

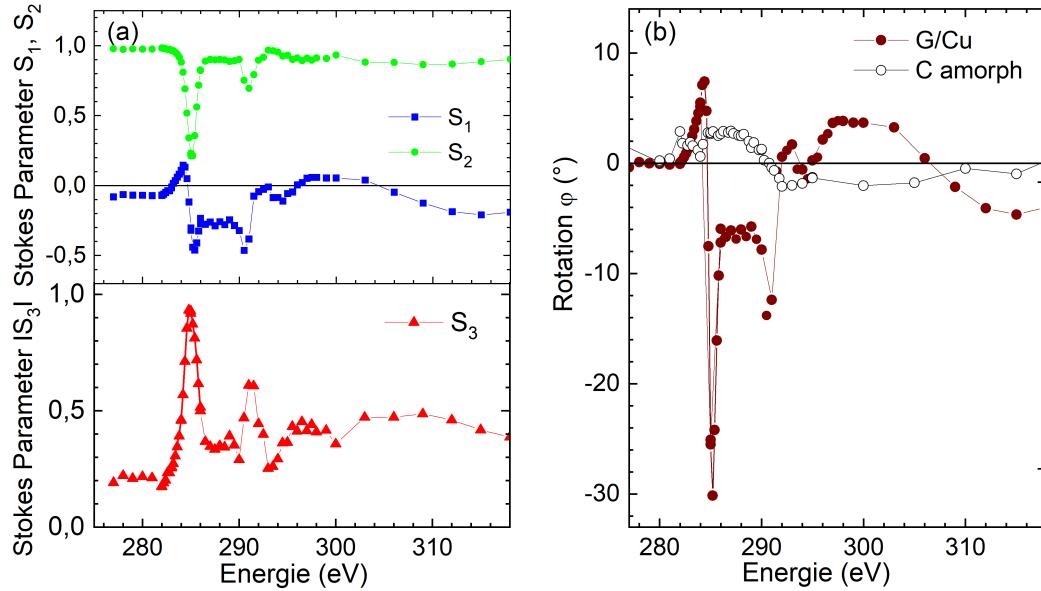


Abbildung 4.4: (a) Stokes-Parameter für G/Cu. (b) Rotation φ der Polarisationssebene für G/Cu. Amorpher Kohlenstoff ist als Referenz dargestellt.

Die in Abb. 4.4(a) dargestellten Stokes-Parameter zeigen im Bereich der C 1s-Kante deutliche Änderungen des Polarisationszustands des reflektierten Lichts. Die stärksten Änderungen treten im Bereich der π^* -Resonanz auf: S_1 zeigt dort ein ausgeprägtes negatives Minimum, während S_2 deutlich abnimmt. Gleichzeitig steigt S_3 stark an, was auf einen großen zirkularen beziehungsweise elliptischen Polarisationsanteil des reflektierten Lichts hinweist. Auch im Bereich der σ^* -Resonanzen sind noch deutliche Änderungen der Stokes-Parameter erkennbar, sie fallen jedoch schwächer aus als an der π^* -Resonanz.

Die in Abb. 4.4(b) gezeigte Rotation φ weist im Bereich der π^* -Resonanz ein ausgeprägtes negatives Minimum auf mit Werten bis etwa -30° . An der σ^* -Resonanz werden Werte von etwa -15° erreicht. Daraufhin wechselt φ das Vorzeichen und zeigt im Bereich oberhalb von etwa 295 eV nochmals eine breitere positive Struktur mit Maximalwerten von einigen Grad. Als Referenzprobe dient auch hier amorpher Kohlenstoff, der erwartungsgemäß keine ausgeprägte Drehung zeigt, wie in Abb. 4.4(b) gezeigt.

4.1.3 Stark wechselwirkendes System: G/Co

Mit G/Co wird ein stark wechselwirkendes System betrachtet, bei dem die elektronische Struktur des Graphens durch die Kopplung an das Kobaltsubstrat deutlich verändert ist. Es dient damit als Referenz für ein stark hybridisiertes Graphen/Metall-System.

Reflexionsmessungen

Die typischen π^* - und σ^* -Strukturen von Graphen sind auch für Graphen auf Kobalt zu erkennen. Die Reflexionsspektren mit s- und p-polarisiertem Licht zeigen deutlich resonante Strukturen bei 285,0 eV (π^*) und um 291 eV (σ^*), wobei erwartungsgemäß die π^* -Resonanz für p- und die σ^* -Resonanz für s-Licht stärker ausgeprägt ist.

Vor Einsetzen der resonanten Anregungen trägt hauptsächlich das Co/W-Substrat zum Reflexionssignal bei, was zu einer um etwa zwei Größenordnungen höheren Reflektivität als bei G/Cu führt (vgl. R_s in Abb. 4.3 und Abb. 4.5). Dadurch gewinnt Term b) in Gl. 2.13 für diese Probe deutlich an Gewicht, während Term c) an der π^* -Resonanz die Gesamtintensität zwar zusätzlich reduziert, die Linienform jedoch nicht in gleicher Weise dominiert wie bei Graphen auf Kupfer.

An den Resonanzenergien steigt die Absorption des Graphens, wodurch die Transmission T_G durch die Graphenschicht abnimmt und sich die Beiträge in Gl. 2.13 entsprechend verändern, was zu einem ausgeprägten Minimum bei 285,0 eV führt [14].

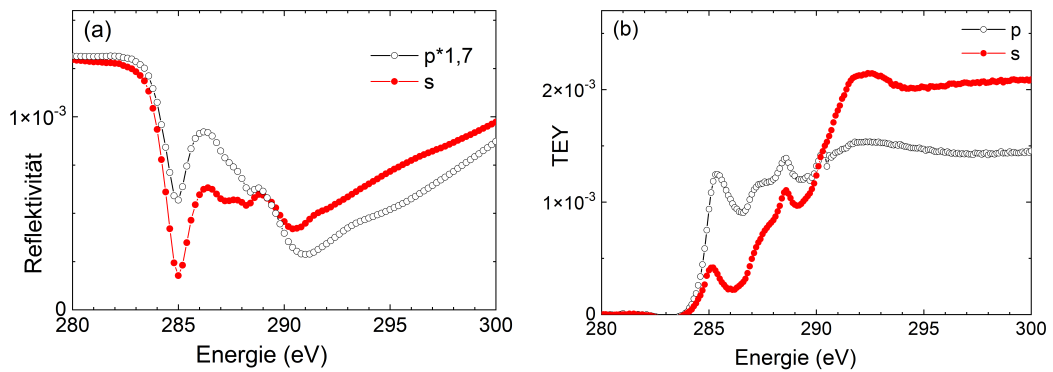


Abbildung 4.5: (a) Reflexions- und (b) TEY-Spektren von G/Co für s- und p-polarisiertes Licht.

TEY

Die generellen Überlegungen zu TEY-Messungen an HOPG lassen sich grundsätzlich auch auf die hier untersuchten Mehrschichtsysteme übertragen, da optische Interferenzeffekte wie in der Reflexion im TEY-Signal keine direkte Rolle spielen. Stattdessen werden die Spektren vor allem durch die anisotrope Absorption sowie durch TEY-spezifische Sättigungseffekte bestimmt (siehe Abschn. 5.3.1).

Die TEY-Spektren von G/Co in Abb. 4.5(b) zeigen im Bereich der C 1s-Kante eine deutliche Polarisationsabhängigkeit. Für p-polarisiertes Licht tritt bei etwa 285 eV ein ausgeprägtes resonantes Maximum auf. Für s-polarisiertes Licht ist das Signal in diesem Energiebereich deutlich schwächer und steigt erst bei höheren Energien stark an. Der stärkste Intensitätsanstieg des s-polarisierten TEY-Signals liegt oberhalb von etwa 290 eV. Damit dominiert im Bereich der π^* -Resonanz das p-polarisierte Signal, während im Bereich der σ^* -Resonanzen höhere Intensitäten für s-polarisiertes Licht beobachtet werden. Die Struktur im σ^* -Bereich erscheint dabei insgesamt breit und nur schwach strukturiert [14].

Zusätzlich ist in beiden Polarisierungen eine Struktur um 288,7 eV sichtbar, die auf adsorbatbedingte Beiträge hindeutet [92, 93].

Für eine weiterführende Diskussion von XAS-Messungen an Graphen auf Ni beziehungsweise Co siehe z. B. [52].

Polarimetriemessungen

Die in Abb. 4.6(a) dargestellten Stokes-Parameter zeigen im Bereich der C 1s-Kante deutliche Änderungen des Polarisationszustands des reflektierten Lichts. Besonders im Bereich der π^* -Resonanz ändern sich S_1 und S_2 stark. S_1 zeigt dort ein ausgeprägtes negatives Minimum, während S_2 deutlich abnimmt. Im Bereich der σ^* -Übergänge wechselt S_1 das Vorzeichen und erreicht ein positives Maximum, während S_2 dort ein lokales Minimum bildet. Auch S_3 zeigt resonante Beiträge und erreicht sowohl im Bereich der π^* - als auch der σ^* -Übergänge ausgeprägte Maxima.

Die aus der Polarisationsanalyse bestimmte Rotation der Polarisationssebene ist in Abb. 4.6(b) dargestellt. Die stärksten Änderungen treten im Bereich der π^* -Resonanz auf. Die Rotation erreicht dort negative Werte bis etwa -17° , steigt anschließend wieder an und wechselt bei höheren Energien das Vorzeichen. Oberhalb von etwa 291 eV werden positive Rotationswerte von bis zu etwa 6° beobachtet. Als Referenzprobe dient eine Co/W-Probe mit durch kurze Luftlagerung entstandenen

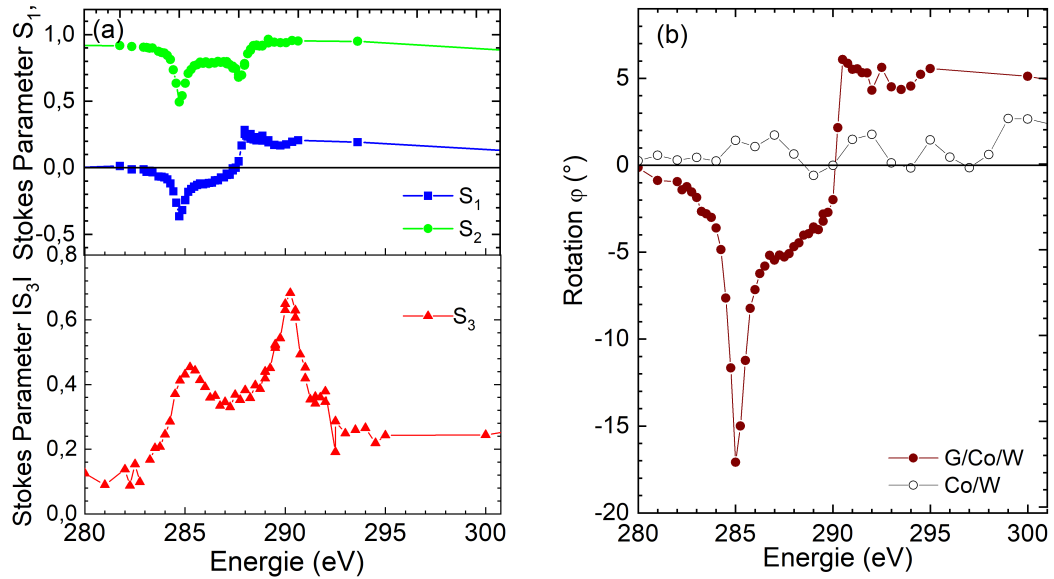


Abbildung 4.6: (a) Stokes-Parameter für G/Co/W. (b) Rotation φ der Polarisationssebene für G/Co/W. Co/W ist als Referenz dargestellt.

Kohlenstoffkontaminationen, jedoch ohne geordnetes Graphen. Diese zeigt keine resonante Drehung der Polarisationssebene.

Damit zeigt sich, dass die Reflexion an Graphen auf Co nicht nur die Intensität, sondern auch den Polarisationszustand des reflektierten Lichts deutlich verändert.

4.1.4 Entkopplung durch Gold-Interkalation: G/Au/Co

Nach der Diskussion des stark wechselwirkenden Systems G/Co wird im Weiteren mit G/Au/Co ein durch Gold-Interkalation teilweise entkoppeltes Graphen/Metall-System betrachtet.

Reflexionsmessungen

In den Reflexionsspektren von G/Au/Co in Abb. 4.7(a) zeigen sich deutliche polarisationsabhängige Unterschiede. Im Bereich um 285 eV weist das p-polarisierte Spektrum an der π^* -Resonanz ein ausgeprägtes Minimum auf, wohingegen die entsprechende Struktur für s-polarisiertes Licht deutlich schwächer erscheint. Im höheren Energiebereich um etwa 291 bis 292 eV kehrt sich dieses Verhalten um: Hier

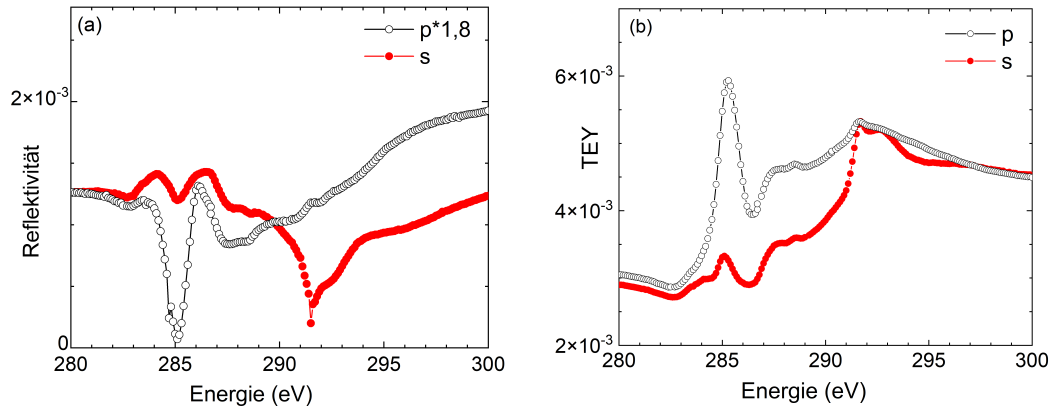


Abbildung 4.7: (a) Reflexions- und (b) TEY-Spektren von G/Au/Co für s- und p-polarisiertes Licht.

zeigt s-polarisiertes Licht das stärker ausgeprägte Minimum an der σ^* -Resonanz. Dieses Verhalten ist übereinstimmend mit dem der G/Cu und G/Co Proben.

TEY

Die TEY-Spektren in Abb. 4.7(b) zeigen ebenfalls eine ausgeprägte Polarisationsabhängigkeit. Für p-polarisiertes Licht tritt an der π^* -Resonanz bei etwa 285 eV eine deutliche resonante Struktur auf, während für s-polarisiertes Licht der stärkere Intensitätsanstieg erst bei höheren Energien einsetzt. Im Bereich zwischen etwa 291 und 292 eV zeigt sich die σ^* -Doppelstruktur.

Polarimetriemessungen

In Abb. 4.8(a) sind die Stokes-Parameter, in Abb. 4.8(b) die Rotation φ der Polarisations Ebene für G/Au/Co gezeigt. Um 285 eV ändern sich an der π^* -Resonanz die Stokes-Parameter deutlich. S_1 zeigt ein Minimum, wohingegen S_2 und S_3 Maxima ausweisen. Gleichzeitig tritt in der Rotation ein starkes negatives Minimum auf. Oberhalb davon steigt φ wieder an, bleibt zwischen etwa 286 und 290 eV aber zunächst negativ.

Ab etwa 291 eV wechselt die Rotation das Vorzeichen und zeigt zwischen etwa 291 und 293 eV einen ausgeprägten positiven Beitrag. In demselben Energiebereich ändern sich auch die Stokes-Parameter erneut deutlich. Zudem zeigt S_3 im Bereich

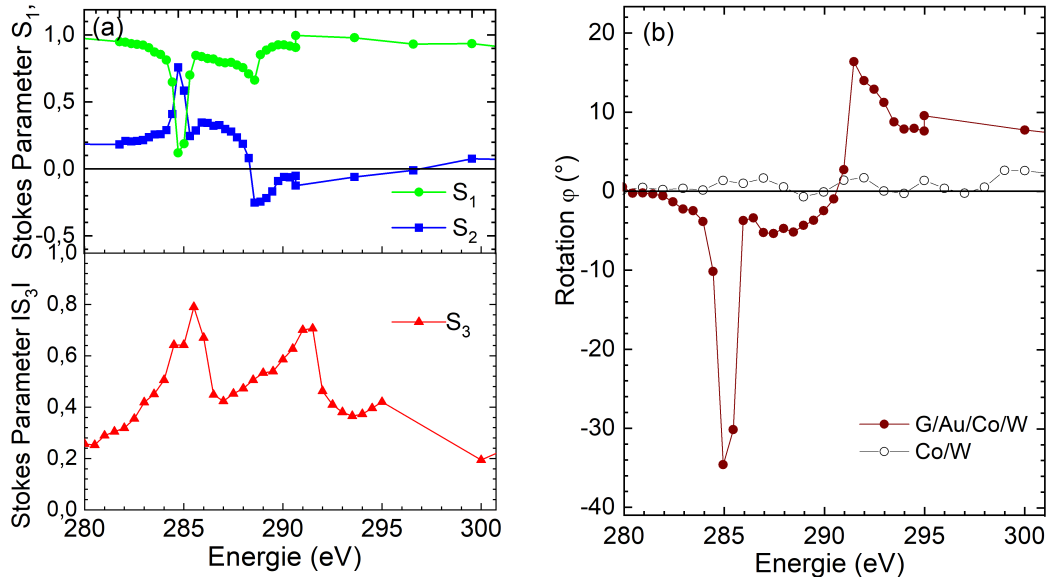


Abbildung 4.8: (a) Stokes-Parameter für G/Au/Co/W. (b) Rotation φ der Polarisations-ebene für G/Au/Co/W. Co/W ist als Referenz dargestellt.

beider Resonanzstrukturen ausgeprägte Maxima. Oberhalb von etwa 294 eV werden die Änderungen von Stokes-Parametern und Rotation wieder kleiner.

Insgesamt zeigen die Polarimetriemessungen für G/Au/Co eine klare Energieabhängigkeit des Polarisationszustands. Markante Strukturen treten dabei sowohl im Bereich der π^* -Resonanz bei etwa 285 eV als auch im Bereich der σ^* -Resonanzen bei etwa 291 bis 292 eV auf.

4.2 Magnetischer Dichroismus

Zunächst werden die magnetooptischen Messungen an G/Co vorgestellt. Den Ausgangspunkt bilden der T-MOKE und eine Hysteresekurve an der C 1s-Kante, anschließend werden XMCD und die Faraday-Rotation als weitere magnetooptische Messgrößen gezeigt.

4.2.1 Magnetooptischer Kerr-Effekt und Hysterese

Im Bereich der π^* -Resonanz zeigt das in Abb. 4.9(a) gezeigte T-MOKE-Signal der G/Co-Probe einen ausgeprägten Vorzeichenwechsel mit einem Überschwingen von

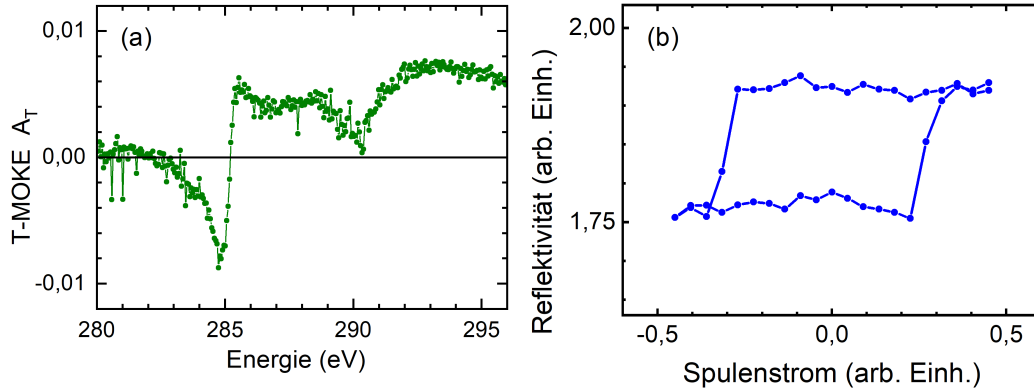


Abbildung 4.9: (a) T-MOKE-Asymmetrie und (b) Hysteresekurve von G/Co an der C 1s-Kante.

etwa $-0,01$ auf knapp $+0,008$. Die stärkste magnetooptische Struktur liegt damit klar im Resonanzbereich um 285 eV , während das Signal vor diesem Bereich nahe null bleibt. Auffällig ist, dass auf den schmalen negativen Ausschlag ein breiterer positiver Beitrag folgt, der sich bis in den höheren Energiebereich fortsetzt und um etwa 289 bis 290 eV eine flache Schulter bzw. Einsenkung aufweist.

Die in Abb. 4.9(b) dargestellte Hysteresekurve wurde an der C 1s-Kante innerhalb der π^* -Resonanz aufgenommen. Die Probe konnte durch spezielle Probenhalter mit Spulen in magnetische Sättigung gebracht werden. Die Rückrichtung wurde direkt im Anschluss gemessen. Die gezeigte Hystereseschleife ist klar ausgeprägt und weist einen annähernd rechteckigen Verlauf mit zwei gut getrennten Reflektivitätsniveaus auf.

4.2.2 Zirkularer magnetischer Röntgendichroismus

Außerhalb der Resonanz ist das XMCD-Signal in Abb. 4.10(a) näherungsweise $A_C = 0$. An der π^* -Resonanz erreicht A_C einen ausgeprägten Maximalwert von etwa $0,06$. Oberhalb der Hauptresonanz fällt das Signal rasch ab und zeigt bei etwa 291 bis 292 eV ein schwach negatives Minimum. Bei höheren Energien folgt ein breiter, deutlich schwächerer positiver Beitrag mit einem Maximum um etwa 300 eV , der sich bis in den Bereich oberhalb von 310 eV erstreckt. Die XMCD-Assymetrie wird damit klar von der π^* -Resonanz dominiert.

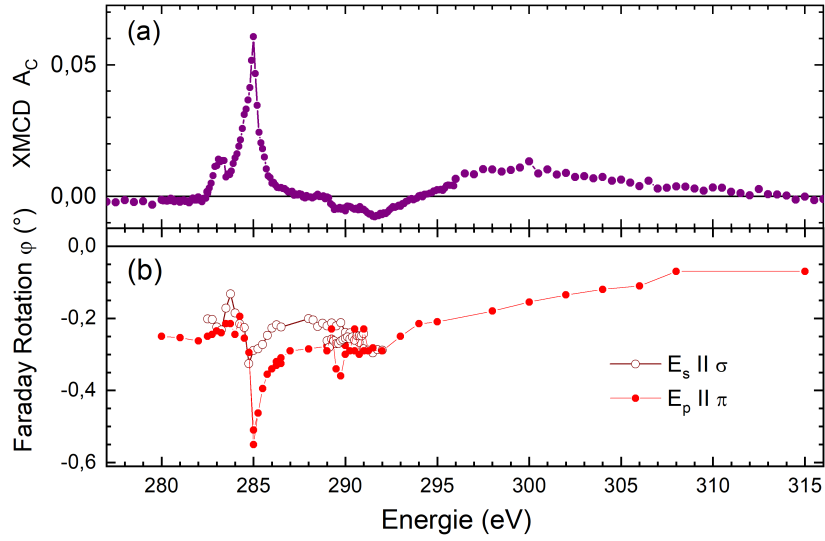


Abbildung 4.10: (a) XMCD-Asymmetrie und (b) Faraday-Drehung für s- und p-polarisiertes Licht von G/Co.

4.2.3 Magnetooptischer Faraday-Effekt

Der magnetooptische Faraday-Effekt beschreibt die Drehung der Polarisationssebene bei der Transmission linear polarisierten Lichts durch ein magnetisches Material. Obwohl die Messungen an den Proben Graphen/Metall in Reflexionsgeometrie durchgeführt werden, wird das beobachtete magnetooptische Signal in diesem Fall maßgeblich durch den Transmissionsanteil des Graphens bestimmt [45]. Wie in Abschnitt 4.1.3 beschrieben, dominiert bei Graphen auf Metallen der Transmissionsanteil in Gl. 2.13 gegenüber dem Reflexionsanteil deutlich, sodass das Signal im Wesentlichen als transmissiondominierter Effekt interpretiert werden kann.

Zusätzlich trägt der magnetooptische Kerr-Effekt als Reflexionsbeitrag zum Signal bei. Aufgrund der geringen Reflektivität des Graphens wird sein Anteil mit unter 20 % geschätzt und ist von untergeordneter Bedeutung [45].

Die Messungen zur Bestimmung der Faraday-Rotation wurden gegenüber den Messungen der natürlichen Drehung in einer veränderten Geometrie durchgeführt. Das linear polarisierte Licht fällt nicht unter $\alpha = 45^\circ$ ein, sondern ist entweder rein p- oder rein s-polarisiert. Zusätzlich wird ein in-plane angelegtes Magnetfeld parallel beziehungsweise antiparallel zur Lichtrichtung geschaltet. Bei p-polarisierter Strahlung werden bevorzugt π -Zustände angeregt, bei s-polarisierter Strahlung entsprechend Zustände mit σ -Charakter.

Für p-polarisiertes Licht zeigt sich in Abb. 4.10(b) über einen breiten Energiebereich eine negative Faraday-Rotation von etwa $\varphi \approx -0,20^\circ$ bis $-0,25^\circ$. Im Bereich der π^* -Resonanz bei etwa 285,0 eV nimmt der Betrag der Rotation deutlich zu und erreicht ein Minimum von etwa $\varphi \approx -0,55^\circ$. Eine weitere, deutlich breitere und schwächere Struktur ist bei etwa 290,0 eV zu erkennen, wo die Rotation nochmals Werte um etwa $\varphi \approx -0,38^\circ$ erreicht. Oberhalb von etwa 293 eV nimmt der Betrag der Faraday-Rotation wieder kontinuierlich ab und nähert sich bei höheren Energien null an.

Aufgrund der sehr geringen reflektierten Intensitäten konnten diese Messungen nur für Graphen auf Kobalt durchgeführt werden.

5 Diskussion

In diesem Kapitel werden die zuvor getrennt dargestellten Messgrößen zusammengeführt und physikalisch eingeordnet. Ziel ist es, aus Absorptions-, Reflexions-, Polarimetrie- und magnetooptischen Daten ein möglichst stimmiges Bild der elektronischen und magnetischen Eigenschaften der untersuchten Graphen/Metall-Systeme zu gewinnen.

Zunächst wird diskutiert, woran sich die magnetische Antwort des Graphens an der C 1s-Kante festmachen lässt. Anschließend wird untersucht, welche spektroskopischen Größen sich besonders gut eignen, um Hybridisierung und Entkopplung in den verschiedenen Systemen zu beurteilen. Dazu werden absorptionsbasierte, reflexionsbasierte und polarimetrische Größen systematisch miteinander verglichen. HOPG dient dabei als Referenzsystem mit ausgeprägter graphitischer π/σ -Anisotropie.

Darauf aufbauend wird ein in dieser Arbeit entwickeltes Verfahren zur Bestimmung resonanter optischer Konstanten aus TEY-Spektren zunächst für HOPG und anschließend für G/Au/Ni angewandt. Ergänzend werden magnetooptische Konstanten für G/Co aus Faraday- und XMCD-Daten bestimmt. Abschließend werden die von Dominik Legut (TU Ostrava) berechneten dielektrischen Tensor-Komponenten von HOPG den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt.

5.1 Magnetisierung von Graphen

In diesem Abschnitt wird untersucht, inwieweit sich die an der C 1s-Kante beobachteten magnetischen Signale unbesetzten Kohlenstoffzuständen des Graphens zuordnen lassen. Dazu werden T-MOKE-, Hysterese- und XMCD-Messungen an G/Co gemeinsam betrachtet. Außerdem wird die Größenordnung des magnetischen Moments pro Kohlenstoffatom abgeschätzt.

5.1.1 π -artige Zustände als Träger des magnetischen Kontrasts

Magnetooptischer Kerr-Effekt und Hysterese

Abb. 5.1(a) zeigt die T-MOKE-Signale für G/Co (20°) und G/Ni (40°). Beide Spektren weisen deutliche Strukturen im Bereich der π^* -Resonanz bei etwa 285 eV auf. Zur Überprüfung des magnetischen Ursprungs des Signals und zum Ausschluss von Messartefakten wurden Spektren für alle vier Magnetisierungsrichtungen aufgenommen. Daraus wurden sowohl das T-MOKE-Signal als auch eine aus den orthogonalen Magnetisierungsrichtungen gebildete Kontrollasymmetrie bestimmt. Letztere zeigt keine systematische Struktur und stützt damit die Interpretation eines magnetischen Ursprungs des beobachteten Signals.

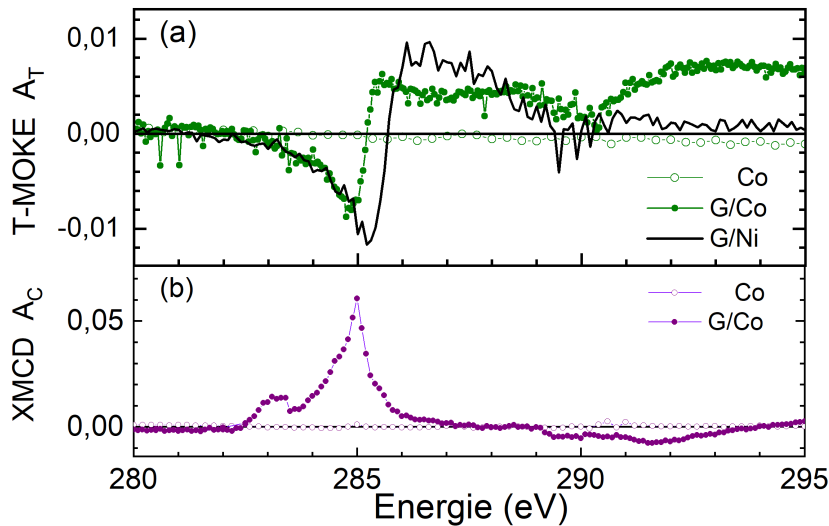


Abbildung 5.1: (a) T-MOKE-Spektren von G/Co, G/Ni (40°) und der Referenzprobe Co/W. (b) XMCD von G/Co und der Referenzprobe Co/W.

Das T-MOKE-Signal der Referenzprobe Co/W ist ebenfalls in Abb. 5.1(a) dargestellt. Die Probe weist trotz kurzzeitiger Luftexposition und kohlenstoffhaltiger Adsorbate kein messbares resonantes magnetisches Signal an der C 1s-Kante auf. Dies stützt die Zuordnung der magnetischen Antwort zu geordnetem Graphen und nicht zu unspezifischen Kohlenstoffkontaminationen auf der Kobaltoberfläche.

Die leichte energetische Verschiebung zwischen den Maxima der T-MOKE-Signale von G/Co und G/Ni kann sowohl auf die unterschiedliche Hybridisierung der Graphenschicht mit dem ferromagnetischen Substrat als auch auf die unterschiedliche Messgeometrie, insbesondere auf die verschiedenen Einfallswinkel des Lichts (20°

bzw. 40°), zurückgeführt werden. Auffällig ist bei beiden Proben der nur sehr geringe Beitrag im Bereich der σ^* -Resonanz. Dies spricht dafür, dass die magnetooptische Antwort an der C 1s-Kante überwiegend von π -bezogenen Zuständen getragen wird, während Beiträge der σ -Zustände nur schwach ausgeprägt sind.

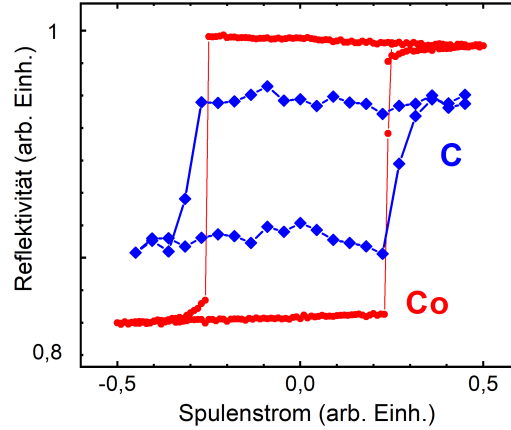


Abbildung 5.2: Hysteresekurve für G/Co an der C 1s- und Co $2p_{3/2}$ -Kante.

Für die in Abb. 5.2 gezeigte Hysteresemessung an der C 1s-Kante wurde die Messenergie aufgrund der geringen reflektierten Intensität nicht direkt auf das Maximum der π^* -Resonanz bei etwa 285 eV gelegt. Stattdessen wurde mit 286,3 eV eine Arbeitsenergie gewählt, die einen Kompromiss zwischen magnetischem Kontrast und verfügbarer Intensität darstellt. Für die Referenzmessung an Kobalt wurde eine Energie von 775,75 eV verwendet, bei der das T-MOKE-Differenzsignal maximal war. Diese liegt im Bereich der Co $2p_{3/2}$ -Kante.

Anschließend wurden Reflexionsmessungen als Funktion des angelegten Magnetfeldes durchgeführt, wobei das Magnetfeld über den Strom durch die Spulen des Probenhalters variiert wurde. Auf diese Weise konnte eine Hysteresekurve des an der C 1s-Kante detektierten Signals aufgenommen werden. Abb. 5.2 zeigt, dass diese Hysteresekurve eng derjenigen an der Co $2p_{3/2}$ -Kante folgt. Damit liefert sie einen direkten experimentellen Nachweis dafür, dass an der C 1s-Kante tatsächlich ein magnetisches Signal detektiert wird und dieses durch die Magnetisierung der Co-Schicht induziert ist. Da die Messenergie im Bereich der π^* -Resonanz gewählt wurde, stützt die Hysteresemessung zugleich die Zuordnung des magnetischen Kontrasts zu π^* -bezogenen Zuständen des Graphens. Vergleichsmessungen bei 280 eV außerhalb der Resonanz sowie bei 291,5 eV im Bereich der σ^* -Resonanz zeigten dagegen keine Hysteresestruktur. Dies spricht dafür, dass der beobachtete magnetische Kontrast im Wesentlichen an den π^* -Zuständen auftritt. Aus der Form der Hysteresekurve

ergibt sich zudem ein Hinweis darauf, dass das C-Kanten-Signal eine leicht größere Koerzitivität aufweisen könnte als das Signal an der Co $2p_{3/2}$ -Kante.

Zirkularer magnetischer Röntgendiffraktionschiroismus

Während beim T-MOKE ein magnetisches Signal über die Reflexion linear polarisierter Strahlung an der magnetischen Probenoberfläche detektiert wird, beruht XMCD auf der unterschiedlichen Absorption links- und rechtszirkular polarisierter Strahlung in der magnetisierten Probe. Ein wesentlicher Vorteil von XMCD liegt darin, dass sich über Summenregeln prinzipiell magnetische Spin- und Bahnmomente bestimmen lassen. Dies gilt jedoch nur für geeignete, spin-bahn-aufgespaltene Kernniveaus, insbesondere für die 2p-Kanten der 3d-Übergangsmetalle [24]. Der Ursprung des XMCD-Signals liegt in der spinabhängigen elektronischen Struktur der unbesetzten Endzustände und den daraus resultierenden unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten für links- und rechtszirkular polarisiertes Licht. Bei Kohlenstoff ist der C 1s-Anfangszustand dagegen nicht spin-bahn-aufgespalten, sodass Summenregeln in dieser Form nicht anwendbar sind. Ein XMCD-Signal an der C 1s-Kante setzt daher voraus, dass die C 2p-Zustände durch Hybridisierung mit den spinpolarisierten 3d-Zuständen des Übergangsmetalls ein induziertes magnetisches Moment erhalten [4]. Die damit verbundene spinabhängig veränderte Zustandsdichte der unbesetzten Zustände spiegelt sich im XMCD-Signal wider [24].

Wie Abb. 5.1(b) zeigt, erreichen die Asymmetriewerte an der π^* -Resonanz bei 285 eV bis zu $A_C = 0,06$. Dies ist gut vereinbar mit einer spinabhängigen Hybridisierung der unbesetzten π^* -Zustände des Graphens mit 3d-Zuständen des Kobalts, wie in Abschnitt 2.4.2 gezeigt. Bei Umkehrung der Magnetisierung kehrt das Signal erwartungsgemäß sein Vorzeichen um. Die in Abb. 5.1(b) ebenfalls gezeigten XMCD-Messungen an der Referenzprobe Co/W ergaben wie erwartet kein magnetisches Signal im C 1s-Resonanzbereich.

In der Arbeit von Vita *et al.* [106] wird ebenfalls ein XMCD-Signal an Graphen auf Iridium mit interkaliertem Kobalt beobachtet. Dort wird ein maximales XMCD-Signal von $A_C = 0,05$ gefunden. Unter Berücksichtigung der fehlenden Normierung auf den Grad der Zirkularpolarisation S_3 sowie der nicht vollständigen Probenmagnetisierung M liegen diese Werte in derselben Größenordnung. Ein unmittelbarer quantitativer Vergleich der Signalthöhen ist jedoch nicht möglich, da sich die Systeme sowohl in der Magnetisierungsgeometrie als auch in der Kobaltstruktur deutlich unterscheiden. Bei Vita *et al.* wird interkaliertes Kobalt auf Ir(111) mit out-of-plane-Magnetisierung untersucht, während in der vorliegenden Arbeit eine etwa 6 nm dicke Kobaltschicht mit in-plane-Magnetisierung vorliegt. Da Schichtdicke, Grenzflächenstruktur und

5 Diskussion

Magnetisierungsrichtung die magnetische Anisotropie und den projizierten magnetischen Kontrast beeinflussen, sind die absoluten XMCD-Signalhöhen nicht direkt quantitativ vergleichbar.

Auch für Graphen auf Nickel wird ein XMCD-Signal an der C 1s-Kante berichtet [5]. Dedkov *et al.* zeigen, dass der magnetische Kontrast im Wesentlichen im Bereich der π^* -Zuständen auftritt, während an den σ^* -Zuständen nur ein sehr schwaches oder gar kein magnetisches Signal beobachtet wird. Dies wird als Hinweis darauf gewertet, dass vor allem die p_z -Zustände des Graphens durch Hybridisierung mit den Ni 3d-Zuständen magnetisch polarisiert werden.

Dieses Bild wird durch theoretische Rechnungen für Graphen auf Ni(111) gestützt. Bertoni *et al.* [107] zeigen in spinpolarisierten Dichtefunktionalrechnungen zur elektronischen Struktur und zur C 1s-Kanten-Spektroskopie, dass die ersten unbesetzten Grenzflächenzustände im Bereich der π^* -Resonanz wesentlich durch Hybridisierung zwischen C- p_z - und Ni-3d-Zuständen geprägt sind. Dies ist konsistent mit der experimentellen Beobachtung von Dedkov *et al.* [5], dass der magnetische Kontrast im Wesentlichen im π^* -Bereich auftritt.

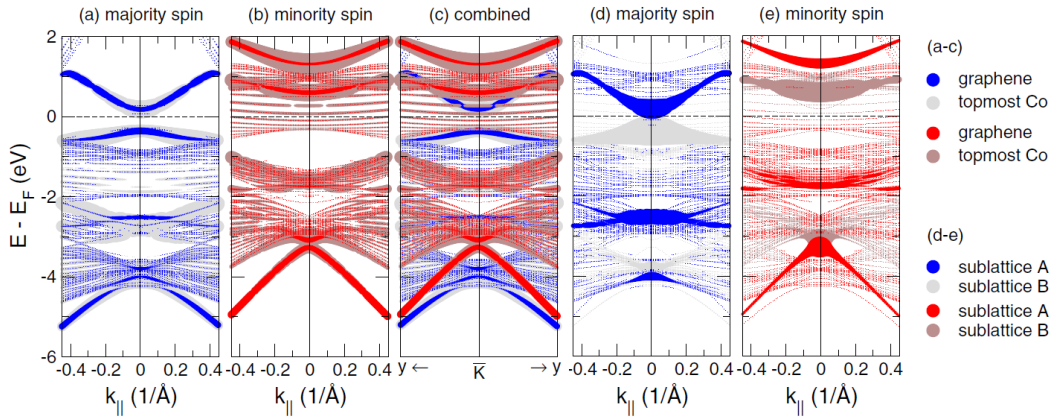


Abbildung 5.3: Berechnete spinaufgelöste Bandstruktur von Graphen auf Co(0001) nach [108]. Gezeigt sind die Projektionen auf Graphen und die oberste Kobaltlage für (a) Majoritätsspin, (b) Minoritätsspin und (c) die kombinierte Darstellung sowie die graphenbezogenen Beiträge, getrennt nach den Untergittern A und B, für (d) Majoritätsspin und (e) Minoritätsspin.

Theoretische Rechnungen für Graphen auf Kobalt(0001) stützen dieses Bild ebenfalls [54, 108]. Die in Abb. 5.3 dargestellten spinaufgelösten Bandstrukturen aus [108] zeigen, dass sich die unbesetzten π^* -Zustände des Graphens für Majoritäts- und Minoritätsspin unterschiedlich entwickeln und im unteren Bereich der unbesetzten Zustände mit Co 3d-Zuständen mischen. Das passt gut zu der Interpretation,

dass das an der π^* -Resonanz beobachtete XMCD-Signal auf eine spinabhängige Hybridisierung an der Graphen/Kobalt-Grenzfläche zurückgeht.

Insgesamt zeigt sich damit, dass der an der C 1s-Kante beobachtete magnetische Kontrast überwiegend von π -artigen, also p_z -bezogenen Zuständen des Graphens getragen wird, während σ -bezogene Beiträge in den vorliegenden Messungen keine vergleichbare Rolle spielen.

5.1.2 Magnetisches Moment

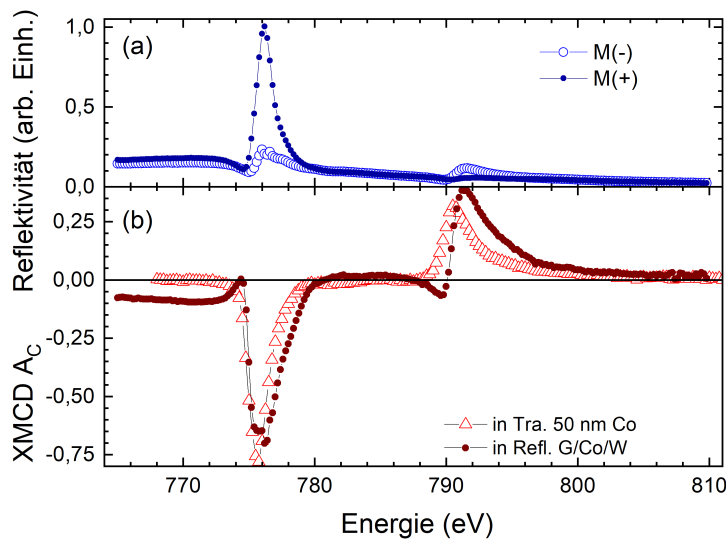


Abbildung 5.4: (a) Reflektivität für entgegengesetzte Magnetisierungen M und (b) das resultierende XMCD-Signal von G/Co an der $\text{Co } 2p_{3/2}$ -Kante. Zum Vergleich ist das XMCD-Signal eines 50 nm dicken Co-Films in Transmission dargestellt.

Aus dem Verhältnis der XMCD-Asymmetrien von Graphen an der C 1s-Kante und von Kobalt an der $\text{Co } 2p_{3/2}$ -Kante lässt sich für G/Co keine quantitative Bestimmung des magnetischen Moments ableiten, sondern nur eine grobe Abschätzung der Größenordnung.

Abb. 5.4(a) zeigt die Reflektivität von G/Co an der $\text{Co } 2p_{3/2}$ -Kante für entgegengesetzte Magnetisierungsrichtungen, Abb. 5.4(b) das daraus resultierende XMCD-Signal. Ergänzend zu diesen XMCD-Messungen an der $\text{Co } 2p_{3/2}$ -Kante in Reflexion wurde eine XMCD-Messung eines 50 nm dicken Co-Films auf einer 100 nm dicken Si_3N_4 -Membran in Transmission für den Vergleich herangezogen.

Die Asymmetriewerte an der Co $2p_{3/2}$ -Kante erreichen mit $A_{\text{Co}} \approx -0,7$ für die Reflexionsmessung an G/Co und $A_{\text{Co}} \approx -0,78$ für die Transmissionsmessung des Co-Films ähnliche Größenordnungen. Dies zeigt, dass auch das in Reflexion bestimmte XMCD-Signal an der Co-Kante in einer vergleichbaren Größenordnung liegt. Für die Abschätzung des magnetischen Moments des Kohlenstoffs wird jedoch die Transmissionsmessung des Co-Films als Referenz herangezogen, da das in Transmission bestimmte XMCD direkter mit dem magnetischen Moment verknüpft ist. Im Unterschied dazu hängt die absolute Höhe des in Reflexion gemessenen XMCD-Signals zusätzlich von der Messgeometrie sowie von optischen Effekten wie Eindringtiefe, Absorption und Interferenz ab.

Mit dem bekannten magnetischen Moment von Kobalt von $\mu_{\text{Co}} = 1,76 \mu_{\text{B}}$ kann für das induzierte magnetische Moment des Kohlenstoffs in G/Co näherungsweise $\mu_{\text{C}} \approx 0,14 \mu_{\text{B}}$ pro C-Atom abgeschätzt werden. Eine Einordnung in dieselbe Größenordnung ergibt sich auch aus dem Verhältnis der Integrale der XMCD-Spektren über die C $1s$ - und die Co $2p_{3/2}$ -Kante. Der angegebene Wert dient jedoch ausschließlich der orientierenden Einordnung und darf nicht als quantitatives Ergebnis verstanden werden. Hinzu kommt, dass für die C $1s$ -Kante keine Summenregeln analog zu den $2p \rightarrow 3d$ -Übergängen der 3d-Übergangsmetalle existieren [45].

In der Arbeit von Weser *et al.* [4] wird für G/Ni ebenfalls ein magnetisches Moment abgeschätzt. Aus Form und Größenordnung des XMCD-Signals an der C $1s$ -Kante wird dort ein orbitales magnetisches Moment von $\mu_{\text{orb}} = (1,8 \pm 0,6) \times 10^{-3} \mu_{\text{B}}$ pro C-Atom abgeleitet. Durch den Vergleich mit verwandten Systemen wird das induzierte gesamte magnetische Moment auf etwa $0,05$ bis $0,1 \mu_{\text{B}}$ pro C-Atom eingeordnet. Der in der vorliegenden Arbeit für G/Co abgeschätzte Wert von etwa $0,14 \mu_{\text{B}}$ pro C-Atom liegt zwar in einer ähnlichen Größenordnung, ist mit dem von Weser *et al.* für G/Ni angegebenen Bereich jedoch nicht direkt quantitativ vergleichbar, da das induzierte magnetische Moment empfindlich von der jeweiligen Hybridisierung und damit vom ferromagnetischen Substrat abhängt.

Für ein C/Fe-Multilayersystem wurde aus dem Verhältnis der Fe- und C-XMCD-Asymmetrien ein lokales magnetisches Moment des Kohlenstoffs von $\mu_{\text{C}} = 0,042$ bis $0,067 \mu_{\text{B}}$ abgeschätzt [109]. Diese Werte liegen damit etwa um einen Faktor zwei bis drei unter der hier für G/Co abgeschätzten Größenordnung. Der Unterschied könnte mit dem höheren Ordnungsgrad und der wohldefinierten sp^2 -Bindungsgeometrie des Graphens im Vergleich zu polykristallinem Kohlenstoff im C/Fe-Multilayer zusammenhängen und unterstreicht die Bedeutung der orbitalen Hybridisierung und Bindungsgeometrie in Graphen/Metall-Systemen für die Magnetisierung des Kohlenstoffs.

5.2 Bindungsverhalten von Graphen auf ferromagnetischen Substraten

Nachdem zuvor die magnetische Antwort des Graphens überwiegend Zuständen mit π -Charakter zugeordnet wurde, wird im Folgenden das Bindungsverhalten von Graphen auf ferromagnetischen Substraten im Hinblick auf Hybridisierung und Entkopplung durch Gold-Interkalation diskutiert. Zunächst wird anhand absorptionsbasierter Spektren die Hybridisierung des Graphens mit dem Substrat betrachtet. Anschließend wird die Kopplungsstärke mithilfe von XNLD- und Polarimetriemessungen im Vergleich zu schwach wechselwirkenden und interkalierten Systemen eingeordnet.

5.2.1 Hybridisierung

Um die Rolle der einzelnen Orbitale für die Hybridisierung und das daraus resultierende magnetische Verhalten des Graphens besser zu verstehen, wird der TEY von G/Co demjenigen von G/Cu gegenübergestellt. Da der TEY absorptionsnahe Information liefert und im vorliegenden Zusammenhang deutlich weniger durch Interferenz- und Phaseneffekte beeinflusst wird als Reflexionsgrößen, ist er für diese Fragestellung besonders geeignet.

TEY-Messungen

Hinweise auf die Hybridisierung des Graphens mit dem Kobalt-Substrat zeigen sich in der in Abb. 5.5 dargestellten veränderten spektralen Form des TEY im Vergleich zu G/Cu deutlich. Während G/Cu die für ein schwach wechselwirkendes System typischen Resonanzstrukturen aufweist, sind diese Merkmale bei G/Co deutlich modifiziert. Im p-polarisierten Spektrum ist die π^* -Resonanz von G/Co gegenüber G/Cu deutlich abgeschwächt. Dies ist mit einer Veränderung der unbesetzten Zustände mit π -Charakter durch die Wechselwirkung mit dem Co-Substrat vereinbar [3, 110].

Auffällig ist insbesondere die hochenergetische Flanke der π^* -Resonanz von G/Co, die gegenüber G/Cu deutlich aufgefüllt und verbreitert erscheint. Die π^* -Struktur liegt damit nicht mehr als scharfe, graphenartige Resonanz vor, sondern ist über einen größeren Energiebereich verteilt. Dies ist mit einer starken Hybridisierung der p_z -Zustände des Graphens mit elektronischen Zuständen des Co-Substrats vereinbar. Die unbesetzten Zustände besitzen damit neben graphenartigen Anteilen auch Beiträge des Substrats. Diese Deutung stimmt mit Bandstrukturechnungen

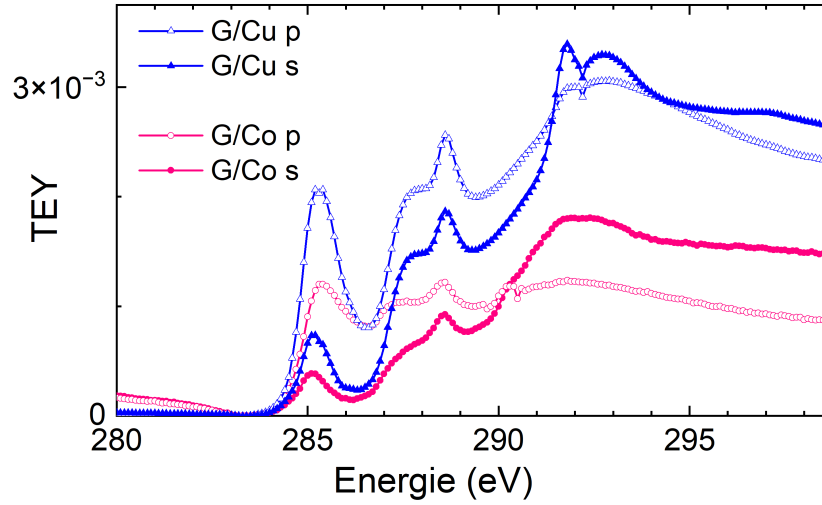


Abbildung 5.5: TEY-Spektren von G/Co und G/Cu für s- und p-polarisiertes Licht.

für stark wechselwirkende Graphen/Ferromagnet-Systeme überein, in denen die graphenartigen π -Bänder deutlich modifiziert werden [3, 52].

Die Hybridisierung lässt sich ebenfalls im Bereich der σ^* -Resonanzen erkennen. Für G/Cu ist im s-polarisierten Spektrum eine ausgeprägte Feinstruktur zu sehen, wie sie für ein schwach wechselwirkendes graphitisches System charakteristisch ist. Insbesondere die niedrigenergetische σ^* -Schwellenstruktur wird in der Literatur als exzitonic beschrieben [98]. Bei G/Co ist diese Feinstruktur weitgehend unterdrückt. Statt der ausgeprägten Einzelstrukturen zeigt sich nur noch ein breiter, deutlich weniger strukturierter Buckel. Auch diese veränderte Linienform ist mit einer starken Wechselwirkung des Graphens mit dem Co-Substrat und einer deutlichen Modifikation der unbesetzten Kohlenstoffzustände vereinbar [52].

Zusätzlich ist in den TEY-Spektren beider Proben bei etwa 288,5 eV sowohl für s- als auch für p-polarisiertes Licht eine polarisationsunabhängige Struktur zu erkennen, die charakteristisch für adsorbierte Kohlenstoffverbindungen auf der Probenoberfläche ist [92, 93, 111]. Das fehlende dichroitische Verhalten zeigt, dass diese Kontaminationen keine bevorzugte räumliche Orientierung aufweisen, sondern isotrop verteilt sind. Dass die Struktur in beiden Systemen in vergleichbarer Form auftritt, deutet zudem darauf hin, dass sie im Wesentlichen unabhängig von der jeweiligen Wechselwirkung zwischen Graphen und Substrat ist.

Faraday-Messungen

Aus den im vorliegenden Fall transmissiondominierten Faraday-Messungen ergeben sich qualitative Hinweise auf die Orientierung der an der Hybridisierung beteiligten Zustände und deren Bedeutung für die Magnetisierung des Graphens [45]. Da die Orientierung des linear polarisierten Lichts gezielt gewählt werden kann, lassen sich Beiträge von π^* - und σ^* -artigen Zuständen unterscheiden. Bei schrägem Einfall ist p-polarisiertes Licht besonders empfindlich auf π^* -Zustände, während s-polarisiertes Licht bevorzugt Zustände mit σ^* -Charakter anregt.

Wie in Abschnitt 4.2.3 beschrieben, zeigt sich für Graphen auf Kobalt im resonanten Energiebereich bei 285 eV eine resonanzverstärkte Faraday-Rotation von bis zu $\varphi = -0,55^\circ$. Für s-polarisiertes Licht ist die Rotation an der π^* -Resonanz zwar deutlich verringert, verschwindet jedoch nicht vollständig. Im Bereich der σ^* -Resonanz bei etwa 290 eV zeigt sich dagegen keine vergleichbar resonanzverstärkte Faraday-Rotation. Zusammen mit den XMCD- und T-MOKE-Messungen spricht dies dafür, dass die magnetische Antwort des Graphens überwiegend an π^* -Zustände gekoppelt ist.

Zur Diskussion der Orientierung dieser Zustände ist die Lage der Kohlenstoffatome auf dem Substratgitter zu berücksichtigen. Im idealisierten Fall eines perfekt orientierten Graphens auf Co/W würden die Kohlenstoffatome des *A*-Untergitters aufgrund der geringen Gitterfehlانpassung von Graphen und Co(0001) von nur 1,8 % [112] direkt auf den Kobaltatomen liegen, während die Kohlenstoffatome des *B*-Untergitters auf Hohlplätzen der ersten Kobaltlage zu liegen kämen, wie in Abb. 5.6(a) dargestellt [45].

Die Kohlenstoffatome des *A*-Untergitters besitzen p_z -Orbitale, die senkrecht zur Graphenebene orientiert sind und mit entlang der Oberflächennormale gerichteten Anteilen der Co $3d_{z^2}$ -Orbitale hybridisieren können. An der π^* -Resonanz ist bei der Messung der Faraday-Rotation mit p-polarisiertem Licht daher ein besonders starkes Signal zu erwarten, da $\vec{E}_p$ eine große Projektion auf diese out-of-plane-orientierten p_z -artigen Zustände des *A*-Untergitters besitzt, wie in Abb. 5.6(b) dargestellt ist.

Für s-polarisiertes Licht wäre bei ideal senkrecht orientierten p_z -Orbitalen des *A*-Untergitters keine resonanzverstärkte Anregung zu erwarten, da $\vec{E}_s$ senkrecht zu diesen Zuständen steht. Dass dennoch ein Faraday-Signal für s-polarisiertes Licht beobachtet wird, deutet darauf hin, dass ein Teil der π^* -artigen Zustände nicht rein senkrecht orientiert ist, sondern auch in-plane-Anteile besitzt. Dies kann insbesondere für Zustände des *B*-Untergitters gelten, deren p_z -Orbitale infolge der Hybridisierung mit Co $3d_{xz}$ - und Co $3d_{yz}$ -Orbitalen effektiv gekippte Beiträge aufweisen können. Eine entsprechende Hybridisierungsmöglichkeit ist in Abb. 5.6(c) dargestellt [45].

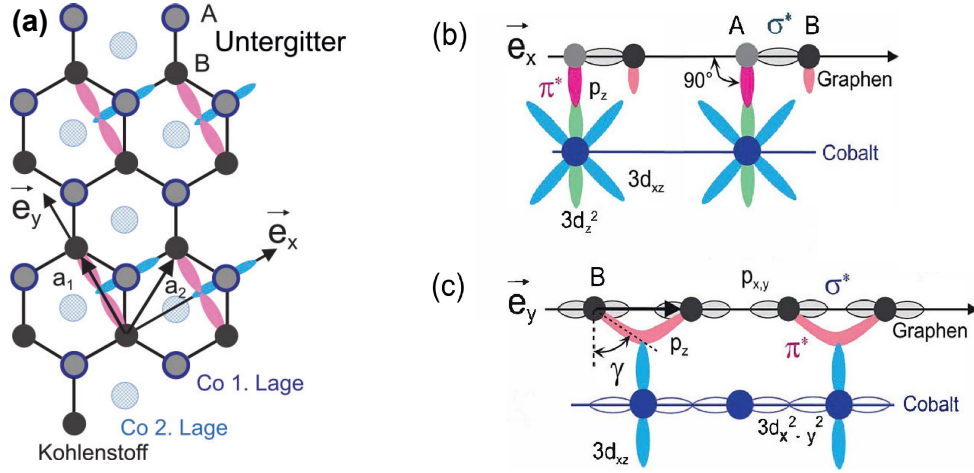


Abbildung 5.6: (a) Untergritterplätze A und B für Graphen auf Kobalt. (b) Hybridisierungsmöglichkeit: Kohlenstoffatome des Untergritters A liegen direkt über den Kobaltatomen der ersten Kobaltlage. (c) Hybridisierungsmöglichkeit: Kohlenstoffatome des Untergritters B liegen über Hohlplätzen der ersten Kobaltlage [45].

Zusätzlich kann eine leichte Fehlorientierung der Graphenlage relativ zum Co-Substrat, wie sie sich in den LEED-Mustern durch Bogenstrukturen andeutet, die Zahl der A-Atome verringern, die direkt über Co-Atomen sitzen, und damit den Anteil von Zuständen mit Hohlplatz-Charakter erhöhen. Auch dies ist mit dem beobachteten verbleibenden Faraday-Signal für s-polarisiertes Licht vereinbar.

Dabei trägt nicht nur die lokale Hybridisierung an den beiden Untergrittern zur magnetischen Antwort bei, sondern auch die durch die unterschiedlichen Bindungssituationen hervorgerufene Reduktion der A/B-Symmetrie. Diese führt zu einer Aufspaltung spinpolarisierter Leitungsbandzustände und so zu dem beobachteten starken Faraday-Effekt [45].

Die Co $3d_{x^2-y^2}$ - und Co $3d_{xy}$ -Orbitale liegen hingegen weitgehend in der Graphenebene und sind daher nicht als dominante Beiträge zum beobachteten magnetischen Signal an der π^* -Resonanz zu erwarten. Gleiches gilt für die p_x - und p_y -Orbitale des Graphens, die die σ -Bindungen innerhalb der Graphenebene bilden. Dass die Faraday-Rotation an der π^* -Resonanz für p-polarisiertes Licht um etwa einen Faktor 1,7 größer ist als für s-polarisiertes Licht, ist mit dominanten Beiträgen einer stärker out-of-plane-orientierten p_z -3d-Hybridisierung an den A-Positionen vereinbar.

XMCD und TEY

Da TEY und XMCD unterschiedliche Beiträge der unbesetzten Zustandsdichte erfassen und das XMCD-Signal zudem in Reflexionsgeometrie gemessen wurde, bleibt die Zuordnung einzelner Strukturen zu A - und B -Beiträgen teilweise modellabhängig. Für eine qualitative Diskussion der Hybridisierung an der π^* -Resonanz ist sie dennoch physikalisch plausibel [45].

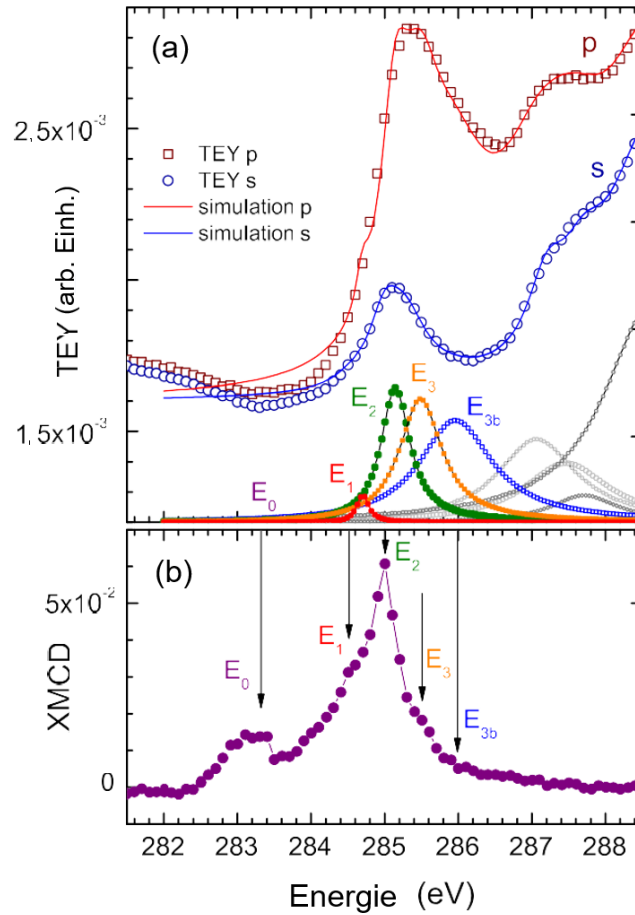


Abbildung 5.7: (a) TEY-Spektren von G/Co mit gefitteten Strukturen und (b) XMCD-Spektrum von G/Co [45].

Für eine weitergehende Diskussion der unterschiedlichen Hybridisierung der Kohlenstoffatome an den A - und B -Untergitterplätzen sowie zur Identifikation der Übergänge an der π^* -Resonanz sind in Abb. 5.7(a) TEY-Spektren für s- und p-polarisiertes Licht dargestellt. Die experimentellen Daten wurden zur empirischen Be-

schreibung der Linienform durch einen konstanten Untergrund und Lorentz-Kurven bei E_1 (284,70 eV), E_2 (285,14 eV), E_3 (285,48 eV) und E_{3b} (285,95 eV) modelliert. Für s-polarisiertes Licht sind die Lorentz-Kurven um 0,2 eV zu niedrigeren Energien verschoben. Die jeweiligen Intensitätsverhältnisse betragen $E_1(p)/E_1(s) = 7$, $E_2(p)/E_2(s) = 3$, $E_3(p)/E_3(s) = 3$ und $E_{3b}(p)/E_{3b}(s) = 27$ [45].

Die Verhältnisse der Peakintensitäten für p- und s-polarisierte Anregung liefern eine qualitative Information über den out-of-plane- beziehungsweise in-plane-Charakter der beteiligten unbesetzten Zustände. Da alle Strukturen von E_1 bis E_{3b} sowohl mit p- als auch mit s-polarisiertem Licht angeregt werden können, ist eine eindeutige A/B -Zuordnung jedoch nicht möglich. Die besonders starke p-Anregung von E_1 und insbesondere E_{3b} weist zunächst auf einen ausgeprägten out-of-plane-Charakter dieser Übergänge hin, während die übrigen Strukturen stärkere Mischanteile aufweisen. In der weitergehenden Zuordnung unter Einbeziehung von XMCD und Bandstrukturechnungen wird E_1 jedoch eher als Übergang mit gemischtem A/B -Charakter interpretiert. Zusätzlich ist im Bereich oberhalb von etwa 287 eV eine erhöhte spektrale Intensität zu erkennen, die sich teilweise durch Beiträge adsorbierter Kohlenstoffverbindungen auf der Probenoberfläche erklären lässt [92–94].

Ein Vergleich mit dem XMCD-Reflexionsspektrum in Abb. 5.7(b) erlaubt eine weitere, jedoch nur qualitative Zuordnung der magnetischen Strukturen zu den Übergängen, die mit E_1 bis E_3 assoziiert sind. Dabei ist zu beachten, dass TEY-Spektren an der C 1s-Kante im Wesentlichen die spin-summierte unbesetzte C 2p-projizierte Zustandsdichte, gewichtet mit Übergangsmatrixelementen, abbilden, XMCD-Spektren jedoch die spinabhängige Differenz. Zusätzlich wurde das XMCD-Signal in Reflexionsgeometrie gemessen und kann daher dispersive sowie phasenabhängige Beiträge enthalten. Linienform und scheinbare Energielage der Strukturen können sich deshalb gegenüber dem TEY-Spektrum verschieben. Dies kann auch die gegenüber dem TEY beobachtete leichte energetische Verschiebung des XMCD-Spektrums um etwa 0,2 eV sowie die nur schwache Ausprägung von E_0 im TEY erklären.

Zusätzlich zeigt das XMCD-Spektrum auf der niederenergetischen Seite eine schwache Vorstruktur E_0 bei 283,3 eV, die im TEY-Spektrum nicht als separater Peak aufgelöst ist und daher dort nicht eigens simuliert wurde. Auf der Seite höherer Energien kann eine schwache XMCD-Schulter der Struktur E_{3b} zugeordnet werden.

Im Einklang mit Ref. [108] wird die Vorstruktur E_0 tentativ den niedrigsten Leitungsbandzuständen mit überwiegendem A -Charakter zugeordnet. Aufgrund der geringen Ausprägung dieser Struktur und ihrer fehlenden eindeutigen Entsprechung im TEY bleibt diese Zuordnung jedoch unsicher. E_1 wird dagegen einer Mischung aus A - und B -Charakter zugeordnet. Die folgenden Strukturen werden tentativ höheren Leitungsbandzuständen zugeschrieben, wobei E_3 überwiegend A -Charakter aufweist, während E_2 eine Mischung aus A - und B -Charakter darstellt. Diese Zuordnung wird

zusätzlich qualitativ durch die T-MOKE-Daten gestützt, die besonders empfindlich auf magnetooptisch aktive Übergänge mit starkem out-of-plane-Anteil reagieren und ebenfalls ausgeprägte Strukturen bei E_2 und E_3 zeigen.

Anregungen mit stärkerem B -Charakter zeigen ausgeprägtere Strukturen für s -polarisiertes Licht, was auch in den Faraday-Spektren zu beobachten ist. Die stärksten magnetischen Effekte treten ebenfalls bei E_2 und E_3 auf, was für eine starke Hybridisierung von Co $3d_{z^2}$ - und C p_z -Anteilen an Zuständen mit überwiegendem A -Charakter spricht. Den Berechnungen in Ref. [108] zufolge könnte eine A/B -Aufspaltung von $E_1 - E_0 = 1,4\text{eV}$ im unteren Leitungsband und von $E_{3b} - E_2 = 0,8\text{eV}$ im höheren Leitungsband vorliegen, wobei gleichzeitig eine breite Mischung von A - und B -Charakter zu erwarten ist. Die hier vorgenommene Zuordnung bleibt daher tentativ.

Für Graphen auf Nickel wurde zuvor eine größere A/B -Aufspaltung von 2eV beobachtet [4]. Dies ist mit leicht unterschiedlichen Bindungsverhältnissen von Graphen auf fcc-Ni(111) gegenüber hcp-Co(0001) vereinbar. Die Positionierung der Kohlenstoffatome des Untergitters, etwa direkt über einem 3d-Atom oder über einer Hohlstelle, hängt von der Kristallstruktur des Substrats ab und beeinflusst damit die Bindungseigenschaften der Kohlenstoffatome auf den A - und B -Positionen sowie die resultierenden Spektren.

Die 3d-Zustände in Co und Ni unterscheiden sich in ihrer d -Besetzung und Austausch-aufspaltung. Daher kann sich auch die Hybridisierung der p -Orbitale des Kohlenstoffs mit Co $3d$ - bzw. Ni $3d$ -Orbitalen unterscheiden. Ebenso ist die Bindungsenergie der C $1s$ -Zustände verschieden und beträgt für Graphen auf Ni $E_b = 284,8\text{eV}$ [4] und für Graphen auf Co $E_b = 285,3\text{eV}$ [38].

Auch die Bandstruktur unterscheidet sich für Graphen auf Ni und Co (siehe Abschn. 2.4.2) und zeigt Verschiebungen in der Bandenergie [54]. Somit sind die hier für Graphen auf Co präsentierten experimentellen Ergebnisse mit denen von Weser *et al.* [4] für Graphen auf Ni vereinbar. STM-Spektroskopie und elektronische Bandstrukturechnungen von Eom *et al.* [81] unterstützen die hier gegebene Interpretation ebenfalls.

Unabhängig vom A/B -Charakter deuten die XMCD- und Faraday-Spektren darauf hin, dass sich die Hybridisierung von Kohlenstoff mit Co $3d$ -Orbitalen und die induzierte Magnetisierung nicht auf Zustände in unmittelbarer Nähe des Dirac-Punktes beschränken, sondern Beiträge über einen breiteren Bereich der Brillouin-Zone aufweisen. Ein ähnliches Ergebnis wurde für das besetzte Valenzband bereits mit Photoelektronenspektroskopie gefunden [54, 108, 113].

5.2.2 Kopplungsstärke

Zur weiteren Diskussion des Bindungsverhaltens von Graphen und Substrat werden der XNLD sowie Polarimetriemessungen der Drehung der Polarisationssebene φ an nichtmagnetisiertem Graphen auf Metallsubstraten herangezogen. Die Polarisationspektren von quasifreistehendem Graphen wie G/Cu sowie von stark gebundenem Graphen wie G/Co unterscheiden sich signifikant voneinander und auch von denen von HOPG. Zunächst erfolgt eine Abschätzung der polarisierenden Eigenschaften für eine simulierte einzelne Graphitlage auf Basis der HOPG-Parameter. Diese wird anschließend mit G/Co und G/Cu verglichen.

HOPG

Während die Polarisationspektren für Graphen scharfe Strukturen zeigen, die an der π^* -Resonanzenergie um 285 eV Spitzenwerte erreichen, weist HOPG breite Merkmale sogar unterhalb der π^* -Resonanz auf. Dies wird beim Vergleich der in Abb. 4.4(b) und Abb. 4.2(b) dargestellten Rotationen der Polarisationssebene für G/Cu und HOPG deutlich. Dieser Unterschied zwischen einschichtigem Graphen und HOPG, das unter einigen Vereinfachungen als mehrschichtiges Graphen betrachtet werden kann, lässt sich durch den Wettbewerb zwischen Reflexion und Absorption im Material erklären. Dabei sind zwei wesentliche Prozesse zu berücksichtigen:

Erstens führt unterhalb der Absorptionskante die vergrößerte Eindringtiefe des einfallenden Lichts zu einer erhöhten Anzahl von Graphitschichten, die in HOPG zur Wechselwirkung mit dem Licht beitragen können. Zweitens wird die spektrale Abhängigkeit der Doppelbrechung durch die optischen Konstanten bestimmt, die in Gl. 2.30 und Gl. 2.31 beschrieben sind und resonanzverstärkte Strukturen bei den π^* - und σ^* -Resonanzenergien zeigen.

Strukturen in Absorption werden im Wesentlichen durch den Imaginärteil β des komplexen Brechungsindex $\tilde{n}$ bestimmt und spiegeln resonante elektronische Übergänge vergleichsweise direkt wider. Im Gegensatz dazu werden in Reflexion gewonnene Spektren durch beide Anteile von $\tilde{n}$, also sowohl durch den dispersiven Realteil als auch durch den absorbierenden Imaginärteil, beeinflusst. Insbesondere kann der Nenner in Gl. 2.30 und Gl. 2.31 zusätzliche große Strukturen erzeugen, die von denen direkter elektronischer Übergänge abweichen, wenn $n \approx 1$ [10, 104, 114].

Der Einfluss der optischen Konstanten auf die Reflexionsspektren bei Energien unterhalb der π^* - und σ^* -Resonanzen wird offensichtlich, wenn die Spektren R_s und R_p in logarithmischer Skala dargestellt werden. Abb. 5.8(a) zeigt diesen Verlauf. Auffällig sind der starke Rückgang der Reflexion unterhalb der C 1s-Kante, die

Minima etwa 10 eV unterhalb der Resonanzenergien sowie die Verschiebung dieser Strukturen um etwa 6 eV zwischen p- und s-Geometrie.

Die spektrale Abhängigkeit der Reflexion ist wiederum das Ergebnis anisotropen optischen Konstanten $\tilde{n}_{\parallel} \approx n_p$ und $\tilde{n}_{\perp} \approx n_s$. Während s-polarisiertes Licht überwiegend die σ^* -Übergänge anregt, regt p-polarisiertes Licht bevorzugt π^* -Übergänge an, wobei die Anregungsschwelle der π^* -Übergänge zu niedrigeren Energien verschoben ist. Die Doppelbrechung führt zu dem großen XNLD-Asymmetrieparameter in Reflexion, der in Abb. 5.8(b) als R-XNLD dargestellt ist.

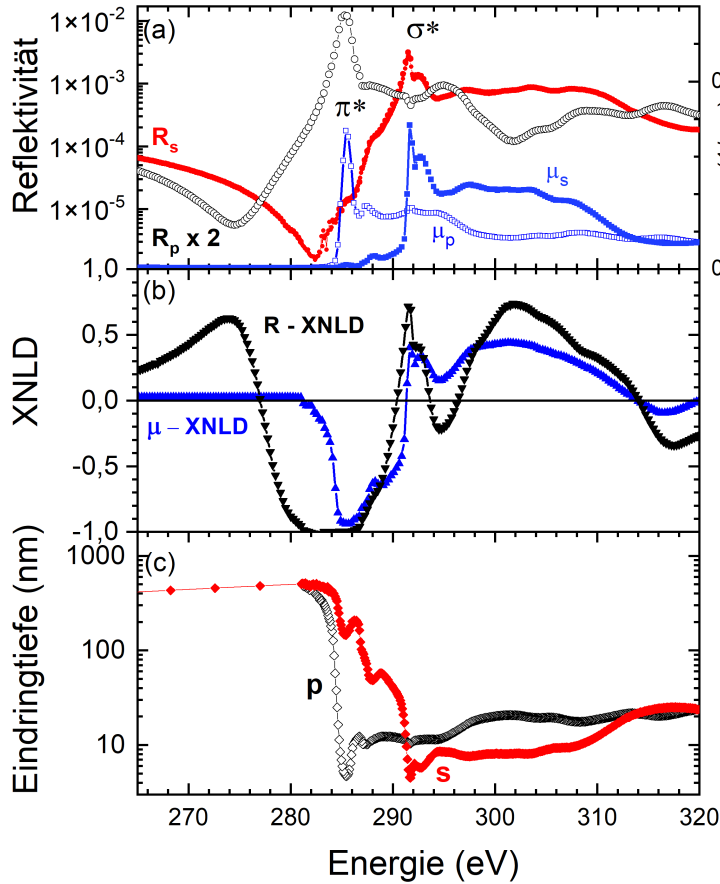


Abbildung 5.8: (a) Reflexionsspektren von HOPG in logarithmischer Darstellung sowie der Absorptionskoeffizient μ . (b) XNLD-Spektren von HOPG in Absorption und Reflexion. (c) Eindringtiefe des Lichts in HOPG.

Um den Einfluss von Absorptionsprozessen weiter zu untersuchen, wurden TEY-Spektren von HOPG für s-polarisiertes Licht bei Einfall entlang der Oberflächennor-

malen sowie für p-polarisiertes Licht bei einem Einfallswinkel von 20° relativ zur Probenoberfläche gemessen. Aus diesen Spektren wurden die linearen Absorptionskonstanten μ_s und μ_p nach dem üblichen Verfahren mithilfe von Gl. 5.5 berechnet. Die resultierenden Verläufe sind in Abb. 5.8(a) dargestellt [2]. Der Peak der σ^* -Übergänge bei 291,6 eV und der der π^* -Übergänge bei 285,4 eV sind deutlich zu erkennen. Bei Photonenenergien oberhalb der σ^* -Übergänge sind die experimentell erhaltenen Absorptionswerte etwa um den Faktor drei größer als die in der Henke-Tabelle für amorphen Kohlenstoff aufgeführten Werte [12].

Der entsprechende XNLD-Asymmetrieparameter, gemessen in Absorption, ist in Abb. 5.8(b) als μ -XNLD dargestellt. Im Gegensatz zur Reflexionsspektroskopie sind die XNLD-Asymmetrie-Werte unterhalb des π^* -Übergangs nahezu null. Erst an der π^* -Resonanzenergie nimmt der XNLD in Absorption zu und zeigt spektrale Merkmale, die dem Reflexions-XNLD-Spektrum ähnlich sind. Dies zeigt, dass sich unterhalb des Beginns starker Absorptionsprozesse die optische Antwort des Lichts nach der Wechselwirkung mit dem doppelbrechenden Material in Absorption von derjenigen in Reflexion unterscheidet.

Aus den Absorptionsdaten kann die Eindringtiefe des einfallenden Lichts in HOPG direkt bestimmt werden. Sie ist umgekehrt proportional zum Absorptionskoeffizienten μ . Für die hier verwendete Messgeometrie ergibt sich die zur Oberfläche senkrechte Eindringtiefe zu $\sin \theta / \mu$. Die resultierenden Werte sind in Abb. 5.8(c) dargestellt. Für Energien unterhalb der resonanten Anregung von π^* -Übergängen zeigt p-polarisiertes Licht eine große Eindringtiefe und interagiert daher mit einer großen Anzahl von Graphitschichten. Jede einzelne Graphitschicht des HOPG bewirkt eine kleine Drehung der Polarisationssebene und eine kleine Phasenverschiebung, also eine Umwandlung von linear zu zirkular polarisiertem Licht. Die Summe dieser Beiträge führt schließlich zu den großen beobachteten Polarisierungseffekten.

Diese kumulativen Beiträge sind identisch mit denjenigen, die für polarisierende Multilayer beobachtet wurden [26]. Die Effekte in jeder einzelnen Schicht sind zwar klein, da die Photonenergie unterhalb der Resonanzenergie liegt. Mit zunehmender Photonenergie verstärkt sich jedoch die Absorptionskonstante, und die Eindringtiefe sowie die Anzahl der Graphitschichten, die zur Drehung beitragen, nehmen ab. Andererseits nimmt die Drehung pro Schicht aufgrund resonanter Anregung in Richtung der Resonanzenergie der π^* -Übergänge zu und erreicht bei 285 eV ein Maximum. Folglich kann selbst bei einer stark reduzierten Anzahl wechselwirkender Schichten eine große Drehung von $139,5^\circ$ erreicht werden.

Im Gegensatz zu HOPG bietet Graphen nur eine einzige Schicht, um die Drehung der Polarisationssebene des Lichts zu erzeugen. Eine Verstärkung des Drehwinkels durch die kollektive Anregung zahlreicher Graphitschichten, die mit einer erhöhten Eindringtiefe des Lichts unterhalb der π^* -Übergänge verbunden ist, ist daher nicht

möglich. Dementsprechend werden für Graphen nur schmale Peaks genau an den π^* - und σ^* -Resonanzenergien beobachtet, während HOPG breite Strukturen zeigt.

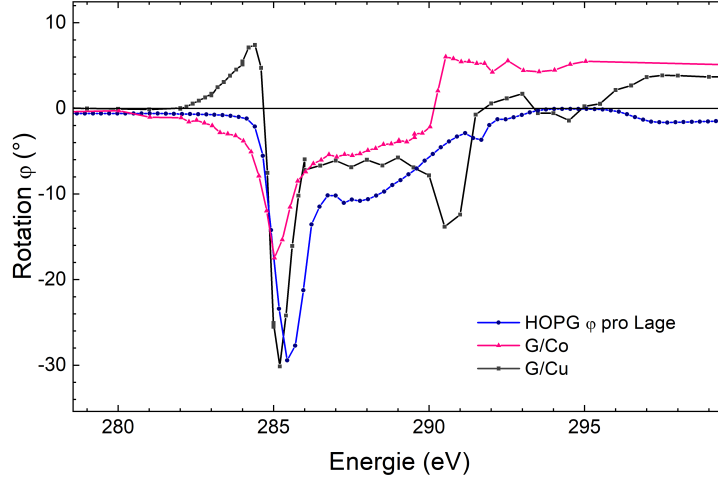


Abbildung 5.9: Rotation φ für G/Co, G/Cu und für eine simulierte einzelne Graphitlage auf Basis der HOPG-Parameter.

Für einen Vergleich der Stärke der Doppelbrechungseffekte in mehrschichtigem Graphit (HOPG), und in einschichtigem Graphen wurde der Drehwinkel in HOPG auf die Anzahl der beitragenden Graphitschichten normiert. Das Ergebnis ist in Abb. 5.9 dargestellt. Die Anzahl der Graphitschichten, die bei der π^* -Resonanz zur Drehung des reflektierten Lichts beitragen, wird durch folgende Überlegung abgeschätzt: Beim streifenden Einfall von 20° ist die Weglänge s des Lichts nach dem Durchdringen einer Graphitschicht der Dicke $t = 0,33 \text{ nm}$ durch $s = 2t / \sin 20^\circ$ gegeben. Die Intensität wird durch den Dämpfungsfaktor $\exp\{-s\mu\}$ reduziert, wobei der Absorptionskoeffizient $\mu = 0,08 \text{ nm}^{-1}$ aus den TEY-Messungen abgeleitet wurde. Die Intensität des reflektierten Lichts ergibt sich als Summe der einzelnen Strahlen, die an jeder Graphitschicht des HOPG reflektiert werden. Die oberen Schichten tragen Strahlen mit höheren Intensitäten, aber geringerer Drehung der Polarisations-ebene bei, während Strahlen, die von tieferen Schichten reflektiert werden, geringere Intensitäten, aber größere Drehwinkel beitragen. Der Polarisationsanalysator detektiert das gesamte Bündel aller Strahlen und misst den Mittelwert. Entsprechend wird die Zahl der beitragenden Schichten durch die Schicht bestimmt, bei der 50 % der einfallenden Intensität absorbiert worden sind. Mit den oben genannten Parametern ergibt sich eine Abschätzung von fünf bis sechs Schichten. Mit dem Gesamtdrehwinkel von 140° erhält man 29° an der π^* -Resonanz von HOPG. Abb. 5.9 zeigt, dass dies nahezu dem Drehwinkel von 30° entspricht, der für G/Cu erreicht wurde [14].

G/Co und G/Cu

Die spektrale Abhängigkeit des Drehwinkels φ von G/Co ähnelt derjenigen von G/Cu, erreicht an der π^* -Resonanz jedoch nur einen Spitzenwert von $17,5^\circ$. Dieser Wert beträgt nur 60 % des für G/Cu gefundenen Wertes und ebenfalls 60 % des pro Schicht abgeleiteten Drehwinkels für HOPG. Dieser reduzierte Wert stimmt mit der geringeren Änderung von S_2 für Graphen auf Co im Vergleich zu Cu überein, wie Abb. 4.4(a) zeigt.

Der Unterschied in den Drehwerten lässt sich durch die unterschiedlichen Bindungseigenschaften von Graphen an die metallischen Substrate Cu und Co erklären. Aufgrund der schwachen Wechselwirkung zwischen Kohlenstoff und Cu kann die Graphenschicht praktisch als quasifreistehendes Graphen auf dem Kupfersubstrat betrachtet werden, was durch einen großen Abstand im Bereich von $0,294\text{--}0,326\text{ nm}$ gestützt wird [3, 55]. Folglich sind die π^* -Orbitale oberhalb und unterhalb der Graphenschicht senkrecht zur Graphenebene ausgerichtet. Beide π^* -Orbitale oberhalb und unterhalb der Graphenschicht tragen somit zur Drehung der Polarisationssebene des Lichts bei, da beide einen Winkel von 45° zum einfallenden elektrischen Feldvektor aufweisen [14].

Im Gegensatz dazu wechselwirken die Kohlenstoffatome von Graphen auf Co stark mit den Co 3d-Orbitalen. Dies führt zu einer starken Hybridisierung und einem kürzeren Abstand von etwa $0,21\text{ nm}$ zwischen der Graphenschicht und der Co-Oberfläche [81]. Daraus folgt eine Änderung des orbitalen Charakters sowie eine nicht orthogonale Ausrichtung eines Teils der π^* -Orbitale zwischen Graphen und Co-Oberfläche. Folglich steht das einfallende elektrische Feld nicht mehr in einem Winkel von 45° zu den π^* -Orbitalen, was den Drehwinkel der Polarisationssebene reduziert.

Daher werden zwei verschiedene Arten der Hybridisierung zwischen den p_z -Zuständen des Kohlenstoffs und den Co 3d-Orbitalen angenommen, die sich aus den beiden unterschiedlichen Untergittern *A* und *B* des Graphens ergeben. Kohlenstoffatome auf Untergitter *A* befinden sich direkt über den Co-Atomen. Ihre Hybridisierung mit den Co 3d-Orbitalen müsste zu einer senkrechten Ausrichtung der π -Orbitale des Graphens führen. Die anderen 50 % der Kohlenstoffatome, die auf Untergitter *B* ohne Co-Atom darunter angeordnet sind, müssten aufgrund der Hybridisierung mit benachbarten Co 3d-Orbitalen geneigte π -Orbitale aufweisen.

Diese geneigten Orbitale sind entweder parallel oder senkrecht zum einfallenden elektrischen Feldvektor ausgerichtet, der durch $\alpha = 45^\circ$ festgelegt ist. In beiden Fällen tritt keine Drehung auf. Dies spricht dafür, dass nur etwa 50 % der π -Orbitale zur Drehung beitragen, während die anderen 50 % entweder nicht beitragen oder

zu geringeren Drehwerten führen. Ein Neigungswinkel der π^* -Orbitale von etwa 45° relativ zur orthogonalen Orientierung zur Graphenebene kann qualitativ abgeschätzt werden.

Diese Überlegungen erklären auch die Reduktion des Stokes-Parameters S_3 an der π^* -Resonanz für Graphen auf Co um einen Faktor zwei im Vergleich zu Graphen auf Cu. Dies resultiert aus der reduzierten Phasenverschiebung $\delta = \delta_s - \delta_p$ zwischen den elektrischen Feldkomponenten E_s und E_p des Lichts, die von der Orientierung zwischen den π^* -Orbitalen und dem elektrischen Feldvektor $\vec{E} = \vec{E}_s + \vec{E}_p$ abhängt. Für den Fall von Bindungen, die um 45° geneigt sind, sind das elektrische Feld und die Orbitale parallel beziehungsweise senkrecht zueinander ausgerichtet. In beiden Ausrichtungen kann keine Phasenverschiebung induziert werden.

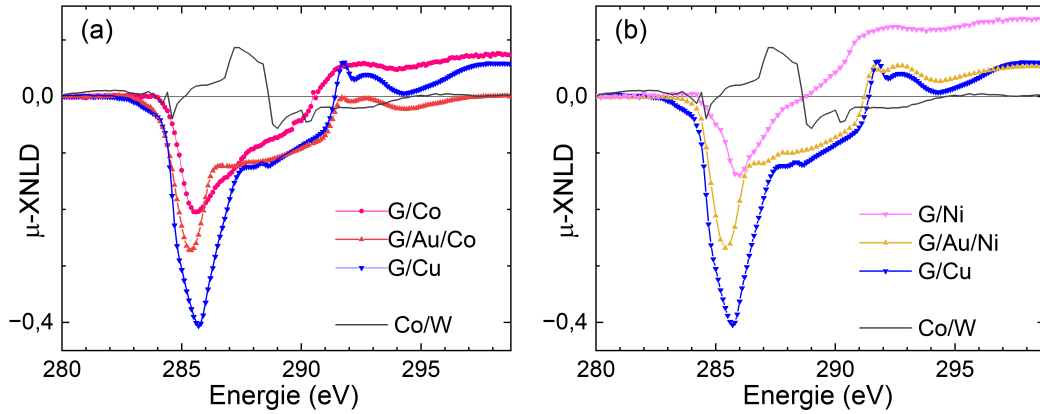


Abbildung 5.10: XNLD in Absorption für (a) G/Co, G/Au/Co und G/Cu sowie (b) G/Ni, G/Au/Ni und G/Cu. Zum Vergleich ist in beiden Spektren die Referenzprobe Co/W dargestellt.

Ein vergleichbares Verhältnis ergibt sich beim Vergleich der $\mu\text{-XNLD}$ -Amplituden an der π^* -Resonanz, wenn G/Cu (TEY aus gemeinsamer Messzeit [91]), mit G/Co verglichen wird, wie Abb. 5.10(a) zeigt. Da der verfügbare Energiebereich bis 300 eV keinen ausreichend ausgedehnten post-edge-Bereich umfasst, wird auf eine vollständige Normierung der Spektren verzichtet. Stattdessen erfolgt eine Vor-Kanten-Korrektur, sodass alle Spektren im pre-edge-Bereich einheitlich bei Null beginnen. Die Auswertung konzentriert sich im Folgenden auf den Bereich der π^* -Resonanz, in dem die Spektren vollständig erfasst sind und eine robuste Vergleichbarkeit gegeben ist. Für G/Co beträgt die $\mu\text{-XNLD}$ -Amplitude näherungsweise $-0,2$, für G/Cu etwa $-0,4$. Das Verhältnis der Amplituden beträgt damit $A_{\text{G/Co}}/A_{\text{G/Cu}} \approx 0,5$. G/Co erreicht somit etwa 50 % des $\mu\text{-XNLD}$ -Wertes von G/Cu.

Aus den Polarimetriemessungen ergibt sich, dass die Drehung von G/Co etwa 60 %

des Wertes von G/Cu erreicht. Beide Verhältnisse zeigen somit dieselbe Tendenz, sind jedoch nicht direkt quantitativ vergleichbar. Dies ist insofern plausibel, als der μ -XNLD und die Polarisationsdrehung nicht dieselbe physikalische Größe abbilden: Während der μ -XNLD vor allem absorptive Beiträge der anisotropen optischen Antwort erfasst, wird die Drehung stärker von dispersiven Anteilen beeinflusst. Insgesamt ergibt sich damit die schlüssige Interpretation, nach der die Anisotropie bei G/Cu stärker ausgeprägt ist als bei G/Co . Dies ist mit der geringeren Hybridisierung des Graphens auf Kupfer vereinbar.

Effekte der Interkalation von Gold

Werden zusätzlich die interkalierten Proben $G/Au/Co$ und $G/Au/Ni$ in den Vergleich des μ -XNLD einbezogen, ergibt sich für beide Systeme eine nahezu identische XNLD-Form mit einer Asymmetrie von etwa $-0,27$ im Bereich der π^* -Resonanz in Abb. 5.10(a) und (b). Dieser Wert liegt zwischen G/Co und G/Cu und stützt damit die Interpretation, dass die Graphenlage durch die Goldinterkalation weitgehend vom Substrat entkoppelt wird. Auffällig ist dabei vor allem, dass die spektrale Form des μ -XNLD für beide interkalierten Systeme praktisch übereinstimmt, obwohl ihnen unterschiedliche ferromagnetische Substrate zugrunde liegen. Das spricht dafür, dass die Unterschiede zwischen Co und Ni nach der Interkalation für die dichroitische Antwort stark an Bedeutung verlieren und wieder stärker die elektronische Struktur des Graphens selbst in den Vordergrund tritt.

Im π^* -Bereich zeigen sich klare Unterschiede zwischen den untersuchten Systemen. Die dichroitische Antwort ist für G/Cu am stärksten ausgeprägt, während sie für G/Co deutlich reduziert ist. Nach Au -Interkalation nimmt die Intensität der π^* -Resonanz wieder zu. Gleichzeitig wird die Struktur schärfer und deutlich graphenartiger. Das spricht für eine partielle Entkopplung des Graphens vom ferromagnetischen Substrat. Gerade diese Änderung der π^* -Intensität und Linienform ist unabhängig von einer absoluten Skalierung und daher für die vorliegende Diskussion besonders aussagekräftig.

Aufgrund der reduzierten Datenlage für $G/Au/Co$ wurde keine post-edge-Normierung vorgenommen. Daher sind keine quantitativen Aussagen über die unterschiedlichen Höhen der σ^* -Resonanz der Proben möglich. Die σ^* -Resonanz ist allerdings in allen Spektren erkennbar. Insbesondere das Wiederauftreten beziehungsweise die deutlichere Ausprägung der σ^* -Doppelstruktur nach Au -Interkalation stützt die Interpretation einer reduzierten Hybridisierung. Dasselbe Bild zeigt sich auch für G/Ni und $G/Au/Ni$ in Abb. 5.10(b).

Dieselbe Tendenz zeigt sich auch in den Polarimetriemessungen. Wie Abb. 5.11(a) für G/Au/Co und Abb. 5.11(b) für G/Au/Ni zeigen, erreichen die interkalierten Systeme im Bereich der π^* -Resonanz mit etwa 35° deutlich größere Rotationswerte als G/Co beziehungsweise G/Ni mit 17 beziehungsweise knapp 10° . Die dominanten Strukturen liegen in allen vier Spektren in einem ähnlichen Energiebereich. Das spricht dafür, dass die grundlegende spektrale Form weiterhin durch resonante Übergänge im Graphen bestimmt wird. Die Unterschiede zwischen den Proben zeigen sich vor allem in der Signalhöhe sowie in der Breite und Schärfe der Strukturen.

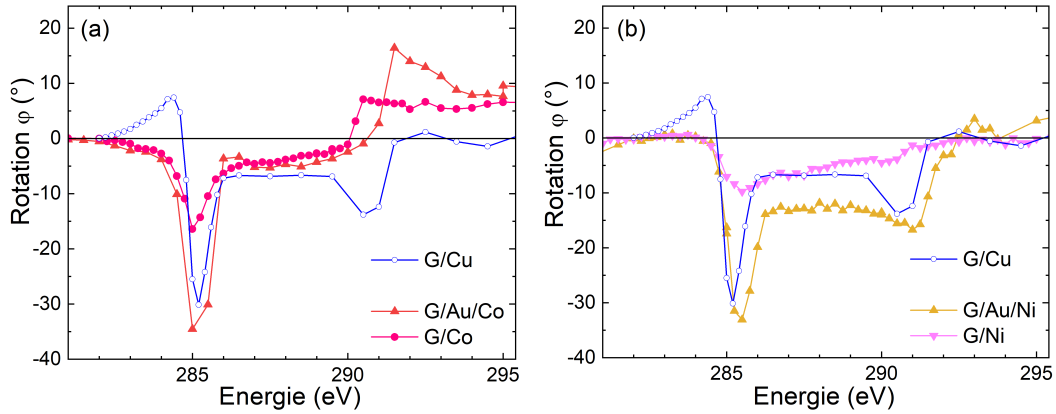


Abbildung 5.11: Rotation der Polarisationssebene für (a) G/Au/Co, G/Co und G/Cu sowie (b) G/Au/Ni, G/Ni und G/Cu.

Während die direkt auf Co beziehungsweise Ni gewachsenen Systeme breitere und stärker gedämpfte Verläufe zeigen, erscheinen die Rotationsstrukturen nach Au-Interkalation schärfer und deutlicher ausgeprägt. Besonders im Bereich der π^* -Resonanz nähern sie sich qualitativ der für G/Cu charakteristischen schmalen Linienform an. Da G/Cu hier als Referenz für ein schwach wechselwirkendes Graphensystem dient, spricht diese Annäherung für eine deutliche Reduktion der Hybridisierung und damit für eine partielle Entkopplung des Graphens vom ferromagnetischen Substrat. Zwischen den beiden interkalierten Systemen deutet sich zwar eine leichte energetische Verschiebung der π^* -nahen Struktur an. Aufgrund der geringeren Punktdichte, insbesondere bei G/Au/Co, lässt sich jedoch nicht sicher entscheiden, ob es sich dabei um einen physikalischen Effekt oder nur um eine Folge der begrenzten Energieabtastrung handelt.

Auffällig ist außerdem, dass G/Co bereits im nicht interkalierten Fall eine deutlich größere Rotation als G/Ni zeigt. Die absolute Signalhöhe hängt also nicht allein vom Grad der Hybridisierung ab, sondern auch vom jeweiligen Substrat. Dass die Au-Interkalation in beiden Systemen trotzdem zu derselben Entwicklung führt, nämlich zu schärferen und stärker graphenartigen Rotationsstrukturen, spricht für

einen vergleichbaren Entkopplungseffekt bei unterschiedlicher Ausgangslage.

Der Vergleich macht zugleich deutlich, dass die Größe der Rotation allein kein direktes Maß für die Kopplungsstärke ist. Während G/Cu sowohl die stärksten μ -XNLD-Werte als auch eine sehr ausgeprägte, scharfe Rotationsstruktur zeigt, erreichen die Au-interkalierten Systeme zwar ähnlich große Rotationswinkel, bleiben beim μ -XNLD jedoch darunter.

Das ist kein Widerspruch, sondern zeigt, dass beide Messgrößen unterschiedliche Aspekte der optischen Antwort erfassen. Während der μ -XNLD vor allem die absorptive Anisotropie der unbesetzten Graphenzustände widerspiegelt, wird die Rotation in Reflexion zusätzlich durch dispersive Beiträge sowie durch Reflexions-, Phasen- und Interferenzeffekte des gesamten Schichtsystems beeinflusst. Die Au-Interkalation stellt die graphentypische anisotrope elektronische Struktur damit weitgehend, aber nicht vollständig wieder her. Für Aussagen über den Grad der Entkopplung ist der μ -XNLD daher direkter interpretierbar als die Rotation allein.

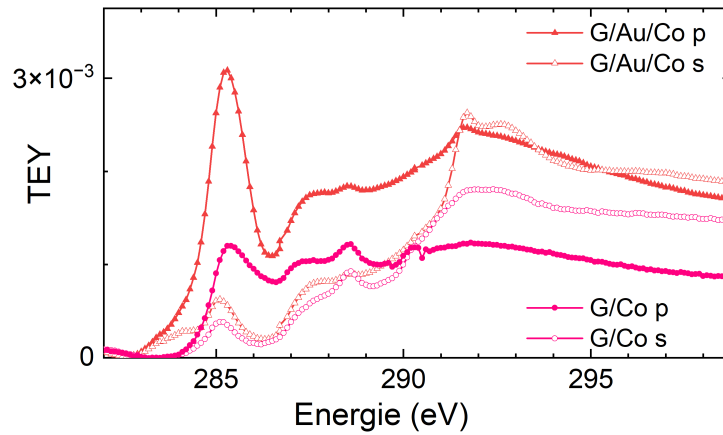


Abbildung 5.12: TEY-Spektren von G/Co und G/Au/Co für s- und p-polarisiertes Licht.

Zusätzlich lässt sich der Effekt der Goldinterkalation sehr gut an den TEY-Spektren zeigen, wie Abb. 5.12 verdeutlicht. Im Vergleich zu G/Co zeigt G/Au/Co sowohl im Bereich der π^* - als auch der σ^* -Resonanz deutlich schärfere und stärker ausgeprägte Strukturen. Besonders auffällig ist das Wiederauftreten einer klaren resonanten Doppelstruktur im Bereich der σ^* -Resonanz, während G/Co dort nur eine breite, bandartige Erhebung zeigt. Auch die π^* -Resonanz erscheint für G/Au/Co deutlich markanter als für G/Co. Dies bestätigt die bereits aus dem μ -XNLD und der Polarisationsdrehung gewonnene Interpretation, dass die Goldinterkalation die Hybridisierung des Graphens mit dem Kobaltsubstrat deutlich reduziert und graphentypische spektrale Merkmale wieder stärker hervortreten lässt.

5.3 Bestimmung optischer und magnetooptischer Konstanten im Resonanzbereich

Insgesamt sprechen μ -XNLD, TEY und Polarimetriemessungen dafür, dass Gold als Interkalationsschicht die elektronische Kopplung des Graphens an das ferromagnetische Substrat deutlich reduziert. Dies zeigt sich darin, dass sich die optische Antwort der interkalierten Systeme derjenigen von nur schwach gebundenem, quasi-freistehendem Graphen annähert.

5.3 Bestimmung optischer und magnetooptischer Konstanten im Resonanzbereich

In diesem Abschnitt folgt nun die Bestimmung optischer Konstanten aus den experimentellen Daten. Diese sind für das Verständnis der Wechselwirkung von Materialien mit Licht von zentraler Bedeutung und bilden zugleich die Grundlage für Simulationsrechnungen sowie für die quantitative Beschreibung resonanter optischer Effekte in komplexen Schichtsystemen. Gerade im weichen Röntgenbereich ist ihre genaue Kenntnis von besonderem Interesse, da resonante Anregungen die optische Antwort stark beeinflussen. Magnetooptische Konstanten erlauben es darüber hinaus, magnetische Beiträge des Kohlenstoffs von denen des ferromagnetischen Substrats zu trennen und resonante Reflexions-, Faraday- und Kerr-Experimente quantitativ zu modellieren.

Zunächst werden die optischen Konstanten von HOPG sowie des durch Gold-Interkalation weitgehend entkoppelten Systems G/Au/Ni mithilfe eines eigens entwickelten rekursiven Verfahrens bestimmt [15]. Anschließend werden die magnetooptischen Konstanten aus den Faraday- und XMCD-Messungen von G/Co abgeleitet [45].

5.3.1 Verfahren zur Bestimmung der optischen Konstanten

Der Bedarf an optischen Konstanten, die den resonanten Energiebereich der C 1s-Kante korrekt beschreiben, wird durch die Henke-Datenbank [12] nicht ausreichend gedeckt. Diese bezieht sich auf amorphen Kohlenstoff und stellt für hoch anisotrope graphitische Materialien wie HOPG oder Graphen im Bereich der Absorptionskanten keine hinreichende Grundlage dar.

Ist experimentell zunächst nur der absorbierende Beitrag direkt zugänglich, kann der dispersive Anteil mithilfe einer Kramers-Kronig-Transformation bestimmt werden, wie in Abschnitt 2.1.4 beschrieben. Für die vorliegende Arbeit ist dabei insbesondere die Bestimmung von β aus TEY-Daten relevant. Gerade im Bereich resonanter Anregungen an der C 1s-Kante ist der TEY jedoch durch Sättigungseffekte verzerrt,

sodass eine einfache lineare Proportionalität zwischen TEY-Signal und Absorptionskoeffizient μ nicht mehr vorausgesetzt werden kann.

Die Korrektur störender Beiträge höherer Ordnungen in den Reflexionsdaten wurde bereits in Abschnitt 3.3.3 vorgestellt [47]. Daher steht die Entwicklung eines Korrekturverfahrens für TEY-Spektren im Resonanzbereich der C 1s-Kante im Mittelpunkt. Der Ansatz berücksichtigt eine energieabhängige, materialspezifische Effizienz $M(h\nu)$, mit der Sättigungseffekte kompensiert und daraus realistische optische Konstanten bestimmt werden sollen. Die Bestimmung der optischen Konstanten beruht damit auf einem rekursiven Verfahren, in dem korrigierte TEY- und korrigierte Reflexionsdaten desselben Probensystems wechselseitig konsistent beschrieben werden.

Sättigungseffekte

Zur Bestimmung der Absorptionskonstanten aus TEY-Messungen wird häufig eine lineare Proportionalität zwischen dem TEY-Signal η und dem Absorptionskoeffizienten μ an Absorptionskanten angenommen. Im Bereich resonanter Anregungen gilt diese Näherung jedoch nicht mehr. Ursache ist die stark ansteigende Absorption, durch die sich die Photoneneindringtiefe $1/\mu$ deutlich verringert. Wie in Abb. 2.1 schematisch dargestellt, wird die Absorption damit zunehmend in den oberflächennahen Bereich verlagert, während nur Elektronen aus einer endlichen Tiefe L noch zur Oberfläche gelangen und zum TEY beitragen können. Ist die Eindringtiefe des Lichts nicht mehr groß gegenüber dieser Elektronenaustrittstiefe, ist insbesondere Bedingung (4) nicht mehr erfüllt [115]. Zusätzliche Änderungen von μ führen dann nicht mehr zu einer proportionalen Änderung von η , sodass Sättigungseffekte auftreten. Um TEY-Messungen dennoch für eine Bestimmung von μ nutzen zu können, muss daher ein allgemeiner Ausdruck für den Zusammenhang zwischen Absorptionskoeffizient μ und TEY-Signal verwendet werden.

Betrachtet man die Anzahl der Elektronen dN_z , die in einem makroskopisch dicken Probensystem innerhalb des Intervalls dz in der Tiefe z erzeugt werden, so ergibt sich für die Elektronenausbeute pro einfallendem Photon in dieser Tiefe $d\eta_z = dN_z/I_0$, und das Absorptionsgesetz kann geschrieben werden als [115, 116]

$$d\eta_z = \frac{\mu}{\sin \theta} e^{-\mu z / \sin \theta} dz, \quad (5.1)$$

wobei $x = z / \sin \theta$ die Weglänge des einfallenden Photons im Material und θ der Einfallswinkel relativ zur Probenoberfläche ist.

5.3 Bestimmung optischer und magnetooptischer Konstanten im Resonanzbereich

Die Austrittswahrscheinlichkeit der Sekundärelektronen nimmt mit wachsendem Abstand von der Probenoberfläche exponentiell ab. Entsprechend ergibt sich für die Anzahl der Sekundärelektronen pro absorbiertem einfallendem Photon, die entweichen und damit zum TEY beitragen,

$$d\eta_z = h\nu M \frac{\mu}{\sin \theta} e^{-\mu z / \sin \theta} e^{-z/L} (1 - R) dz. \quad (5.2)$$

Hierbei sind L die Elektronenaustrittstiefe und R die Probenreflektivität, welche von Graphitproben im weichen Röntgenbereich bei den hier verwendeten Einfallswinkeln näherungsweise vernachlässigt werden kann. $h\nu M$ steht für die Effizienz der Entstehung von Sekundärelektronen pro einfallendem Photon [2]. Integration über die Schichtdicke ergibt für eine endliche Probendicke d

$$\eta = \frac{1}{2} h\nu M \frac{\mu}{\sin \theta} L \frac{1}{1 + \mu L / \sin \theta} [1 - e^{-\mu d / \sin \theta} e^{-d/L}]. \quad (5.3)$$

Für Proben, deren Schichtdicke d sehr viel größer als die Elektronenaustrittstiefe L ist, vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$\eta = \frac{1}{2} h\nu M \frac{\mu}{\sin \theta} L \frac{1}{1 + \mu L / \sin \theta}. \quad (5.4)$$

Unter Annahme einer linearen Proportionalität zwischen μ und η [2] sowie energieunabhängigem M und L vereinfacht sich der Ausdruck weiter zu

$$\eta = \frac{1}{2} h\nu M \frac{\mu}{\sin \theta} L. \quad (5.5)$$

Die letzte Annahme, dass M energieunabhängig sei, trifft allerdings gerade an den Absorptionskanten, an denen sich der Absorptionskoeffizient μ innerhalb eines sehr kleinen Energieintervalls drastisch ändern kann, nicht mehr zu.

Korrekturverfahren für Absorptionsspektren

Es wird folgend ein rekursives Verfahren vorgestellt, das auch auf andere Materialien neben Graphen und Kohlenstoff übertragbar ist und die Bestimmung optischer Konstanten im Resonanzbereich ermöglicht. In diesem Verfahren werden die optischen Konstanten von HOPG und einem weitgehend entkoppelten Graphen/Ni-System bestimmt und zur Simulation von Reflexionsspektren genutzt [15]. Dazu werden

simultan Reflexions- und Absorptionsspektren der Probe aufgenommen. Mit dem TEY-Signal η wird dann aus Gl. 5.4 der Absorptionskoeffizient μ bestimmt:

$$\mu = \frac{\eta \sin \theta}{\left(\frac{1}{2}h\nu M - \eta\right) L}. \quad (5.6)$$

M wird hierbei als freier Parameter gewählt. Der so korrigierte Absorptionskoeffizient μ wird mit dem Programm KKCalc [20] in den absorbierenden Anteil β beziehungsweise den zugehörigen Streufaktor f_2 überführt. Nach einer Kramers-Kronig-Transformation folgt dann der dispersive Streufaktor f_1 . Die so erhaltenen Streufaktoren f_1 und f_2 werden anschließend mit IMD [19] in die optischen Konstanten n und k umgerechnet. Mit diesen werden auf Grundlage der Fresnelschen Gleichungen [28] Simulationen der Reflexionsspektren der Probe mit dem Programm IMD durchgeführt. Der Parameter M kann dann rekursiv so verändert werden, bis die Simulation und die experimentelle Messung der Probenreflektivität gute Übereinstimmungen liefern.

Die inverse Konversionseffizienz $\varepsilon = 1/M$ wird hier eingeführt, da sie als effektive mittlere Erzeugungsenergie sekundärer Elektronen interpretiert werden kann. Eine mögliche Energieabhängigkeit des Parameters ε in Gl. 5.4 wird durch folgenden Ansatz für eine Probe mit $d \gg L$ getestet:

$$\mu = \eta \frac{2\varepsilon \sin \theta}{Lh\nu} \quad (5.7)$$

$$\mu = \eta \frac{\sin \theta}{(h\nu/2\varepsilon - \eta)L} \quad (5.8)$$

Gl. 5.7 spiegelt hierbei eine lineare Abhängigkeit zwischen μ und η wider [2], wohingegen Gl. 5.8 durch den Einfluss von η im Nenner eine nichtlineare Komponente einbringt [115]. Ein kleiner ε -Wert ist hierbei gleichbedeutend mit einer verschwindenden Anzahl erzeugter Primärelektronen im Messsignal, ein großer Wert bedeutet entsprechend einen stärkeren Primärelektronenbeitrag. Für kleine ε nähert sich Gl. 5.8 an Gl. 5.7 und somit einem linearen Verhältnis von μ und η an, da $h\nu/2\varepsilon$ groß wird. Es werden jeweils ein energieunabhängiges, in erster Näherung konstantes ε und ein energieabhängiges $\varepsilon(h\nu)$ für das rekursive Verfahren getestet und anhand der Daten von HOPG vorgestellt.

Da die zugrunde liegenden TEY-Spektren bei festem Einfallswinkel und definierter Polarisierung aufgenommen wurden, sind die mit diesem Verfahren bestimmten optischen Konstanten bei anisotropen Systemen als effektive Größen der jeweiligen

5.3 Bestimmung optischer und magnetooptischer Konstanten im Resonanzbereich

Messgeometrie zu verstehen. Für s-polarisiertes Licht entspricht die gemessene Absorption näherungsweise dem in-plane-Anteil der anisotropen Materialantwort. Bei p-polarisiertem Licht und einem Einfallswinkel von 20° zur Oberfläche ergibt sich hingegen eine gemischte Sensitivität, die sich näherungsweise als $\mu_p \propto \sin^2 \theta \mu_{\parallel} + \cos^2 \theta \mu_{\perp}$ schreiben lässt. Für $\theta = 20^\circ$ dominiert damit der senkrechte Anteil mit etwa 88 %, während der in-plane-Anteil etwa 12 % beträgt. Die erhaltenen Konstanten stellen daher keine strikt geometrieunabhängigen Materialparameter dar.

5.3.2 Anwendung auf HOPG

HOPG eignet sich sehr gut, um vorhandene optische Konstanten zu testen, da es sich um ein gut definiertes Standardsystem handelt. Bei der Simulation von Reflexionsspektren von HOPG, die auf optischen Konstanten beruhen, die durch eine einfache Kramers-Kronig-Transformation einer Absorptionsmessung gewonnen werden, stellt sich bisher generell das Problem, dass vor allem die π^* -Resonanz nicht gut reproduziert werden kann, wie Abb. 5.13 zeigt.

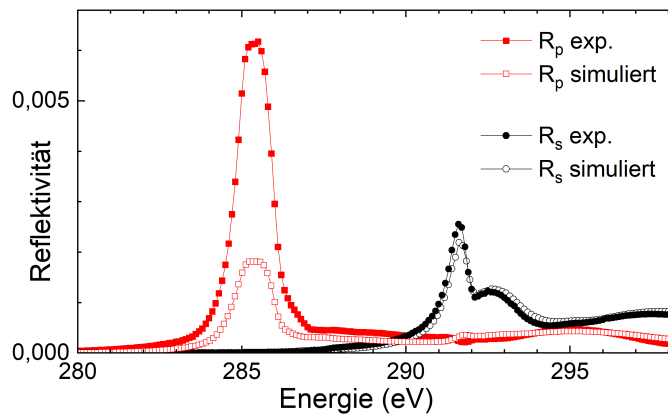


Abbildung 5.13: Experimentelle und simulierte Reflexionsspektren einer HOPG-Probe für p- und s-polarisiertes Licht, beruhend auf nicht korrigierten optischen Konstanten aus TEY-Messungen.

Die beiden resonanten Strukturen σ_1 und σ_2 werden in ihrer Intensität ebenfalls nicht korrekt reproduziert. Der Effekt ist hier allerdings geringer, da die Absorption an der σ^* -Kante nicht so stark ansteigt wie an der π^* -Kante. Dies deutet bereits auf Sättigungseffekte hin, die bei starker Absorption den Peakwert drastischer reduzieren als bei geringerer Absorption. Um die Sättigungseffekte zu kompensieren, werden die optischen Konstanten für HOPG nach dem oben beschriebenen rekursiven Verfahren bestimmt. Die Elektronenaustrittstiefe L beträgt für HOPG nach [116] 1,95 nm.

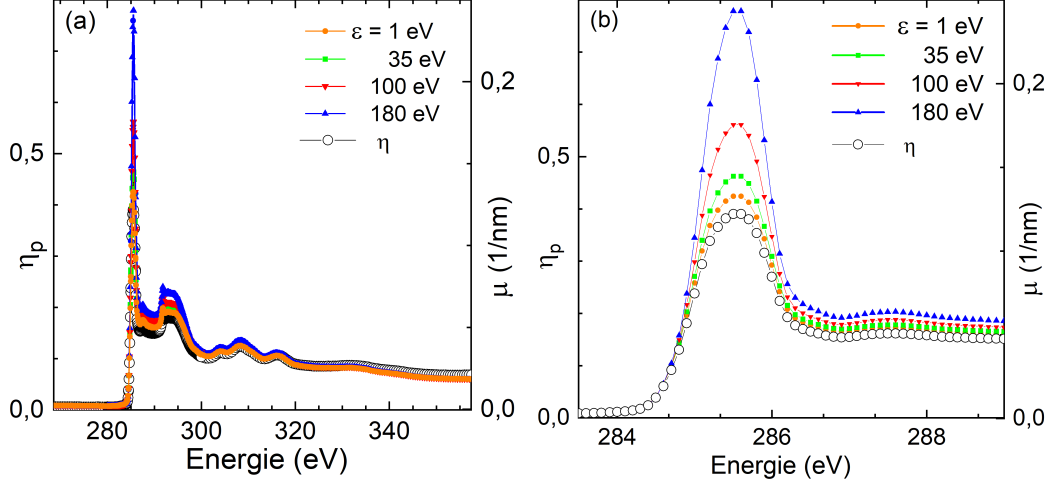
Konstante Konversionseffizienz M 

Abbildung 5.14: (a) Aus TEY η berechneter Absorptionskoeffizient μ für HOPG bei p-polarisiertem Einfall für verschiedene Werte der mittleren Erzeugungsenergie ϵ . (b) π^* -Resonanz vergrößert.

In erster Näherung wird für verschiedene konstante ϵ -Werte der Absorptionskoeffizient μ nach Gl. 5.8 aus dem experimentell bestimmten TEY-Spektrum η berechnet. Abb. 5.14(a) zeigt das TEY-Spektrum η (offene Kreise) sowie die aus dem TEY bestimmten und mit verschiedenen konstanten ϵ -Werten korrigierten Absorptionskoeffizienten μ (geschlossene Symbole) für p-Polarisation. In Abb. 5.14(b) ist deutlich zu erkennen, dass durch die Korrektur mit einem konstanten ϵ -Wert insbesondere die Intensität der π^* -Struktur im Absorptionsspektrum verstärkt wird. Die relative Verstärkung des π^* -Peaks steigt hierbei mit steigendem ϵ . Dies bedeutet, dass durch den steigenden Anteil von Primärelektronen mit steigendem ϵ die Resonanzstrukturen stärker verstärkt werden als Strukturen außerhalb davon, z. B. bei 260 oder 340 eV.

Schon ein konstantes ϵ liefert nach Gl. 5.7 und Gl. 5.8 einen Absorptionskoeffizienten μ , der von der Energie der einfallenden Photonen $h\nu$ abhängig ist, da bereits das TEY-Signal eine komplizierte Funktion der Photonenenergie ist, wie Abb. 5.15(a) zeigt.

Dieser Einfluss auf den Absorptionskoeffizienten ist für Gl. 5.7 vernachlässigbar, nicht jedoch für Gl. 5.8. Wie erwartet ist besonders an den Resonanzen die Absorption der Photonen sehr groß, und das TEY-Signal steigt dort stark an. Die Unterschiede zwischen Gl. 5.7 und Gl. 5.8 sowie die daraus resultierenden Auswirkungen auf die

5.3 Bestimmung optischer und magnetooptischer Konstanten im Resonanzbereich

Energieabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten lassen sich anschaulich anhand der Funktion

$$f(h\nu, \varepsilon) = \frac{1}{\frac{h\nu}{2\varepsilon} - \eta} \quad (5.9)$$

verstehen. Sie ersetzt in Gl. 5.8 den Term $h\nu/2\varepsilon$ aus Gl. 5.7 und kann daher als Korrekturfunktion aufgefasst werden.

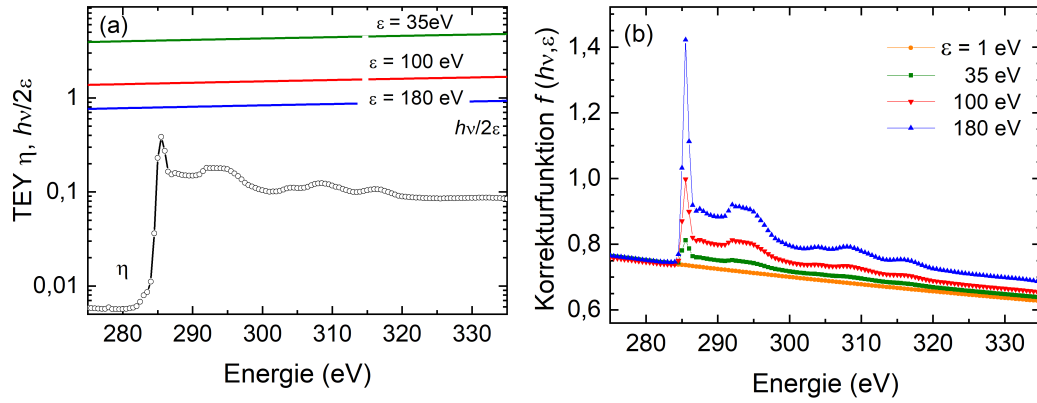


Abbildung 5.15: (a) Vergleich des gemessenen TEY-Spektrums η mit dem Term $h\nu/2\varepsilon$ für verschiedene Werte der mittleren Erzeugungsenergie ε . (b) Daraus resultierende Korrekturfunktionen f .

In Abb. 5.15(a) ist der Term $h\nu/(2\varepsilon)$ für verschiedene konstante Werte von ε zusammen mit dem gemessenen TEY-Signal η dargestellt. Mit wachsendem ε werden beide Beiträge größenordnungsmäßig vergleichbar, sodass η im Nenner von Gl. 5.8 nicht mehr vernachlässigt werden kann. Abb. 5.15(b) zeigt deutlich die verstärkende Wirkung der Korrekturfunktion an den Energien, an denen sich die Absorptionskanten befinden, hervorgerufen durch die Energieabhängigkeit von η sowie durch den Nenner in Gl. 5.9.

Um die passende Korrekturfunktion, genauer den passenden ε -Wert, zu ermitteln, werden aus dem Absorptionsspektrum sowie dem mittels Kramers-Kronig-Transformation erzeugten Realteil die entsprechenden Reflexionsspektren simuliert und mit den experimentellen Reflexionsspektren verglichen. In Abb. 5.16(a) sind für verschiedene ε -Werte simulierte Reflexionsspektren für p-polarisiertes Licht für HOPG zusammen mit dem experimentellen Spektrum dargestellt. Man erkennt deutlich, dass das Korrekturverfahren optische Konstanten erzeugt, welche die experimentellen Reflexionsspektren deutlich besser simulieren können als nicht korrigierte optischen Konstanten (vgl. Abb. 5.13). Dennoch ist zu beobachten, dass mit einem

konstanten ε -Wert nicht das komplette Reflexionsspektrum für alle Photonenenergien korrekt simuliert werden kann, an den relevanten Peakwerten jedoch gute Übereinstimmungen erzielt werden. Der π^* -Resonanzpeak ist aufgrund der Sättigungseffekte des TEY im resonanten Energiebereich nicht stark genug ausgeprägt. Eine Verbesserung tritt ein, wenn anstelle von Gl. 5.7 die Energieabhängigkeit der Absorption durch die einfache Skalierung mit der Photonenenergie $h\nu$ gemäß Gl. 5.8 erfolgt und dabei mit einem konstanten ε -Wert gearbeitet wird (blaue Kurve). Eine weitere Verbesserung in der Anpassung der Höhe der π^* -Resonanz kann nur durch die Berücksichtigung einer Energieabhängigkeit von $\varepsilon(h\nu)$ erreicht werden, wie im nächsten Abschnitt beschrieben wird.

Energieabhängige Konversionseffizienz M

Da die Absorptionstiefe der Photonen energieabhängig ist, folgt auch für die Erzeugung von Sekundärelektronen über inelastische Streuprozesse eine Abhängigkeit von der Photonenenergie und der Eindringtiefe in die Probe, wie Abb. 2.1 zeigt [2]. Ist die Eindringtiefe des Lichts $1/\mu$ groß, liegt ein kleiner Absorptionskoeffizient vor. Damit steigt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Primärelektron tief im Volumen der Probe erzeugt wird und seinerseits durch Streuung Sekundärelektronen erzeugen kann. Entsprechend sinkt die Wahrscheinlichkeit der Erzeugung vieler Sekundärelektronen bei geringer Eindringtiefe beziehungsweise großem Absorptionskoeffizienten. In diesem Fall kann die Anzahl der Primärelektronen gegenüber der der Sekundärelektronen nicht mehr vernachlässigt werden, womit die zur Bestimmung der Absorption aus TEY-Spektren notwendige Bedingung (1) aus Abschnitt 2.1.3 hinfällig wird.

Auch Bedingung (4) ist bei großem Absorptionskoeffizienten nicht mehr erfüllt, was der Forderung $\mu L / \sin \theta \ll 1$ beziehungsweise $1/\mu \gg L$ entspricht. Zur Abschätzung wird $1/\mu$ nach Gl. 5.8 für 285 eV und 310 eV bei $\theta = 20,4^\circ$ bestimmt. Für p-polarisiertes Licht ergeben sich 8,6 nm bei 285 eV und 63,7 nm bei 310 eV, entsprechend 3 nm beziehungsweise 24 nm senkrecht zur Probenoberfläche. Mit $L = 1,95$ nm folgt $\mu L / \sin \theta \approx 0,66$ bei 285 eV und $\approx 0,08$ bei 310 eV. Für s-polarisiertes Licht ergibt sich an der σ^* -Resonanz $\mu L / \sin \theta = 0,16$. Die Sättigungseffekte sind damit an der π^* -Resonanz stärker als an der σ^* -Kante.

Da die Bedingungen (1) und (4) nicht erfüllt sind, ist es sinnvoller, Gl. 5.8 anstelle von Gl. 5.7 zu verwenden. Die Konversionseffizienz M hängt also von der Weglänge der Photonen in der Probe ab und ist damit energieabhängig. Da M mit steigendem μ sinkt ($M \propto 1/\mu$ und $M = 1/\varepsilon$), ist es sinnvoll, für ε eine ähnliche Energieabhängigkeit zu wählen wie für η :

5.3 Bestimmung optischer und magnetooptischer Konstanten im Resonanzbereich

$$\varepsilon = a + b\eta. \quad (5.10)$$

a und b sind anzupassende Parameter, die ebenso wie ε in eV angegeben werden. Für $a = 0$ folgt näherungsweise eine direkte Proportionalität $M \cong 1/\mu$, was zu einer starken Energieabhängigkeit von ε führt. Wird a erhöht, sinkt diese Energieabhängigkeit und wird schließlich unbedeutend, solange ε konstant gehalten wird. Berücksichtigt man diese Überlegungen und testet die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment, zeigt sich, dass die beste Reproduktion der Messung für einen von der Photonenenergie abhängigen Parameter ε erzielt wird, der die Form aus Gl. 5.10 erfüllt. Dies ist in Abb. 5.16 und Abb. 5.17 jeweils durch die rote Linie dargestellt.

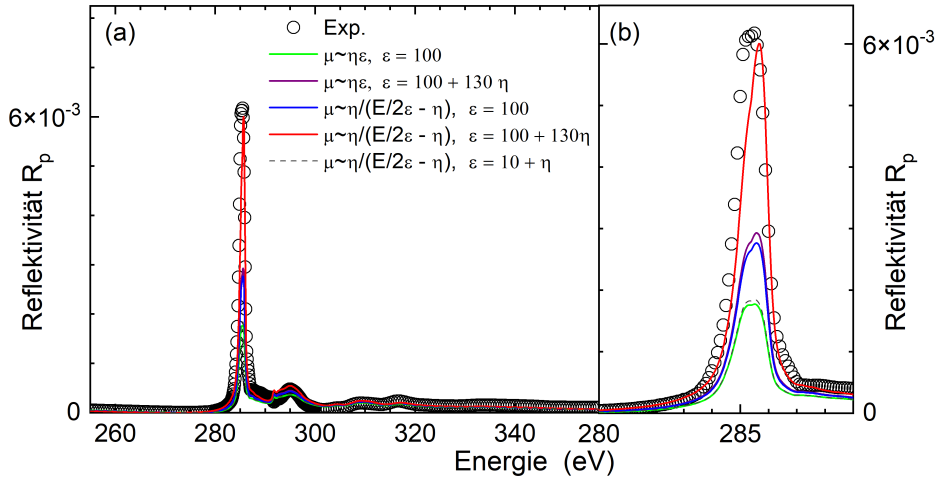


Abbildung 5.16: (a) Gemessene und simulierte Reflektivität von HOPG für p-polarisiertes Licht R_p . (b) π^* -Resonanz vergrößert. Die gezeigten Simulationen beruhen auf optischen Konstanten, die aus unterschiedlich korrigierten TEY-Daten bestimmt wurden.

Die beste Übereinstimmung für p-polarisiertes Licht wurde für $a = 100$ eV und $b = 130$ eV erreicht, wie Abb. 5.16 zeigt. Die Intensitätsverhältnisse zwischen π^* -Resonanz und höheren Energiewerten können gut reproduziert werden. Lediglich in der niederenergetischen Schulter des Resonanzpeaks sind Unterschiede erkennbar. Dies mag auf die nur näherungsweise erfasste Form der Energieabhängigkeit von ε zurückzuführen sein. Ein zusätzlicher Unterschied ist bei 288 eV zu erkennen. In diesem Energiebereich finden sich Beiträge von Adsorbaten an der HOPG-Oberfläche [92, 93, 111]. Da die Korrektur auf Absorptionsdaten beruht und im zweiten Schritt an die Reflexionsdaten angepasst wird, können Unterschiede an der Oberfläche zutage treten, da die Reflexionsspektroskopie sensitiver auf Oberflächenrauigkeit und die damit verbundenen Interferenzeffekte reagiert.

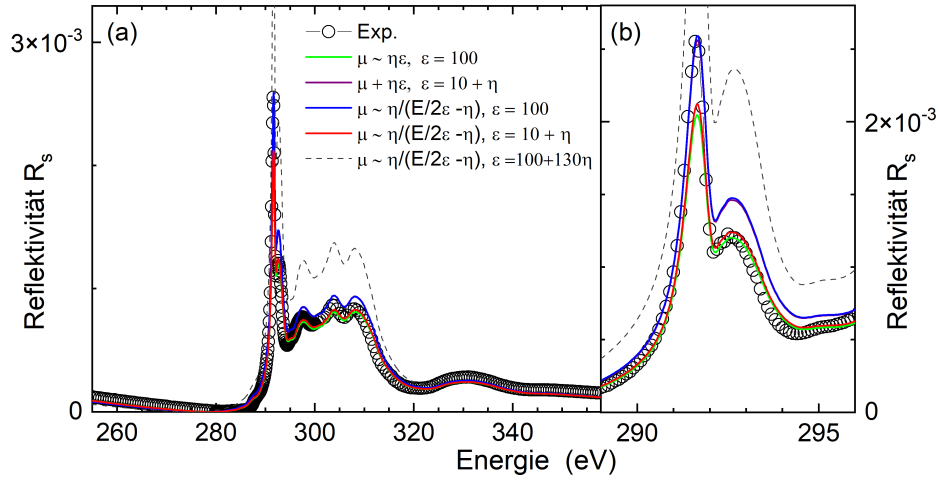


Abbildung 5.17: (a) Gemessene und simulierte Reflektivität von HOPG für s-polarisiertes Licht R_s . (b) σ^* -Resonanz vergrößert. Die gezeigten Simulationen beruhen auf optischen Konstanten, die aus unterschiedlich korrigierten TEY-Daten bestimmt wurden.

Für s-polarisiertes Licht ergibt sich mit den Werten $a = 10$ eV und $b = 1$ eV ein deutlich schwächerer Effekt der Energieabhängigkeit von ϵ . Dies liegt darin begründet, dass Licht mit s-Polarisation etwa 12 nm tief in die Probe eindringen kann, was einem um etwa den Faktor vier größeren Wert entspricht als für p-polarisiertes Licht. Für die Primärelektronen besteht damit eine deutlich größere Wahrscheinlichkeit, durch Streuprozesse Sekundärelektronen zu erzeugen. Dadurch kann Bedingung (4) besser erfüllt werden, und eine Korrektur mit einem energieabhängigen Parameter ϵ ist weniger erforderlich.

Semiklassisch lässt sich dies damit motivieren, dass die Winkelverteilung und die effektive Streuhistorie der angeregten Elektronen von der Polarisation des Lichts und der Geometrie des Anregungsprozesses beeinflusst werden. Dadurch kann auch die effektive Konversionseffizienz ϵ für s- und p-polarisierte Anregung unterschiedlich ausfallen.

Alternativ wurde die Korrektur auch nach Gl. 5.7 mit einem von der Photonenenergie abhängigen Parameter $\epsilon(h\nu)$ getestet. Wie Abb. 5.16 und Abb. 5.17 zeigen, jeweils in der violetten Linie, ist die Reproduktion der Reflexionsspektren mit derjenigen vergleichbar, die sich bei Verwendung von Gl. 5.8 mit konstantem ϵ ergibt.

Damit zeigt sich, dass für die Reproduktion von Reflexionsspektren aus Absorptionsdaten eine energieabhängige Konversionseffizienz $M(h\nu)$, beziehungsweise ein energieabhängiger Parameter $\epsilon(h\nu) = 1/M(h\nu)$, erforderlich ist. Die mit dem rekursiven Verfahren bestimmten optischen Konstanten von HOPG für s- und p-polarisiertes

5.3 Bestimmung optischer und magnetooptischer Konstanten im Resonanzbereich

Licht sind in Abb. 5.18 dargestellt. Die Unsicherheit von n und k wird auf weniger als etwa 8 % geschätzt. Diese Abschätzung beruht auf den Variationen, die sich bei der entsprechenden Auswertung weiterer HOPG-Proben ergeben [15]. Die korrigierten Konstanten zeigen im Resonanzbereich eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten als die unkorrigierten Werte und die tabellierten Referenzdaten nach Henke für amorphen Kohlenstoff.

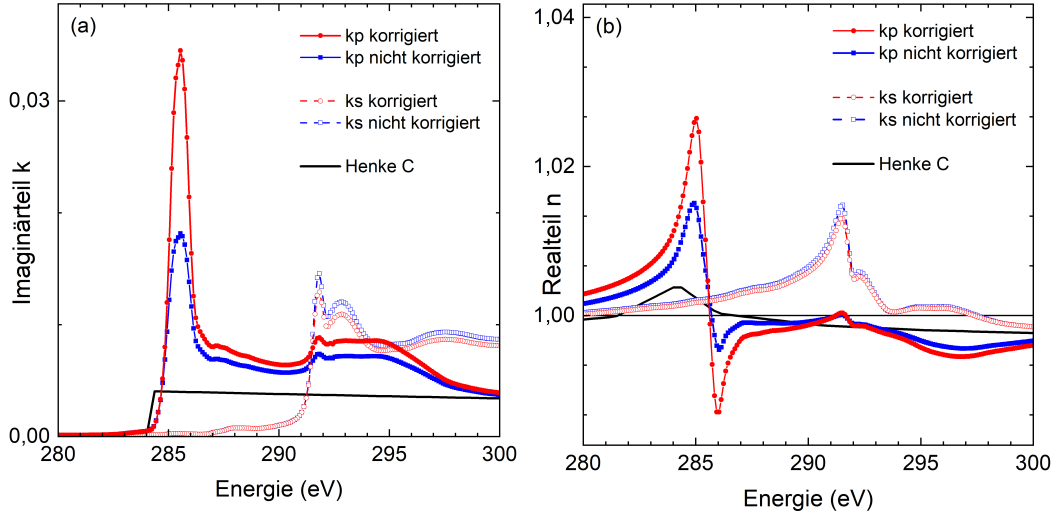


Abbildung 5.18: Komplexer Brechungsindex $\tilde{n} = n + ik$ von HOPG für s- und p-polarisiertes Licht: (a) Imaginärteil k , (b) Realteil n . Zum Vergleich sind die ohne Korrektur aus dem TEY erhaltenen Verläufe sowie Referenzdaten für Kohlenstoff nach Henke [12] dargestellt.

Besondere Aufmerksamkeit erfordern die im Fit verwendeten Rauigkeiten. Im Simulationsprogramm IMD können diese nicht unmittelbar als experimentell messbare RMS-Rauigkeiten interpretiert werden, sondern treten im Nevot–Croce-Formalismus als effektive Dämpfungsparameter auf [19]. Damit werden neben topographischer Rauigkeit auch Interdiffusion, Dichtegradienten oder dünne, nicht explizit modellierte Grenzschichten mit erfasst. Die resultierenden Rauigkeitswerte sind daher primär als effektive Fitparameter zu verstehen, deren Plausibilität sich vor allem über die Stabilität des Fits und das Ausbleiben systematischer Residuen beurteilen lässt.

In IMD wird der Einfluss der Rauigkeit durch einen Dämpfungsfaktor des spekularen Reflexes beschrieben, der die berechnete Reflektivität näherungsweise um $\exp(-q^2\sigma^2)$ reduziert [19], wobei q den Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche und σ den effektiven Rauigkeitsparameter bezeichnet. Der Rauigkeitseinfluss wirkt damit primär als nahezu energieunabhängige Skalierung der absoluten Reflektivität und schwächt insbesondere Interferenzkontraste, ohne die stark energieabhängige

Linienform im Resonanzbereich zu erzeugen oder zu kompensieren. Dies stimmt mit den Simulationen des Korrekturverfahrens für HOPG überein, in denen für σ ein Bereich von 0 bis 12 nm getestet wurde. Dabei zeigte sich, dass die schwache Energieabhängigkeit der rauigkeitsbedingten Dämpfung eine ungeeignete Wahl von $\varepsilon(h\nu)$ nicht kompensieren kann. Die resonanzspezifische Korrektur des TEY und die Anpassung der Rauigkeit sind somit nicht gegeneinander austauschbar. Für die hier untersuchte HOPG-Probe ergab sich eine mittlere effektive Rauigkeit von $\sigma = 0,7$ nm, da dieser Wert die beste Übereinstimmung für p- und s-Polarisation gleichzeitig liefert und zudem mit Literaturwerten für gespaltene HOPG-Proben vereinbar ist [15].

Für die Anwendung der Korrekturprozedur ist daher zu beachten, dass σ zwar die absolute Höhe von R_s und R_p beeinflusst, jedoch keine resonanzspezifischen Abweichungen korrigiert, die aus Sättigungseffekten in den TEY-Spektren resultieren. Da die Oberflächenrauigkeit eine Probeneigenschaft ist, muss sie für s- und p-Polarisation identisch gewählt werden und koppelt die Anpassung beider Polarisationen über einen gemeinsamen Parameter.

5.3.3 Anwendung auf G/Au/Ni

Die erfolgreich an HOPG etablierte Korrekturmethode wird nun auf Graphen angewendet und weiter verfeinert. Für Graphenschichten endlicher Dicke kann die für dicke Proben gültige Gl. 5.4 nicht verwendet werden, da mehrere der dafür erforderlichen Voraussetzungen nicht erfüllt sind. Insbesondere ist die Schichtdicke d weder groß gegenüber der Elektronenaustrittstiefe L noch gegenüber der Photoneindringtiefe $1/\mu$, sodass endliche Schichtdickeneffekte und der Beitrag von Primärelektronen nicht vernachlässigt werden können, wie Abb. 2.1 zeigt. Daher muss zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten die Dünnschichtform von Gl. 5.3 verwendet werden, in der sowohl die endliche Schichtdicke als auch die endliche Austrittstiefe explizit berücksichtigt sind.

Für die Berechnung des Absorptionskoeffizienten von Graphenschichten muss Gl. 5.3 gelöst werden. Die Exponentialterme lassen sich durch eine Taylorentwicklung mathematisch leichter handhabbar machen. Ein Abbruch der Entwicklung nach dem zweiten nichtverschwindenden Term führt nur zu einer geringen Abweichung. Mit den Abkürzungen

$$A = \frac{MLh\nu}{2\sin\theta}, \quad B = \frac{L}{\sin\theta}, \quad C = 1 - e^{-d/L}, \quad D = e^{-d/L} \frac{d}{\sin\theta}$$

ergibt sich für den Absorptionskoeffizienten

$$\mu = \frac{-AC + \eta B + \sqrt{(AC - \eta B)^2 + 4AD\eta}}{2AD}. \quad (5.11)$$

5.3 Bestimmung optischer und magnetooptischer Konstanten im Resonanzbereich

Mangels eines direkt bestimmten Wertes für die Elektronenaustrittstiefe L des vorliegenden Graphen/Adsorbat-Systems wird näherungsweise $L = 1,95 \text{ nm}$ aus der Literatur für HOPG verwendet. Diese Wahl erscheint plausibel, da L in der verwendeten TEY-Beschreibung einen von der Schichtdicke d unabhängigen Parameter der Elektronenaustrittswahrscheinlichkeit darstellt und in der Dünnschichtform von Gl. 5.3 getrennt von d eingeht. Eine Variation der Elektronenaustrittstiefe L zeigt, dass der daraus rekonstruierte Absorptionskoeffizient μ nur moderat von der genauen Wahl dieses Parameters abhängt. Der Einfluss auf die final bestimmten optischen Konstanten ist entsprechend noch geringer.

Das Verfahren ist relativ aufwendig und wird daher nur für G/Au/Ni besprochen. Tendenziell sollten sich die Überlegungen auch auf G/Co, G/Ni und G/Au/Co übertragen lassen. Zudem müssen dieselben strukturellen Parameter beide Polarisierungen kohärent beschreiben.

Graphen/Au/Ni

Für Graphen auf Nickel mit interkalierter Goldschicht lassen sich aus TEY-Messungen optische Konstanten eines gegenüber dem ferromagnetischen Substrat weitgehend entkoppelten Graphens bestimmen.

Die Schichtdicke der für die Korrektur verwendeten effektiven Kohlenstoffschicht beträgt $0,85 \text{ nm}$. Dieser Wert setzt sich aus einer Graphenschichtdicke von $0,34 \text{ nm}$ und einer zusätzlich berücksichtigten, etwa $0,50 \text{ nm}$ dicken Adsorbatschicht zusammen. Bei solch geringen Schichtdicken lässt sich das Kohlenstoffsignal der Adsorbatschicht nicht vom Signal des Graphens trennen. Das gemessene TEY-Spektrum stellt daher eine Überlagerung der Beiträge des Graphens und der kohlenstoffhaltigen Adsorbate dar. Für luftexponierte graphitische Oberflächen sind Adsorbatschichten in der Größenordnung von etwa $0,5 \text{ nm}$ typisch [117]. Da die Adsorbatschicht im Modell näherungsweise als kohlenstoffhaltige Kontaminationsschicht beschrieben wird, wurde für sie eine effektive Dichte von $\rho = 2,0 \text{ g/cm}^3$ angesetzt [118]. Zusammen mit $\rho = 2,25 \text{ g/cm}^3$ für Graphen ergibt sich daraus für die effektive Kohlenstoffschicht eine mittlere Dichte von $\rho_{\text{eff}} \approx 2,10 \text{ g/cm}^3$. Sämtliche freien Fitparameter, insbesondere die Schichtdicken und Rauigkeiten der einzelnen Lagen, sind für s- und p-polarisiertes Licht identisch gewählt.

Mit $d = 0,85 \text{ nm}$, $L = 1,95 \text{ nm}$, $h\nu = 285 \text{ eV}$, $\eta = 0,1$, $\varepsilon = 150 \text{ eV}$ und $\theta = 19,8^\circ$ ergibt sich aus Gl. 5.11 näherungsweise ein Absorptionskoeffizient von $\mu \approx 0,055 \text{ nm}^{-1}$. Daraus folgt eine Photoneneindringtiefe von $1/\mu \approx 18,1 \text{ nm}$ entlang des Strahlwegs beziehungsweise $\sin \theta / \mu \approx 6,14 \text{ nm}$ senkrecht zur Probenoberfläche. Die komplette Probe wird also selbst an der π^* -Resonanz noch durchstrahlt. Mit

$\mu L / \sin \theta \approx 0,32$ ist der entsprechende Term ebenfalls, wie bei HOPG, nicht zu vernachlässigen. Das TEY-Signal wurde, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, zuvor normiert.

Aus diesem Signal wird der energieabhängige Absorptionskoeffizient μ nach dem eingangs erwähnten Verfahren berechnet. Der korrigierte Absorptionskoeffizient ist zusammen mit dem normierten TEY-Signal η zum Vergleich in Abb. 5.19 dargestellt. Analog zum Vorgehen bei HOPG zeigt sich auch hier, dass durch die Korrektur die resonanten Strukturen im Kontrast zu den nichtresonanten Bereichen verstärkt werden. Für p-polarisiertes Licht werden mit $a = 150$ eV und $b = 10$ eV die besten Ergebnisse erzielt. Für s-polarisiertes Licht ergeben sich $a = 10$ eV und $b = 10$ eV.

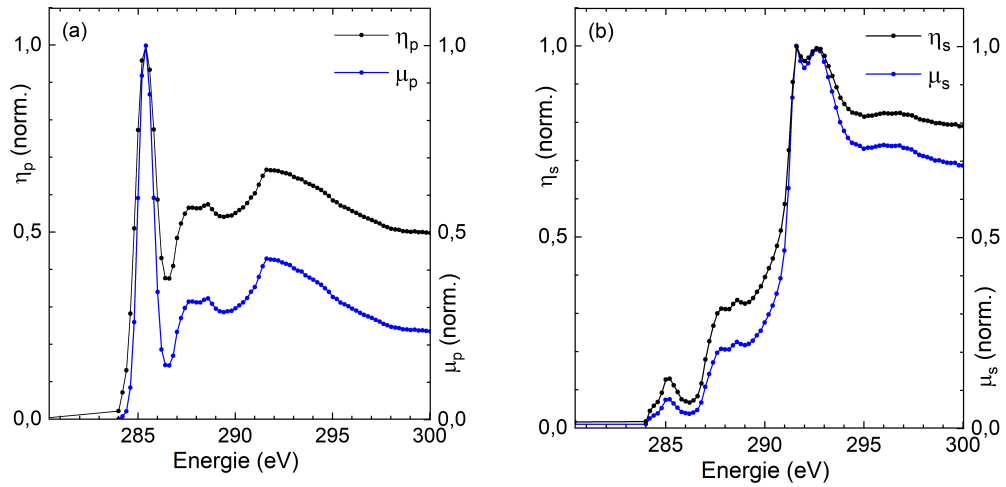


Abbildung 5.19: Normierter TEY η und Absorptionskoeffizient μ für (a) p-polarisiertes und (b) s-polarisiertes Licht für G/Au/Ni.

Die in Abb. 5.20(a) und (b) gezeigten Simulationen von R_p und R_s für G/Au/Ni beschreiben die Messdaten gut. Insbesondere lassen sich die π^* -Resonanz, die absolute Reflektivität sowie der außerresonante Verlauf stimmig reproduzieren. Die σ^* -Resonanz bleibt dagegen aufgrund der insgesamt sehr geringen reflektierten Intensität und damit des ungünstigen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses eine besondere Herausforderung.

Die aus dem rekursiven Verfahren resultierenden Parameter der Einzellagen, also Dicken, optische Konstanten und effektive Grenzflächenparameter der einzelnen Schichten, liegen insgesamt in einem physikalisch sinnvollen Bereich.

Für Graphen/Ni(111) wird in der Literatur die Au-Interkalation als selbstlimitierender Prozess beschrieben, der zu einem kontinuierlich verteilten Au-Interlayer

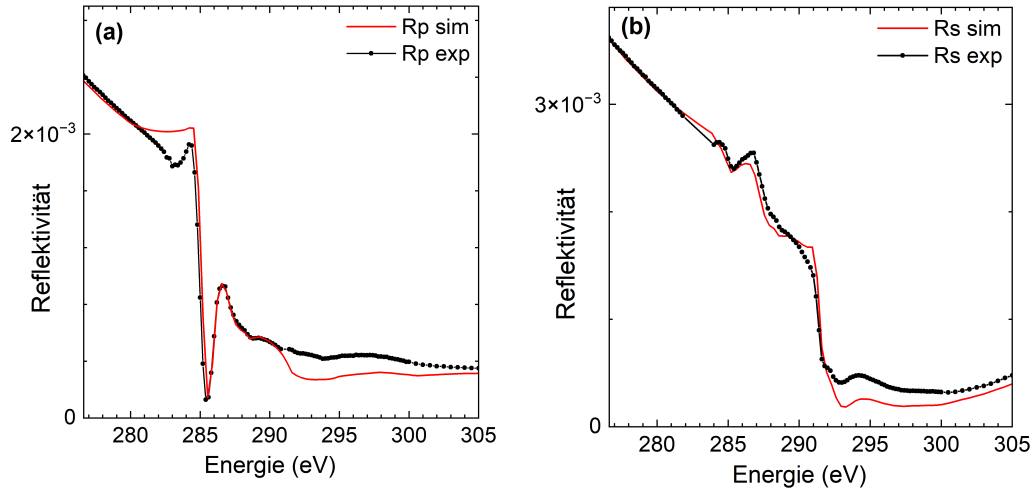


Abbildung 5.20: Vergleich der experimentellen Reflektivitäten für (a) p-polarisiertes und (b) s-polarisiertes Licht mit den simulierten Reflektivitäten für G/Au/Ni.

mit maximaler Monolagendicke führt [6]. Gleichzeitig zeigen mikroskopische Untersuchungen an weniger idealen Ni-Oberflächen, dass die Interkalation lokal von der Oberflächenmorphologie abhängen kann und nicht notwendigerweise einer ideal geschlossenen, atomar scharfen Zwischenschicht entspricht [119]. Die hier erhaltenen Werte für die Au-Zwischenschicht mit einer effektiven Schichtdicke von unter 4 Å bei einer Rauigkeit von etwa 3 Å sind mit diesem Bild vereinbar.

Da für die vorliegende Probe keine direkte experimentelle Bestimmung der Ni-Schichtdicke vorliegt, wird eine nominelle Dicke von etwa 10 nm angenommen, die sich aus den verwendeten Präparationsbedingungen ergibt. Unter Berücksichtigung einer geschätzten Unsicherheit von ungefähr 25 % ist der aus der Simulation erhaltene Wert von rund 11,6 nm mit dieser Annahme vereinbar. Auch die aus dem Fit resultierende Rauigkeit der Ni-Schicht von etwa 1,1 Å liegt in einem plausiblen Bereich für einen epitaktischen metallischen Dünnsfilm.

Gleichzeitig ist zu berücksichtigen, dass ein Multilayersystem aus mehreren Materialien einen erheblichen Freiheitsgrad beim Anpassen bietet und Fitparameter teilweise stark korreliert sind. Insbesondere können Änderungen in den resonanten optischen Konstanten, z. B. in $\beta(h\nu)$, im Reflexionsfit bis zu einem gewissen Grad durch Variationen von Schichtdicken und Grenzflächenparametern kompensiert werden. Die hier verwendete Korrektur der Absorptionsdaten wurde daher stets unter der Nebenbedingung realistischer Graphendicken durchgeführt.

Im Gegensatz zur reinen Betrachtung der TEY-Daten ist für die Reflexion entschei-

dend, dass im Multilayersystem nicht nur Amplituden, sondern auch die Phasen der komplexen Reflexionskoeffizienten interferieren. Die starke Dispersion von $\delta(h\nu)$ im Bereich der π^* -Resonanz beeinflusst unmittelbar die Phasenlage und damit den spekularen Reflex. Das Ausbleiben systematischer, wellenartiger Artefakte in den Residuen spricht daher dafür, dass die verwendeten optischen Konstanten und die Schichtgeometrie plausibel gewählt sind und keine dominanten, unmodellierten Zusatzlagen, z. B. dicke Oxidschichten, benötigt werden.

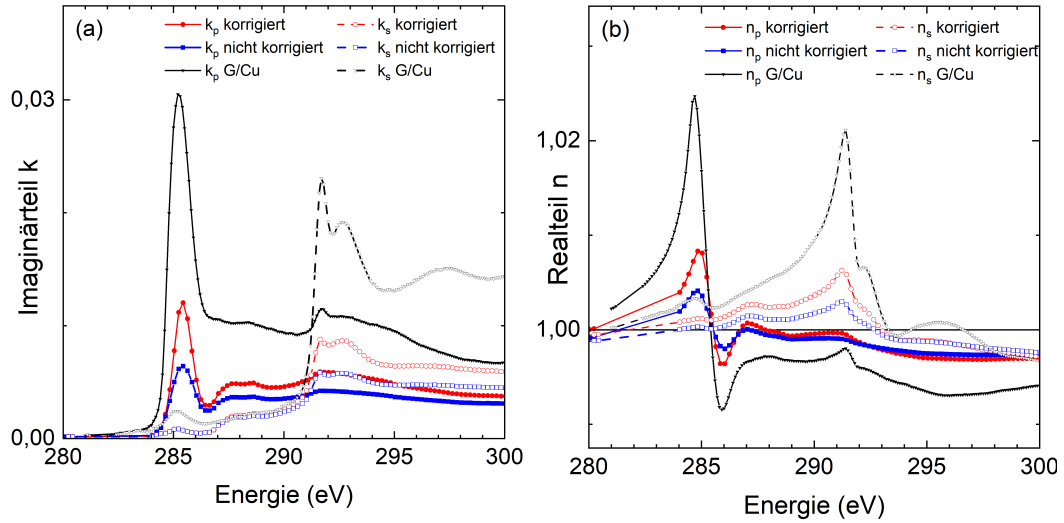


Abbildung 5.21: Optische Konstanten von G/Au/Ni: (a) absorptiver Beitrag k und (b) dispersiver Beitrag n . Zum Vergleich sind optische Konstanten aus unkorrigierten TEY-Daten sowie von G/Cu [111] dargestellt.

Simulationen mit unkorrigierten Absorptionskoeffizienten liefern nur dann akzeptable Übereinstimmungen, wenn für die Graphenschicht unphysikalisch große effektive Dicken, typischerweise $> 15 \text{ \AA}$, angenommen werden. Dies verdeutlicht den Kern der Prozedur: Die Sättigung des TEY im resonanten Bereich reduziert insbesondere die scheinbare Stärke der π^* -Struktur, sodass eine rein geometrische Kompensation über die Graphendicke zu unplausiblen Parametern führt. Durch die Korrektur mittels einer energieabhängigen Konversionseffizienz $M(h\nu) = 1/\varepsilon(h\nu)$ wird der aus dem TEY abgeleitete Absorptionskoeffizient $\mu(h\nu)$ so modifiziert, dass die daraus per Kramers–Kronig-Transformation gewonnenen optischen Konstanten sowohl die TEY- als auch die Reflexionsdaten bei realistischen Graphendicken beschreiben.

Abb. 5.21 zeigt die mit dem rekursiven Verfahren bestimmten optischen Konstanten von G/Au/Ni, getrennt nach (a) absorbierendem Beitrag k und (b) dispersivem Beitrag n , im Vergleich zu den aus unkorrigierten TEY-Daten gewonnenen Kon-

5.3 Bestimmung optischer und magnetooptischer Konstanten im Resonanzbereich

stanten sowie zu G/Cu als quasifreistehendem Referenzsystem [111]. Die mit dem rekursiven Korrekturverfahren bestimmten Konstanten liegen zwischen den unkorrigierten Werten und denjenigen von G/Cu. Dieses Verhalten ist stimmig, da die Au-Interkalation die direkte Hybridisierung des Graphens mit dem Ni-Substrat zwar deutlich reduziert, die elektronische Struktur des Graphens jedoch weiterhin durch die Au-Zwischenschicht beeinflusst bleibt. Daher werden die Peakwerte eines quasifreistehenden Graphens nicht vollständig erreicht.

5.3.4 Magnetooptische Konstanten

Die magnetischen Beiträge zu den optischen Konstanten von Graphen auf Kobalt lassen sich aus der Kombination von Faraday- und XMCD-Messungen bestimmen. Der dispersive Beitrag $\Delta\delta$ zum komplexen Brechungsindex nach Gl. 2.38 wird über Gl. 2.40 direkt aus dem Faraday-Rotationsspektrum erhalten und ist in Abb. 5.22(b) dargestellt [45]. Mit einem Maximalwert von $\Delta\delta = 3,5 \times 10^{-3}$ liegt er etwa um den Faktor 3,3 über dem entsprechenden Wert an der Co 2p-Kante [44]. Der absorptive Beitrag $\Delta\beta$ in Abb. 5.22(a) wird aus dem XMCD-Spektrum über Gl. 2.41 bestimmt und erreicht mit einem Peakwert von $\Delta\beta = 11 \times 10^{-3}$ einen etwa sechsfach höheren Wert als an der Co 2p-Kante [44]. Damit lassen sich aus den kombinierten Faraday- und XMCD-Daten die magnetischen Beiträge $\Delta\delta$ und $\Delta\beta$ für G/Co bestimmen [45].

Auffällig ist, dass der magnetische Beitrag vor allem im Bereich der π^* -Resonanz auftritt. Das Maximum in $\Delta\beta$ bei etwa 285 eV zeigt, dass die magnetische Polarisation des Graphens im Wesentlichen an π^* -Zustände gebunden ist. Dies stimmt mit der starken Hybridisierung der π^* -Orbitale des Graphens mit Co-3d-Zuständen überein, während Beiträge im Bereich der σ^* -Resonanz deutlich schwächer bleiben [45]. Auch die Faraday-Rotation ist für p-polarisierte Anregung an der π^* -Resonanz deutlich stärker ausgeprägt als für s-polarisierte Anregung [45].

Das verbleibende Signal in s-Geometrie wird nicht primär durch den endlichen Einfallswinkel erklärt, sondern durch das Vorliegen gekippter π^* -Orbitale, die eine Komponente parallel zum elektrischen Feld des s-polarisierten Lichts besitzen. Umgekehrt zeigt das Ausbleiben eines resonant verstärkten Signals im Bereich der σ^* -Resonanz, dass σ^* -Zustände trotz günstiger Anregungsgeometrie nicht wesentlich zur Magnetisierung des Graphens beitragen [45].

Dieses Set magnetooptischer Konstanten ist grundsätzlich als Eingangsgröße für die Simulation magnetooptischer Effekte wie des T-MOKE an der C 1s-Kante geeignet. Im Unterschied zur TEY-basierten Bestimmung der nichtmagnetischen optischen Konstanten geht die Messgeometrie bei der Bestimmung von $\Delta\delta$ und

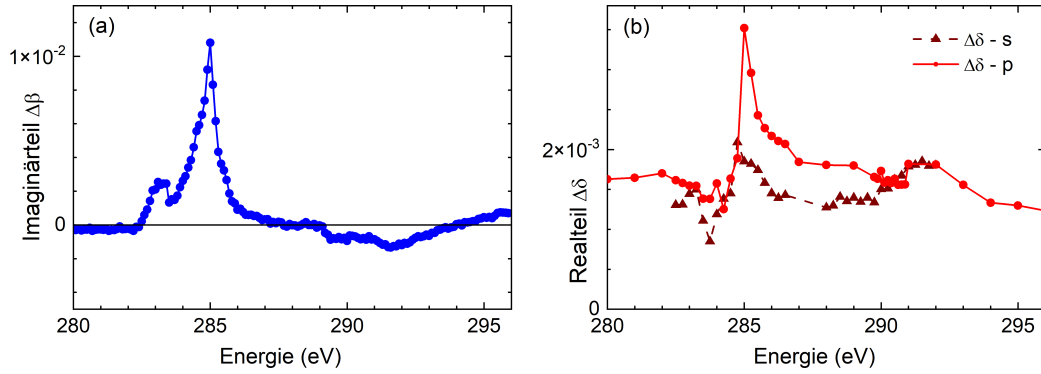


Abbildung 5.22: Magnetooptische Konstanten von G/Co: (a) absorptiver Beitrag $\Delta\beta$ aus XMCD-Messungen, (b) dispersiver Beitrag $\Delta\delta$ aus s- und p-polarisierten Faraday-Messungen.

$\Delta\beta$ bereits explizit in die verwendeten Beziehungen ein, da der Einfallswinkel über den Term $1/\tan\theta$ sowohl die effektive Weglänge des Lichts in der Graphenlage als auch die Projektion der Magnetisierung auf die Strahlrichtung berücksichtigt. Gleichzeitig beruht die Herleitung auf Näherungen erster Ordnung. Zudem wird die beobachtete magnetooptische Antwort bei G/Co überwiegend durch Transmission durch die Graphenlage beschrieben, während Reflexions- und Interferenzbeiträge an den Grenzflächen zusätzlich eine Rolle spielen [45].

5.4 Vergleich mit *ab initio*-Berechnungen der elektronischen Struktur

Untersucht wird, inwieweit sich die experimentellen Spektren von HOPG durch *ab initio*-Berechnungen der elektronischen Struktur beschreiben lassen. Im Zentrum steht dabei die Frage, welche Merkmale der gemessenen Spektren das verwendete theoretische Modell reproduziert und wo seine Grenzen liegen.

Elektronische Eigenschaften eines Systems wie HOPG können *ab initio* im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie ohne Eingabe experimenteller Parameter beschrieben werden [120, 121]. DFT liefert dabei primär die elektronische Struktur des Grundzustands. Für den Vergleich mit Absorptionsspektren müssen zusätzlich optische Übergänge und angeregte Endzustände berücksichtigt werden. In anisotropen Medien wie HOPG wird die Wechselwirkung mit Licht durch den dielektrischen Tensor beschrieben. Aus dessen energieabhängigen Komponenten lassen sich Absorptions-,

Reflexions- und Polarisationsgrößen berechnen und mit den experimentellen Daten vergleichen. Abweichungen zwischen Rechnung und Experiment können dabei entweder darauf hinweisen, dass nicht alle relevanten physikalischen Einflüsse in der Rechnung erfasst sind, oder auf experimentelle Randbedingungen wie endliche Energieauflösung und Messgeometrie zurückgehen.

Theoretische Rechnungen zur elektronischen Struktur von Graphit werden seit mehreren Jahrzehnten durchgeführt [122, 123]. Gerade der Vergleich mit gemessenen Absorptionsspektren von HOPG zeigt jedoch, dass eine reine Grundzustandsbeschreibung nicht ausreicht. Eine theoretische Interpretation der experimentellen Röntgenabsorptionsspektren erfordert dynamische Vielteilcheneffekte [124]. Erst unter Einbeziehung von Endzustandseffekten, insbesondere des erzeugten core hole, können die gerechneten Spektren in qualitative Übereinstimmung mit dem Experiment gebracht werden [99, 125]. Bei HOPG hat sich insbesondere die Beschreibung der σ^* -Resonanz als schwierig herausgestellt. Die bereits in Abschnitt 4.1.1 diskutierte Doppelstruktur wird typischerweise als Überlagerung eines stärker gebundenen exzitonischen Anteils (σ_1^*) und eines breiteren bandartigen Anteils (σ_2^*) interpretiert, wie Abb. 4.1(b) zeigt. Entscheidend ist dabei die realistische Beschreibung der Endzustandskonfiguration, also der effektiven Stärke und Abschirmung des erzeugten core hole. Verschiedene Ansätze zur Berechnung dieser Doppelstruktur waren unterschiedlich erfolgreich. Ahuja *et al.* [99] konnten unter expliziter Berücksichtigung eines core hole die σ_1^* -Struktur zufriedenstellend beschreiben, während der breitere σ_2^* -Beitrag fehlte. Erst durch die Kombination eines Grundzustandsbeitrags mit Rechnungen des angeregten Endzustands konnte eine Doppelstruktur erzeugt werden [125].

Die gezeigten Rechnungen wurden im Rahmen einer Kooperation mit der Theoriegruppe um Dominik Legut an der VSB-TU Ostrava in Tschechien durchgeführt. Die Berechnung der theoretisch zu erwartenden Spektren erfolgte dabei ausschließlich durch Dominik Legut. Hierzu wurden DFT-Rechnungen mit dem WIEN2k-Code [126] unter Verwendung der Local-Density-Approximation (LDA) und der Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave Methode (FP-LAPW) durchgeführt. HOPG wurde dabei als mehrlagiges Graphensystem in *AB*-Stapelung modelliert. Die Rechnungen lieferten energieabhängige komplexe Komponenten des dielektrischen Tensors $\tilde{\epsilon}_{ij}$, aus denen anschließend optische Konstanten und daraus wiederum spektrale Observablen wie n , k , Reflexionsvermögen sowie Polarisationsgrößen bestimmt wurden.

Für die Rechnungen wurde zunächst eine Einheitszelle mit vier Kohlenstoffatomen und daraus eine (2, 2, 1)-Superzelle mit 16 Kohlenstoffatomen in *AB*-Stapelung aufgebaut. Die *AB*-Stapelung definiert zwei kristallographisch nicht äquivalente Plätze, A und B. Atome des A-Untergitters besitzen direkte Nachbarn in den benachbarten

Lagen, wohingegen dies für Atome des *B*-Untergitters nicht gilt. Daraus ergeben sich leicht unterschiedliche lokale Beiträge zur elektronischen Struktur, die sich etwa in der projizierten Zustandsdichte bemerkbar machen. Für den Vergleich mit dem Experiment ist jedoch entscheidend, dass die Messung stets Beiträge beider Untergitter erfasst. Entsprechend wurden für die Rechnungen mit core hole die Spektren für Kohlenstoffatome auf Platz A beziehungsweise auf Platz B getrennt berechnet und anschließend gemittelt. Das core hole wurde dabei auf einem ausgewählten Kohlenstoffatom mit unterschiedlicher effektiver Stärke angesetzt. Betrachtet wurden Rechnungen ohne core hole sowie mit 0,3 und 1,0 core hole. Zusätzlich wurden verschiedene Abschirmungsszenarien untersucht, bei denen zusätzliche Elektronen entweder in Valenzzuständen lokalisiert, über die Superzelle delokalisiert oder im Fall „no neutral“ nicht zurückgeführt wurden.

Wie in Abschnitt 2.2.4 gezeigt, sind die Imaginärteile der Komponenten des dielektrischen Tensors direkt mit dem absorptiven Anteil der optischen Antwort verknüpft. Ein unmittelbarer 1:1-Vergleich einzelner Tensor-Komponenten mit den experimentellen TEY-Spektren ist aufgrund der Messgeometrie bei einem Einfallswinkel von 20° zur Probenoberfläche jedoch nur näherungsweise möglich. Während s-polarisiertes Licht im verwendeten Aufbau im Wesentlichen die in der Probenebene liegenden Beiträge sondiert, enthält p-polarisiertes Licht einen starken Anteil der dazu senkrechten Komponente. Die Geometrie beeinflusst damit vor allem die relativen Intensitäten der π^* - und σ^* -Resonanzen, nicht jedoch deren energetischen Abstand. Für den Vergleich mit dem Experiment wurden die Rechnungen ausschließlich auf die Energie der π^* -Resonanz kalibriert, sodass der Abstand zwischen π^* - und σ^* -Struktur unmittelbar aus der Rechnung resultiert.

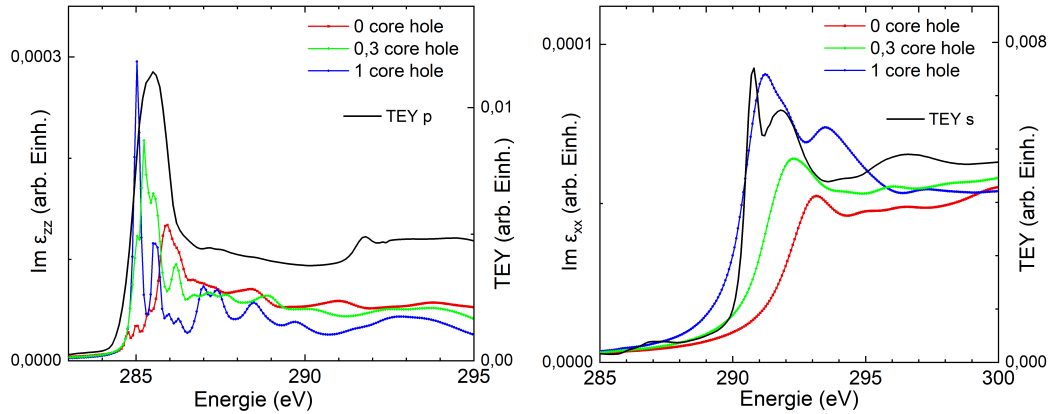


Abbildung 5.23: Vergleich der berechneten Tensor-Komponenten mit den experimentellen TEY-Spektren von HOPG für unterschiedliche Anteile des core hole im Bereich der (a) π^* -Resonanz, dargestellt über $\text{Im } \epsilon_{zz}$, und der (b) σ^* -Resonanz, dargestellt über $\text{Im } \epsilon_{xx}$.

Bereits der Vergleich einzelner Rechnungen mit festem Anteil des core hole zeigt, dass keine dieser Rechnungen das gemessene TEY-Spektrum von HOPG zufriedenstellend reproduziert. Dies gilt sowohl für die zur Probenoberfläche senkrechte Komponente $\text{Im } \varepsilon_{zz}$ im Bereich der π^* -Resonanz, wie Abb. 5.23(a) zeigt, als auch für die in der Probenebene liegende Komponente $\text{Im } \varepsilon_{xx}$ im Bereich der σ^* -Resonanz, wie in Abb. 5.23(b) dargestellt. Mit zunehmendem Anteil des core hole verschieben sich die berechneten Resonanzen zu niedrigeren Energien. Ein volles core hole trifft den steilen Resonanzbeginn der π^* -Struktur energetisch am besten, liefert jedoch eine unphysikalisch schmale und zu stark zugespitzte Linienform. Rechnungen ohne core hole oder mit reduziertem core hole ergeben dagegen zu geringe Intensitäten am Resonanzbeginn und erfassen die Breite der experimentellen Struktur ebenfalls nicht.

Besonders deutlich wird dies an der σ^* -Resonanz. Keine der Einzelrechnungen mit 0, 0,3 oder 1 core hole reproduziert die experimentell beobachtete Doppelstruktur. Während Rechnungen ohne core hole den hochenergetischen bandartigen Beitrag σ_2^* prinzipiell andeuten, fehlt der exzitonische Anteil σ_1^* . Bei endzustandsdominierten Rechnungen mit partiellem oder vollem core hole verschiebt sich die gesamte σ^* -Struktur zu niedrigeren Energien und gleichzeitig verschwindet die charakteristische Doppelstruktur nahezu vollständig. Die theoretischen Peaks bleiben zudem deutlich zu schmal. Experimentell wird, in Übereinstimmung mit der Literatur [98, 99], für die π^* -Resonanz eine Halbwertsbreite von etwa 1,2 eV gefunden, während die bereitgestellten Rechnungen trotz zusätzlicher spektraler Verbreiterung wesentlich schmalere Linienformen liefern. Die in den ausgegebenen $\tilde{\varepsilon}$ -Spektren verwendete Lorentz-Verbreiterung beträgt $\gamma \approx 0,1$ eV und liegt damit lediglich in der Größenordnung der experimentellen Energieauflösung. Sie kann die beobachtete große Linienbreite der π^* -Resonanz daher nicht erklären.

Auch weiterführende Rechnungen mit zusätzlichen lokalisierten oder delokalisierten Elektronen verbessern die Übereinstimmung nicht grundlegend. Zwar können einzelne Aspekte der Linienform, insbesondere der π^* -Resonanz, durch geeignete Wahl des Endzustands verbessert werden, jedoch bleibt die gleichzeitige Beschreibung von Intensität, Linienbreite und Energieseparation zwischen π^* - und σ^* -Resonanz unzureichend. Eine gewichtete Überlagerung mehrerer Rechnungen mit unterschiedlichen Anteilen des core hole führt zu einer sichtbaren Verbesserung der Übereinstimmung mit dem Experiment, wie Abb. 5.24 zeigt. Insbesondere die Form der π^* -Resonanz lässt sich auf diese Weise plausibler annähern als mit einer Einzelrechnung. Die σ^* -Doppelstruktur wird jedoch auch dann nicht zufriedenstellend reproduziert. Eine bessere Anpassung wäre nur unter Annahme einer deutlich stärkeren spektralen Verschmierung möglich, als sie physikalisch zu rechtfertigen ist. Insgesamt zeigt der Vergleich, dass die hier verwendeten DFT-Rechnungen mit core hole einzelne spektrale Merkmale qualitativ erfassen, jedoch keine zufriedenstellende Gesamt-

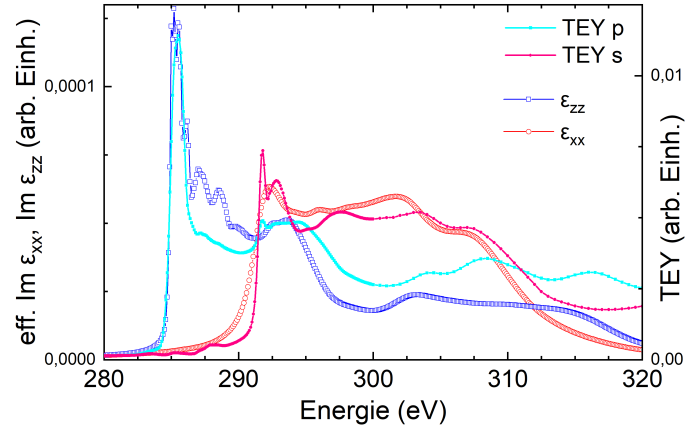


Abbildung 5.24: Qualitativer Vergleich der gewichteten Überlagerung der berechneten Tensor-Komponenten mit den experimentellen TEY-Spektren von HOPG.

beschreibung der HOPG-Spektren liefern. Dies spricht dafür, dass über den hier verwendeten Ansatz hinaus weitere Vielteilcheneffekte, insbesondere exzitonische Beiträge und dynamische Abschirmung, für die Beschreibung der HOPG-Spektren relevant sind.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Polarisationspektroskopie an der C 1s-Kante weit über eine reine Charakterisierung von Graphen/Metall-Schichtsystemen hinausgeht. Sie erlaubt Aussagen über Bindungsverhalten, Hybridisierung, Entkopplung sowie über magnetische und magnetooptische Beiträge des Kohlenstoffs und macht damit die physikalischen Prozesse an der Grenzfläche zwischen Graphen und metallischem Substrat zugänglich.

Zunächst musste geklärt werden, wo und in welcher Form sich der Magnetismus im Graphen zeigt. Ebenso war zu untersuchen, wie sich die Hybridisierung und ihre Abschwächung durch Interkalation in den Polarisationspektren nachweisen lassen. Ein weiterer Schwerpunkt lag auf der Bestimmung optischer und magnetooptischer Konstanten im Resonanzbereich.

Hierzu wurden Absorptions- und Reflexionsmessungen, wo möglich, simultan durchgeführt. Gerade aus dem Vergleich beider Messmethoden ergeben sich wichtige Erkenntnisse über ihre jeweilige Aussagekraft und ihre Grenzen. Es zeigt sich, dass sich absorptionsbasierte Größen für Aussagen über Hybridisierung und Entkopplung in komplexen Schichtsystemen zuverlässiger interpretieren lassen als Reflexionsgrößen, da letztere stärker von Interferenz-, Dispersions- und Phaseneffekten des Gesamtsystems abhängen.

Für die magnetischen Untersuchungen wurden T-MOKE-, Hysterese- und XMCD-Messungen herangezogen. Dabei zeigt sich übereinstimmend, dass die magnetische Antwort des Graphens auf ferromagnetischen Substraten überwiegend an Zustände mit π -Charakter gebunden ist. Insbesondere für G/Co konnten hybridisierte Zustände an der Grenzfläche zwischen Graphen und Kobalt als Träger der magnetischen Antwort des Kohlenstoffs identifiziert werden. Auf dieser Grundlage lässt sich für G/Co die Größenordnung eines induzierten magnetischen Moments am Kohlenstoff abschätzen.

Die Hybridisierung des Graphens mit dem Substrat wurde insbesondere anhand von TEY-, XNLD- und Polarimetriemessungen sowie anhand der Kombination von XMCD und Faraday-Rotation untersucht. Stark hybridisierte Systeme wie G/Co

zeigen gegenüber schwach wechselwirkenden Referenzsystemen wie G/Cu deutliche Veränderungen der π^* - und σ^* -Resonanzen sowie reduzierte dichroitische Signale. Gleichzeitig zeigt sich, dass sich diese Kopplung durch Gold-Interkalation deutlich abschwächen lässt. Die interkalierten Systeme nähern sich in ihrer elektronischen Struktur und anisotropen Antwort wieder deutlich einem schwach wechselwirkenden Graphensystem an.

Darüber hinaus wurden optische Konstanten für HOPG und für ein durch Gold-Interkalation weitgehend entkoppeltes Graphensystem bestimmt. Grundlage war ein eigens entwickeltes rekursives Verfahren, das durch den Abgleich mit gleichzeitig gemessenen Reflexionsspektren die Bestimmung effektiver optischer Konstanten an der C 1s-Kante ermöglicht. Dazu wurden zwei eigens entwickelte Korrekturverfahren genutzt, die TEY-Spektren von Sättigungseffekten und Reflexionsspektren von Beiträgen höherer Ordnungen befreien. Zusätzlich wurden magnetooptische Konstanten für das stark hybridisierte System G/Co aus der Kombination von Faraday- und XMCD-Messungen bestimmt.

Die experimentellen HOPG-Spektren wurden zudem mit *ab initio*-Rechnungen verglichen, die von Dominik Legut an der TU Ostrava durchgeführt wurden. Dabei zeigt sich, dass die Rechnungen einzelne spektrale Merkmale qualitativ erfassen, die gemessenen TEY-Spektren jedoch insgesamt nicht zufriedenstellend reproduzieren. Dies unterstreicht die Bedeutung von Endzustands- und Vielteilcheneffekten für eine realistische Beschreibung der Spektren an der C 1s-Kante.

Ausblick

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit ergeben sich mehrere Ansatzpunkte für weiterführende Untersuchungen. Zum einen bieten die hier bestimmten optischen und magnetooptischen Konstanten eine Grundlage für die quantitative Simulation resonanter optischer und magnetooptischer Effekte in komplexen Kohlenstoff/Metall-Schichtsystemen. Insbesondere für die Modellierung spektraler Phasen- und Polarisationsänderungen an der C 1s-Kante stehen damit Datensätze für schwach und stark gekoppelte Systeme zur Verfügung.

Darüber hinaus könnten die hier bestimmten Konstanten langfristig für das Design resonanter optischer Elemente im weichen Röntgenbereich genutzt werden. Perspektivisch wären etwa ultradünne polarisationsabhängige Schichtsysteme, phasenschiebende $\lambda/4$ - oder $\lambda/2$ -Elemente oder resonante magnetooptische Bauelemente auf Graphenbasis denkbar.

Zum anderen legen die Ergebnisse dieser Arbeit nahe, die entwickelten Korrekturverfahren auf weitere anisotrope Kohlenstoffsysteme und Grenzflächen auszuweiten. Denkbar sind insbesondere Untersuchungen an weiteren interkalierten Graphen/Ferromagnet-Systemen, bei denen sich der Grad der Kopplung gezielt variieren lässt. Ebenso erscheint eine systematische Erweiterung auf andere Resonanzkanten und auf komplexere Multilayersysteme sinnvoll, um den Zusammenhang zwischen Schichtstruktur, Hybridisierung und magnetooptischer Antwort noch gezielter untersuchen zu können.

Darüber hinaus wären winkelabhängige Experimente des röntgenmagnetischen linearen Dichroismus (XMLD) an der C 1s-Kante von Interesse, um die Orientierung magnetisch aktiver Zustände und die magnetische Anisotropie in Graphen/Ferromagnet-Systemen weiter zu untersuchen. Gerade für Graphen auf Kobalt oder Nickel könnte dies zusätzliche Informationen über die Kopplung zwischen p_z -dominierten Zuständen des Graphens und der Magnetisierungsrichtung des Substrats liefern.

Insgesamt zeigt die Arbeit, dass Polarisationspektroskopie an der C 1s-Kante einen vielseitigen Zugang zur Untersuchung von Bindungsverhalten, Hybridisierung, Entkopplung und magnetischen Beiträgen in Graphen/Metall-Schichtsystemen bietet und zugleich die Grundlage für deren quantitative optische und magnetooptische Beschreibung schafft.

Literatur

- [1] H. T. E. A. Irene, *Handbook of Ellipsometry* (William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2005).
- [2] J. Stöhr, *NEXAFS spectroscopy*, 1st ed. 1992, corr. printing 1996, 2nd printing 2003, Bd. 25, Springer series in surface science (Springer, Berlin, 2003).
- [3] P. A. Khomyakov, G. Giovannetti, P. C. Rusu, G. Brocks, J. van den Brink und P. J. Kelly, „First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals“, *Phys. Rev. B* **79**, 195425 (2009).
- [4] M. Weser, Y. Rehder, K. Horn, M. Sicot, M. Fonin, A. B. Preobrajenski, E. N. Voloshina, E. Goering und Y. S. Dedkov, „Induced magnetism of carbon atoms at the graphene/Ni(111) interface“, *Applied Physics Letters* **96**, 012504 (2010).
- [5] Y. S. Dedkov, M. Sicot und M. Fonin, „X-ray absorption and magnetic circular dichroism of graphene/Ni(111)“, *J. Appl. Phys.* **107**, 09E121 (2010).
- [6] J. Sánchez-Barriga, A. Varykhalov, M. R. Scholz, O. Rader, D. Marchenko, A. Rybkin, A. M. Shikin und E. Vescovo, „Chemical vapour deposition of graphene on Ni(111) and Co(0001) and intercalation with Au to study Dirac-cone formation and Rashba splitting“, *Diamond Relat. Mater.* **19**, 734–741 (2010).
- [7] D. Marchenko, A. Varykhalov, M. R. Scholz, G. Bihlmayer, E. I. Rashba, A. Rybkin, A. M. Shikin und O. Rader, „Giant Rashba splitting in graphene due to hybridization with gold“, *Nat. Commun.* **3**, 1232 (2012).
- [8] W. Demtröder, in *Experimentalphysik 2* (Springer, 2017), S. 163–182.
- [9] D. Attwood, *Soft x-rays and extreme ultraviolet radiation: Principles and applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 2007).
- [10] R. M. A. Azzam und N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light* (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1977).
- [11] S. Sugano und N. Kojima, *Magneto-optics*, Bd. 128 (Springer Science & Business Media, 2013).
- [12] B. Henke, E. Gullikson und J. Davis, „X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at $E = 50\text{--}30,000$ eV, $Z = 1\text{--}92$ “, *At. Data Nucl. Data Tables* **54**, 181–342 (1993).

-
- [13] O. S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films* (Dover Publications, New York, 1991).
 - [14] C. Jansing, H.-C. Mertins, M. Gilbert, H. Wahab, H. Timmers, S.-H. Choi, A. Gaupp, M. Krivenkov, A. Varykhalov, O. Rader, D. Legut und P. M. Oppeneer, „X-ray natural birefringence in reflection from graphene“, *Phys. Rev. B* **94**, 045422 (2016).
 - [15] C. Jansing, H. Wahab, H. Timmers, A. Gaupp und H.-C. Mertins, „Soft X-ray refractive index by reconciling total electron yield with specular reflection: experimental determination of the optical constants of graphite“, *J. Synchrotron Radiat.* **25**, 1433–1443 (2018).
 - [16] W. Gudat und C. Kunz, „Close Similarity between Photoelectric Yield and Photoabsorption Spectra in the Soft-X-Ray Range“, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 169–172 (1972).
 - [17] B. L. Henke, J. P. Knauer und K. Premaratne, „The characterization of x-ray photocathodes in the 0.1–10-keV photon energy region“, *J. Appl. Phys.* **52**, 1509–1520 (1981).
 - [18] F. Schäfers und M. Krumrey, *REFLEC: A Program to Calculate VUV/X-ray Optical Elements and Synchrotron Radiation Beamlines*, Techn. Ber. 201 (BESSY, 1996).
 - [19] D. L. Windt, „IMD - Software for modeling the optical properties of multilayer films“, *Comput. Phys.* **12**, 360–370 (1998).
 - [20] B. Watts, „Calculation of the Kramers-Kronig transform of X-ray spectra by a piecewise Laurent polynomial method“, *Opt. Express* **22**, 23628 (2014).
 - [21] D. H. Goldstein, *Polarized Light, revised and expanded* (CRC Press, 2003).
 - [22] J. J. Gil und R. Ossikovski, *Polarized Light and the Mueller Matrix Approach* (CRC Press, Boca Raton, 2016).
 - [23] J. Hannon, G. Trammell, M. Blume und D. Gibbs, „X-ray resonance exchange scattering“, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1245 (1988).
 - [24] J. Stöhr und H. C. Siegmann, *Magnetism: From fundamentals to nanoscale dynamics*, Bd. 152, Springer series in solid-state sciences (Springer, Berlin und Heidelberg, 2006).
 - [25] A. Gaupp, F. Schäfers, M. MacDonald, S. Uschakow, N. N. Salashchenko und P. K. Gaykovich, „Carbon K-edge polarimetry with Cr/Sc multilayers“, *J. Phys.: Conf. Ser.* **425**, 122013 (2013).
 - [26] F. Schäfers, H.-C. Mertins, F. Schmolla, I. Packe, N. N. Salashchenko und E. A. Shamov, „Cr/Sc multilayers for the soft-x-ray range“, *Appl. Opt.* **37**, 719–728 (1998).

- [27] F. Schäfers, M. Mertin, D. Abramsohn, A. Gaupp, H.-C. Mertins und N. Salashchenko, „Cr/Sc nanolayers for the water window: improved performance“, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **467**, 349–353 (2001).
- [28] E. Hecht, *Optik*, 6., verb. Aufl, De Gruyter - Studium (Oldenbourg, München, 2014).
- [29] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications* (John Wiley & Sons, Chichester, 2007).
- [30] H. O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications* (Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1993).
- [31] G. E. Jellison, J. D. Hunn und H. N. Lee, „Measurement of optical functions of highly oriented pyrolytic graphite in the visible“, Phys. Rev. B **76**, 085125 (2007).
- [32] L. Matthes, O. Pulci und F. Bechstedt, „Influence of out-of-plane response on optical properties of two-dimensional materials: First principles approach“, Phys. Rev. B **94**, 205408 (2016).
- [33] D. S. Kliger und J. W. Lewis, *Polarized light in optics and spectroscopy* (Elsevier, 2012).
- [34] H.-C. Mertins, P. M. Oppeneer, J. Kuneš, A. Gaupp, D. Abramsohn und F. Schäfers, „Observation of the X-Ray Magneto-Optical Voigt Effect“, Physical Review Letters **87**, 047401 (2001).
- [35] O. V. Yazyev, „Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures“, Rep. Prog. Phys. **73**, 056501 (2010).
- [36] E. Voloshina und Y. Dedkov, „Graphene on metallic surfaces: problems and perspectives“, Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 13502–13514 (2012).
- [37] C. Kittel, J. M. Gress und A. Lessard, *Einführung in die Festkörperphysik*, Bd. 14 (Oldenbourg München, 1969).
- [38] A. Varykhalov und O. Rader, „Graphene grown on Co(0001) films and islands: Electronic structure and its precise magnetization dependence“, Phys. Rev. B **80**, 035437 (2009).
- [39] T. Abtew, B.-C. Shih, S. Banerjee und P. Zhang, „Graphene–ferromagnet interfaces: hybridization, magnetization and charge transfer“, Nanoscale **5**, 1902–1909 (2013).
- [40] P. Oppeneer, „Magneto-optical kerr spectra“, in , Bd. 13 (Elsevier, 2001), S. 229–422.

-
- [41] H.-C. Mertins, D. Abramsohn, A. Gaupp, F. Schäfers, W. Gudat, O. Zaharko, H. Grimmer und P. Oppeneer, „Resonant magnetic reflection coefficients at the Fe 2p edge obtained with linearly and circularly polarized soft x rays“, *Phys. Rev. B* **66**, 184404 (2002).
- [42] M. F. Tesch, „Magneto-optische Reflexionsspektroskopie mittels linear polarisierter Synchrotron-strahlung an dünnen einkristallinen Fe-, Co- und Ni-Schichten“, Diss. (Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2014).
- [43] Z. Yang und M. Scheinfein, „Combined three-axis surface magneto-optical Kerr effects in the study of surface and ultrathin-film magnetism“, *J. Appl. Phys.* **74**, 6810–6823 (1993).
- [44] H.-C. Mertins, F. Schäfers, X. Le Cann, A. Gaupp und W. Gudat, „Faraday rotation at the 2p edges of Fe, Co, and Ni“, *Phys. Rev. B* **61**, R874–R877 (2000).
- [45] H.-C. Mertins, C. Jansing, M. Krivenkov, A. Varykhalov, O. Rader, H. Wahab, H. Timmers, A. Gaupp, A. Sokolov, M. Tesch und P. M. Oppeneer, „Giant magneto-optical Faraday effect of graphene on Co in the soft x-ray range“, *Phys. Rev. B* **98**, 064408 (2018).
- [46] S. W. Lovesey und S. P. Collins, *X-ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials*, Oxford Series on Synchrotron Radiation (Clarendon Press, Oxford, 1996).
- [47] C. Jansing, H. C. Mertins, A. Gaupp, A. Sokolov, M. C. Gilbert, H. Wahab und H. Timmers, „X-ray natural linear dichroism of graphitic materials across the carbon K-edge: Correction for perturbing high-order harmonics“, *J. Phys.: Conf. Ser.* **712**, 012031 (2016).
- [48] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov und A. K. Geim, „The electronic properties of graphene“, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109–162 (2009).
- [49] P. E. Batson, „Carbon 1s near-edge-absorption fine structure in graphite“, *Phys. Rev. B* **48**, 2608–2610 (1993).
- [50] S. Hembacher, F. J. Giessibl, J. Mannhart und C. F. Quate, „Revealing the hidden atom in graphite by low-temperature atomic force microscopy“, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **100**, 12539–12542 (2003).
- [51] A. L. Walter, S. Nie, A. Bostwick, K. S. Kim, L. Moreschini, Y. J. Chang, D. Innocenti, K. Horn, K. F. McCarty und E. Rotenberg, „Electronic structure of graphene on single-crystal copper substrates“, *Phys. Rev. B* **84**, 195443 (2011).

- [52] E. Voloshina, R. Ovcharenko, A. Shulakov und Y. Dedkov, „Theoretical description of X-ray absorption spectroscopy of the graphene-metal interfaces“, *J. Chem. Phys.* **138**, 154706 (2013).
- [53] A. Calloni, G. Bussetti, G. Avvisati, M. S. Jagadeesh, D. Pacilè, A. Ferretti, D. Varsano, C. Cardoso, L. Duò, F. Ciccacci und M. G. Betti, „Empty electron states in cobalt-intercalated graphene“, *J. Chem. Phys.* **153**, 214703 (2020).
- [54] A. Varykhalov, D. Marchenko, J. Sánchez-Barriga, M. R. Scholz, B. Verberck, B. Trauzettel, T. O. Wehling, C. Carbone und O. Rader, „Intact Dirac Cones at Broken Sublattice Symmetry: Photoemission Study of Graphene on Ni and Co“, *Phys. Rev. X* **2**, 041017 (2012).
- [55] Y. Fukaya, S. Entani, S. Sakai, I. Mochizuki, K. Wada, T. Hyodo und S.-i. Shamoto, „Spacing between graphene and metal substrates studied with total-reflection high-energy positron diffraction“, *Carbon* **103**, 1–4 (2016).
- [56] F. Mittendorfer, A. Garhofer, J. Redinger, J. Klimeš, J. Harl und G. Kresse, „Graphene on Ni(111): Strong interaction and weak adsorption“, *Phys. Rev. B* **84**, 201401 (2011).
- [57] A. Varykhalov, J. Sánchez-Barriga, A. M. Shikin, C. Biswas, E. Vescovo, A. Rybkin, D. Marchenko und O. Rader, „Electronic and Magnetic Properties of Quasifreestanding Graphene on Ni“, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 157601 (2008).
- [58] E. Beaupaire, F. Scheurer, G. Krill und J.-P. Kappler, Hrsg., *Magnetism and synchrotron radiation* (Springer, Berlin, 2001).
- [59] S. Mobilio, F. Boscherini und C. Meneghini, Hrsg., *Synchrotron Radiation* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015).
- [60] L. Bergmann, H.-J. Eichler, H. Niedrig und C. Schaefer, *Optik: Wellen- und Teilchenoptik*, 10. Aufl, Bd. 3, Lehrbuch der Experimentalphysik / Bergmann (De Gruyter, Berlin, 2004).
- [61] F. Schäfers, H.-C. Mertins, A. Gaupp, W. Gudat, M. Mertin, I. Packe, F. Schmolla, S. D. Fonzo, G. Soullié, W. Jark, R. Walker, X. L. Cann, R. Nyholm und M. Eriksson, „Soft-x-ray polarimeter with multilayer optics: complete analysis of the polarization state of light“, *Appl. Opt.* **38**, 4074–88 (1999).
- [62] M. R. Weiss, R. Follath, K. Sawhney, F. Senf, J. Bahrtdt, W. Frentrup, A. Gaupp, S. Sasaki, M. Scheer, H.-C. Mertins, D. Abramsohn, F. Schäfers, W. Kuch und W. Mahler, „The elliptically polarized undulator beamlines at BESSY II“, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **467-468**, 449–52 (2001).
- [63] R. Follath, „The versatility of collimated plane grating monochromators“, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **467-468**, 418–25 (2001).

-
- [64] Helmholtz-Zentrum Berlin, *Beamline UE56/2-PGM2*, https://www.helmholtz-berlin.de/pubbin/igama_output?modus=einzel&sprache=en&gid=1633&typoid=35512, Accessed: 09.04.2026.
- [65] M. Krumrey, E. Tegeler, J. Barth, M. Krisch, F. Schäfers und R. Wolf, „Schottky type photodiodes as detectors in the VUV and soft x-ray range“, *Appl. Opt.* **27**, 4336–4341 (1988).
- [66] F. Schäfers, „Multilayer-based soft X-ray polarimetry“, *Opt. Precis. Eng.* **15**, 1850–1861 (2007).
- [67] M. F. Tesch, M. C. Gilbert, H.-C. Mertins, D. E. Bürgler, U. Berges und C. M. Schneider, „X-ray magneto-optical polarization spectroscopy: an analysis from the visible region to the x-ray regime“, *Appl. Opt.* **52**, 4294–4310 (2013).
- [68] B. Ravel und M. Newville, „ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT“, *J. Synchrotron Radiat.* **12**, 537–541 (2005).
- [69] G. G. Stokes, „On the composition and resolution of streams of polarized light from different sources“, *Trans. Cambridge Philos. Soc.* **9**, 399 (1851).
- [70] C. Chauvet et al., „Carbon contamination of soft X-ray beamlines: dramatic anti-reflection coating effects observed in the 1 keV photon energy region“, *J. Synchrotron Radiat.* **18**, 761–764 (2011).
- [71] Z. Li, Y. Wang, A. Kozbial, G. Shenoy, F. Zhou, R. McGinley, P. Ireland, B. Morganstein, A. Kunkel, S. P. Surwade, L. Li und H. Liu, „Effect of airborne contaminants on the wettability of supported graphene and graphite“, *Nature Materials* **12**, 925–931 (2013).
- [72] M. Salim, J. Hurst, M. Montgomery, N. Tolman und H. Liu, „Airborne contamination of graphite as analyzed by ultra-violet photoelectron spectroscopy“, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **235**, 8–15 (2019).
- [73] Z. Li, A. Kozbial, N. Nioradze, D. Parobek, G. J. Shenoy, M. Salim, S. Amemiya, L. Li und H. Liu, „Water Protects Graphitic Surface from Airborne Hydrocarbon Contamination“, *ACS Nano* **10**, 349–359 (2016).
- [74] S. Yang, E. S. Kooij, B. Poelsema, D. Lohse und Zandvliet, H. J. W., „Correlation between geometry and nanobubble distribution on HOPG surface“, *EPL* **81**, 64006 (2008).
- [75] H. Chang und A. J. Bard, „Observation and characterization by scanning tunneling microscopy of structures generated by cleaving highly oriented pyrolytic graphite“, *Langmuir* **7**, 1143–1153 (1991).

- [76] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo und R. S. Ruoff, „Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils“, *Science* **324**, 1312–1314 (2009).
- [77] P. Egberts, G. H. Han, X. Z. Liu, A. T. C. Johnson und R. W. Carpick, „Frictional Behavior of Atomically Thin Sheets: Hexagonal-Shaped Graphene Islands Grown on Copper by Chemical Vapor Deposition“, *ACS Nano* **8**, 5010–5021 (2014).
- [78] L. Pedrazzetti, E. Gibertini, F. Bizzoni, V. Russo, A. Lucotti, L. Nobili und L. Magagnin, „Graphene Growth on Electroformed Copper Substrates by Atmospheric Pressure CVD“, *Materials* **15**, 1572 (2022).
- [79] K. C. Kwon, J. Ham, S. Kim, Y.-H. Kim, H. Jeon, G. S. Han, S.-H. Lee, J. Shin, J. M. Park, S.-H. Choi, D. Kim, M. Song, N. V. Myung, J. Lim, S. Lee und Z. Kim, „Eco-friendly graphene synthesis on Cu foil electroplated by reusing Cu etchants“, *Sci. Rep.* **4**, 4830 (2014).
- [80] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth und A. K. Geim, „Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers“, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
- [81] D. Eom, D. Prezzi, K. T. Rim, H. Zhou, M. Lefenfeld, S. Xiao, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, T. F. Heinz und G. W. Flynn, „Structure and Electronic Properties of Graphene Nanoislands on Co(0001)“, *Nano Lett.* **9**, 2844–2848 (2009).
- [82] M. Batzill, „The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects“, *Surf. Sci. Rep.* **67**, 83–115 (2012).
- [83] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber und T. Seyller, „Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide“, *Nat. Mater.* **8**, 203–207 (2009).
- [84] H. Rokni, W. Lu, A. M. van der Zande, P. Huang, M. L. Dunn und H. D. Espinosa, „Direct measurements of interfacial adhesion in 2D materials and van der Waals heterostructures in ambient air“, *Nat. Commun.* **11**, 5605 (2020).
- [85] A. Dahal und M. Batzill, „Graphene-nickel interfaces: a review“, *Nanoscale* **6**, 2548–2562 (2014).

-
- [86] L. V. Dzemyantsova, M. Karolak, F. Lofink, A. Kubetzka, B. Sachs, K. von Bergmann, T. Hankemeier, T. O. Wehling, R. Frömter, H. P. Oepen, A. I. Lichtenstein und R. Wiesendanger, „Multiscale magnetic study of Ni(111) and graphene on Ni(111)“, *Phys. Rev. B* **84**, 205431 (2011).
- [87] G. Paolicelli, M. Tripathi, V. Corradini, A. Candini und S. Valeri, „Nanoscale frictional behavior of graphene on SiO₂ and Ni(111) substrates“, *Nanotechnology* **26**, 055703 (2015).
- [88] A. M. Shikin, V. K. Adamchuk, D. Marchenko, L. V. Bondarenko und O. Rader, „Surface intercalation of gold underneath a graphite monolayer on Ni(111)“, *Phys. Rev. B* **62**, 13202–13208 (2000).
- [89] V. Mikšić, I. Jedovnicki und P. Pervan, „STM Study of the Initial Stage of Gold Intercalation of Graphene on Ir(111)“, *Materials* **16**, 3833 (2023).
- [90] M. H. Kang, S. C. Jung und J. W. Park, „Density functional study of the Au-intercalated graphene/Ni(111) surface“, *Phys. Rev. B* **82**, 085409 (2010).
- [91] H. Wahab, „The absorption and reflection of linearly polarised synchrotron light by graphene and its interfaces“, Diss. (PhD Doctorate, UNSW Canberra, 2018).
- [92] H.-K. Jeong, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, L. Colakerol, P.-A. Glans, M. H. Jin, K. E. Smith und Y. H. Lee, „Comment on “Near-Edge X-Ray Absorption Fine-Structure Investigation of Graphene”“, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 099701 (2009).
- [93] F. Mangolini, J. B. McClimon, F. Rose und R. W. Carpick, „Accounting for Nanometer-Thick Adventitious Carbon Contamination in X-ray Absorption Spectra of Carbon-Based Materials“, *Anal. Chem.* **86**, 12258–12265 (2014).
- [94] H. Wahab, H.-C. Mertins, H. Timmers und T. J. Frankcombe, „X-ray absorption fine structure of carboxyl and other adventitious moieties attached to copper-supported graphene“, *Carbon* **141**, 457–466 (2019).
- [95] L. Pasquali, N. Mahne, A. Giglia, A. Verna, L. Sponza, R. Capelli, M. Bonfatti, F. Mezzadri, E. Galligani und S. Nannarone, „Analysis of Resonant Soft X-ray Reflectivity of Anisotropic Layered Materials“, *Surfaces* **4**, 18–30 (2021).
- [96] R. A. Rosenberg, P. J. Love und V. Rehn, „Polarization-dependent C(K) near-edge x-ray-absorption fine structure of graphite“, *Phys. Rev. B* **33**, 4034–4037 (1986).
- [97] P. Skytt, P. Glans, D. C. Mancini, J. Guo, N. Wassdahl, J. Nordgren und Y. Ma, „Angle-resolved soft-x-ray fluorescence and absorption study of graphite“, *Phys. Rev. B* **50**, 10457–10461 (1994).

- [98] P. A. Brühwiler, A. J. Maxwell, C. Puglia, A. Nilsson, S. Andersson und N. Mårtensson, „ π^* and σ^* Excitons in C 1s Absorption of Graphite“, Phys. Rev. Lett. **74**, 614–617 (1995).
- [99] R. Ahuja, P. A. Brühwiler, J. M. Wills, B. Johansson, N. Mårtensson und O. Eriksson, „Theoretical and experimental study of the graphite 1 s x-ray absorption edges“, Phys. Rev. B **54**, 14396–14404 (1996).
- [100] R. Ahuja, S. Auluck, J. Trygg, J. M. Wills, O. Eriksson und B. Johansson, „Electronic structure of graphite: Effect of hydrostatic pressure“, Phys. Rev. B **51**, 4813–4819 (1995).
- [101] J.-C. Charlier, X. Gonze und J.-P. Michenaud, „First-principles study of the electronic properties of graphite“, Phys. Rev. B **43**, 4579–4589 (1991).
- [102] C. Peth, F. Barkusky und K. Mann, „Near-edge x-ray absorption fine structure measurements using a laboratory-scale XUV source“, J. Phys. D: Appl. Phys. **41**, 105202 (2008).
- [103] J. M. Andre und R. Barchewitz, „Specular reflection of x rays in the anomalous dispersion region of the silicon K absorption edge“, Opt. Lett. **5**, 543–545 (1980).
- [104] H.-C. Mertins, P. M. Oppeneer, S. Valencia, W. Gudat, F. Senf und P. R. Bressler, „X-ray natural birefringence in reflection from graphite“, Phys. Rev. B **70**, 235106 (2004).
- [105] D. Pacilé, M. Papagno, A. Fraile Rodríguez, M. Grioni, L. Papagno, Ç. Ö. Girit, J. C. Meyer, G. E. Begtrup und A. Zettl, „Near-Edge X-Ray Absorption Fine-Structure Investigation of Graphene“, Phys. Rev. Lett. **101**, 066806 (2008).
- [106] H. Vita, St. Böttcher, P. Leicht, K. Horn, A. B. Shick und F. Maca, „Electronic structure and magnetic properties of cobalt intercalated in graphene on Ir(111)“, Phys. Rev. B **90**, 165432 (2014).
- [107] G. Bertoni, L. Calmels, A. Altibelli und V. Serin, „First-principles calculation of the electronic structure and EELS spectra at the graphene/Ni(111) interface“, Physical Review B **71**, 075402 (2005).
- [108] D. Marchenko, A. Varykhalov, J. Sánchez-Barriga, O. Rader, C. Carbone und G. Bihlmayer, „Highly spin-polarized Dirac fermions at the graphene/Co interface“, Phys. Rev. B **91**, 235431 (2015).
- [109] H.-C. Mertins, S. Valencia, W. Gudat, P. M. Oppeneer, O. Zaharko und H. Grimmer, „Direct Observation of Local Ferromagnetism on Carbon in C/Fe Multilayers“, Europhysics Letters **66**, 743–748 (2004).

-
- [110] L. Zhang, E. Pollak und W.-C. Wang, „Electronic structure study of ordering and interfacial interaction in graphene/Cu composites“, *Carbon* **50**, 5077–5083 (2012).
- [111] H. Wahab, C. Jansing, H.-C. Mertins, J. Kim, S.-H. Choi, A. Gaupp und H. Timmers, „The identification and characterisation of carbonaceous interface layers of graphene using polarisation-dependent X-ray reflectometry“, *Carbon* **137**, 252–265 (2018).
- [112] D. Prezzi, D. Eom, K. T. Rim, H. Zhou, M. Lefenfeld, S. Xiao, C. Nuckolls, T. F. Heinz, G. W. Flynn und M. S. Hybertsen, „Edge Structures for Nanoscale Graphene Islands on Co(0001) Surfaces“, *ACS Nano* **8**, 5765–5773 (2014).
- [113] D. Pacilé, S. Lisi, I. Di Bernardo, M. Papagno, L. Ferrari, M. Pisarra, M. Caputo, S. K. Mahatha, P. M. Sheverdyaeva, P. Moras, P. Lacovig, S. Lizzit, A. Baraldi, M. G. Betti und C. Carbone, „Electronic structure of graphene/Co interfaces“, *Phys. Rev. B* **90**, 195446 (2014).
- [114] J. Kuneš, P. M. Oppeneer, H.-C. Mertins, F. Schäfers, A. Gaupp, W. Gudat und P. Novák, „X-ray Faraday effect at the $L_{2,3}$ edges of Fe, Co, and Ni: Theory and experiment“, *Phys. Rev. B* **64**, 174417 (2001).
- [115] R. Nakajima, J. Stöhr und Y. U. Idzerda, „Electron-yield saturation effects in L -edge x-ray magnetic circular dichroism spectra of Fe, Co, and Ni“, *Phys. Rev. B* **59**, 6421–6429 (1999).
- [116] K. E. Sohn, M. D. Dimitriou, J. Genzer, D. A. Fischer, C. J. Hawker und E. J. Kramer, „Determination of the Electron Escape Depth for NEXAFS Spectroscopy“, *Langmuir* **25**, 6341–6348 (2009).
- [117] A. Kozbial, Z. Li, J. Sun, X. Gong, F. Zhou, Y. Wang, H. Xu, H. Liu und L. Li, „Understanding the intrinsic water wettability of graphite“, *Carbon* **74**, 218–225 (2014).
- [118] J. Robertson, „Amorphous carbon“, *Adv. Phys.* **35**, 317–374 (1986).
- [119] E. Inoue, K. Shihommatsu, J. Takahashi, H. Kato und Y. Homma, „Characterization of Au intercalation at the interface of graphene/polycrystalline Ni substrate“, *Surf. Sci.* **700**, 121613 (2020).
- [120] P. Hohenberg und W. Kohn, „Inhomogeneous Electron Gas“, *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).
- [121] R. G. Parr, „Density Functional Theory of Atoms and Molecules“, in *Horizons of Quantum Chemistry*, hrsg. von K. Fukui und B. Pullman (1980), S. 5–15.
- [122] P. R. Wallace, „The Band Theory of Graphite“, *Phys. Rev.* **71**, 622–634 (1947).

- [123] H. Nagayoshi, K. Nakao und Y. Uemura, „Band Theory of Graphite. I. Formalism of a New method of Calculation and the Fermi Surface of Graphite“, J. Phys. Soc. Jpn. **41**, 1480–1487 (1976).
- [124] U. von Barth und G. Grossmann, „Dynamical Calculations of X-Ray Absorption and Emission Spectra“, Phys. Scr. **21**, 580 (1980).
- [125] O. Wessely, O. Eriksson und M. I. Katsnelson, „Dynamical core-hole screening in the x-ray absorption spectra of graphite, C₆₀, and carbon nanotubes: A first-principles electronic structure study“, Phys. Rev. B **73**, 075402 (2006).
- [126] K. Schwarz, P. Blaha und G. K. H. Madsen, „Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences“, Comput. Phys. Commun. **147**, 71–76 (2002).

Eigene Publikationen und Vorträge

Publikationen

C. Jansing, H. Wahab, H. Timmers, A. Gaupp und H.-C. Mertins, „Soft-X-Ray Refractive Index by Reconciling Total-Electron-Yield with Specular Reflection: Experimental Determination of the Optical Constants of Graphite“, *J. Synchrotron Radiat.* **25**, 1433–1443 (2018).

H.-C. Mertins, C. Jansing, M. Krivenkov, A. Varykhalov, O. Rader, H. Wahab, H. Timmers, A. Gaupp, A. Sokolov, M. Tesch und P. M. Oppeneer, „Giant Magneto-Optical Faraday Effect of Graphene on Co in the Soft X-Ray Range“, *Phys. Rev. B* **98**, 064408 (2018).

H. Wahab, C. Jansing, H.-C. Mertins, H. J. Kim, S.-H. Choi, A. Gaupp und H. Timmers, „The Identification and Characterization of Carbonaceous Interface Layers of Graphene Using Polarization-Dependent X-Ray Reflectometry“, *Carbon* **137**, 252–265 (2018).

H.-C. Mertins, C. Jansing, M. Gilbert, M. Krivenkov, A. Varykhalov, O. Rader, H. Wahab, H. Timmers, A. Gaupp, A. Sokolov, D. Legut und P. M. Oppeneer, „Magneto-Optical Reflection Spectroscopy on Graphene/Co in the Soft X-Ray Range“, *J. Phys.: Conf. Ser.* **903**, 012025 (2017).

C. Jansing, H.-C. Mertins, A. Gaupp, A. Sokolov, M. Gilbert, H. Wahab und H. Timmers, „X-Ray Natural Linear Dichroism of Graphitic Materials across the Carbon K-Edge: Correction for Perturbing High-Order Harmonics“, *J. Phys.: Conf. Ser.* **712**, 012031 (2016).

C. Jansing, H.-C. Mertins, M. Gilbert, H. Wahab, H. Timmers, S.-H. Choi, A. Gaupp, M. Krivenkov, A. Varykhalov, O. Rader, D. Legut und P. M. Oppeneer, „X-Ray Natural Birefringence in Reflection from Graphene“, *Phys. Rev. B* **94**, 045422 (2016).

Ausgewählte Vorträge und Konferenzbeiträge

C. Jansing, H.-C. Mertins, M. Gilbert, M. Krivenkov, A. Varykhalov, O. Rader, A. Gaupp, A. Sokolov, H. Wahab, H. Timmers, D. Legut und P. M. Oppeneer, *Decoupling of the Graphene/Ferromagnet Interface by Gold Intercalation: Effect on Optical Constants*, Vortrag, Frühjahrstagung der DPG, Berlin, 2018.

C. Jansing, H.-C. Mertins, M. Gilbert, M. Krivenkov, A. Varykhalov, O. Rader, A. Gaupp, A. Sokolov, H. Wahab, H. Timmers, D. Legut und P. M. Oppeneer, *Magneto-Optical Polarization Spectroscopy on Graphene/Metal Interfaces in the Soft-X-Ray Regime Using Resonant Synchrotron Radiation*, Vortrag, Frühjahrstagung der DPG, Dresden, 2017.

C. Jansing, H.-C. Mertins, A. Gaupp, M. Gilbert, A. Schümmer, A. Sokolov, O. Rader, A. Varykhalov, M. Krivenkov, H. Wahab, H. Timmers, S.-H. Choi, D. Legut und P. M. Oppeneer, *Determination of Soft X-Ray Optical Constants of Graphene by Transmission Spectroscopy*, Poster, Graphene Week, Warsaw, 2016.

C. Jansing, H.-C. Mertins, A. Gaupp, A. Sokolov, M. Gilbert, A. Schümmer, H. Wahab, H. Timmers, S.-H. Choi und D. Legut, *Determination of the Optical Constants of Graphene at the Carbon K-Edge by Transmission Spectroscopy*, Vortrag, Frühjahrstagung der DPG, Regensburg, 2016.

C. Jansing, H.-C. Mertins, H. Wahab, H. Timmers, A. Gaupp, A. Sokolov, M. Gilbert, M. Krivenkov, O. Rader, D. Legut und P. M. Oppeneer, *Looking for Magnetism in Graphene*, Seminar, UNSW Canberra, Australia, 2016.

C. Jansing, M. Gilbert, A. Gaupp, H.-C. Mertins, M. Tesch, A. Sokolov, S.-H. Choi, R. G. Elliman, H. Timmers, D. Legut und P. M. Oppeneer, *Investigation of the Natural X-Ray Birefringence of Graphene by Polarization Spectroscopy*, Vortrag, XAFS 16, International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure, 2015.

C. Jansing, M. F. Tesch, M. Gilbert, A. Gaupp, H.-C. Mertins, A. Sokolov, D. H. Shin, S.-H. Choi, H. Timmers, D. Legut und P. M. Oppeneer, *Observation of Natural X-Ray Birefringence of Graphene*, Vortrag, Frühjahrstagung der DPG, Berlin, 2015.

Danksagung

Herzlichen Dank für die Unterstützung während meiner Zeit in Steinfurt, vor/während/nach den Messzeiten und besonders beim Schreiben der Paper, dem Vorbereiten der Vorträge usw. an Hans-Christoph Mertins. Ohne den stetigen Austausch und die ein oder andere Motivationsansprache hätte ich das sicher nicht bis zum Ende durchgezogen.

Danke an Prof. Westphal, der mich auch nach so langer Zeit noch als Promovendin unterstützt hat und immer Verständnis für die schwierige letzte Phase hatte.

Und was hätte ich am Synchrotron wohl ohne den lieben Andreas Gaupp gemacht...danke für die unzähligen Stunden und Nächte, die wir zusammen am Polari-meter verbracht haben und die Engelsgeduld bei den Kerr-Justagen. Vielen Dank auch an Maxim Krivenkov und die AG um Oliver Rader, die uns mit geeigneten Proben versorgt haben. Für die Hilfe an der Beamline und die Möglichkeit, mit dem Reflektometer zu messen, bedanke ich mich bei Andrey Sokolov.

Danke an meine ehemalige AG und Kollegen der FH Münster Markus, Marc, Hud, Heiko, Marek und Andreas Galle für so viele Sachen wie Kaffee, Diskussionen, MiniMags und eine Menge Unterstützung bei den Messzeiten! Und auch wenn es keine Messung in die Diss geschafft hat, behalte ich die Messzeiten und die Unterstützung am DELTA, besonders durch Ulf, auch immer in positiver Erinnerung. Für die Durchführung der *ab initio*-Berechnungen und die gegenseitigen Besuche danke ich Dominik Legut herzlich.

Ein dickes Danke an meine lieben Arbeitskollegen der FH Dortmund, Ani und Felix, die für mich Klausuraufsichten übernommen haben, damit ich weiter an der Diss schreiben kann.

Liebe Rieke, dir lieben Dank für die leckeren Suppen und den Zuspruch in der heißen Phase. Ein großes Danke auch an René, der meine Launen und gesellschaftliche Abwesenheit in den letzten Monaten ertragen hat, ohne groß zu meckern (meistens)! Danke an all die lieben Menschen und meine Freundinnen, die an mich geglaubt haben, auch wenn ich selbst das schon lange nicht mehr getan habe.