Die magnetische Kopplung in ausgewählten Verbindungen

—

Neue Möglichkeiten und Entwicklungen der Rumpfanregungsspektroskopie mit zirkularpolarisierten Photonen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Physik
der Universität Hamburg
vorgelegt von
Klaus Attenkofer
aus
Landshut

Hamburg

2000

Gutachter der Dissertation: Prof. Dr. B. Sonntag
Prof. Dr. G. Materlik

Gutachter der Disputation: Prof. Dr. B. Sonntag
Prof. Dr. W. Wurth

Datum der Disputation: 22. Dezember 2000

Sprecher des Fachbereichs
Physik und Vorsitzender
des Promotionsausschusses: Prof. Dr. F.-W. Büßer

The magnetic coupling of selected systems
—
new potentialities and developments of the X-ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD)

Abstract

This thesis is demonstrating that X–ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD) is a qualified tool both for characterizing localized magnetic moments and probing magnetic coupling itself. To analyze the influence of the diverse components of the valence- and conduction bands on magnetic coupling the element– and symmetry–selectivity of core level spectroscopy is used. By the interpretation of the diverse absorption–edges, the inter– and intra-atomic coupling of the electronic states which cause the magnetic coupling can be probed separately and a mesoscopic model of the coupling mechanism can be formed.

The theoretical part illustrates how magnetic coupling can be associated with core level spectroscopy. It is shown which properties of different symmetries of the valence– and conduction–bands are the basis of the coupling model and how the diverse absorption edges can probe these. An essential tool is the atomic multiplet theory and its extension to the *Anderson impurity model*. Even in complex systems both the intra– and interatomic coupling of diverse open shells can be described.

In respect to the experimental improvements it was essential to construct an ultra high vacuum chamber for the soft X-ray range ($\hbar\omega$ <2000 eV) and to implement a similar experiment for the hard X–ray range ($\hbar\omega$ >2000 eV). Particularly the development of a four crystal monochromator for the hard X–ray range causes an improvement of the resolution power and a significant reduction of the systematic errors. Both are essential preconditions for a quantitative comparison of the data in the soft and hard X–ray range.

The Rare–Earth–Iron–Garnets and the Europium–Chalcogenides are exemplifying the procedure using the information of diverse absorption edges to characterize the magnetic coupling mechanism. In the case of the Garnets the magnetic coupling of all three different magnetic sublattices are qualitatively and quantitatively described. The magnetic coupling of the two Iron-sublattices can be explained by superexchange. Both the charge transfer from Oxygen to Iron and the magnetic moment localized at Oxygen is verified studying different absorption–edges of Iron and Oxygen. Consequently, a proof of the superexchange as the dominating coupling mechanism is done. In respect to the Rare–Earth–sublattices a similar charge transfer to the 4f-like orbitals which are forming the localized magnetic moments can be excluded. It is not yet decided whether a charge transfer or an exchange coupling of the conduction bands mediates the magnetic order. By means of the Europium–Chalcogenides it is demonstrated that the electronegativity of the Chalcogenide influences not only its own averaged and dichroic spectra but also the Europium. First atomic models of the absorption can simulate roughly the structure of the averaged and dichroic spectra. Accordingly, the magnetic coupling is based on superexchange and a competing exchange interaction. The change of the electronegativity of the Chalcogenide varies the relative strength of the two different coupling mechanisms. The combination of the results of the divers absorption–edges yields to a model of magnetism which explains the different mesoscopic magnetic coupling.

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit zeigt auf, wie mit Hilfe polarisationsabhängiger Rumpfanregungsspektroskopie (XMCD) die lokalisierten magnetischen Momente charakterisiert und Modelle der magnetischen Kopplung verifiziert werden. Um den Einfluß der unterschiedlichen Komponenten des Valenzbandes auf die magnetische Kopplung zu untersuchen, wird ein neuartiges Verfahren entwickelt, bei dem neben der Element– auch die Symmetrieselektivität der Rumpfanregungsspektroskopie verwendet wird. Durch die Interpretation verschiedener Absorptionskanten wird die inter– und intraatomare Kopplung der jeweiligen Zustände, die die magnetischen Kopplung bewirken, getrennt analysiert und ein Gesamtmodell des mikroskopischen Magnetismus entwickelt.

Der theoretische Teil der Arbeit erklärt den Zusammenhang zwischen der magnetischen Kopplung und der Absorptionsspektroskopie. Es wird gezeigt, welche Eigenschaften der unterschiedlichen Symmetrieen des Valenz– und Leitungsbandes die verschiedenen Kopplungsmodelle bedingen und wie diese mit Hilfe der verschiedenen resonanten Absorptionen charakterisiert werden. Wesentliches Hilfsmittel ist die atomare Multiplett–Theorie und ihre Erweiterung auf das *Anderson impurity model*. Selbst in komplexen Systemen kann neben der intraatomaren auch die interatomare Kopplung unterschiedlicher nichtgefüllter Schalen beschrieben werden.

Die Einbeziehung der unterschiedlichen Absorptionskanten erforderte den Bau einer Meßkammer für den weichen ($\hbar\omega$ <2000 eV) und die Realisierung eines entsprechenden Experimentes im harten Röntgenbereich ($\hbar\omega > 2000$ eV). Insbesondere die Entwicklung eines hochauflösenden Vier–Kristall–Monochromators für den harten Röntgenbereich führt neben einer verbesserten Auflösung zu einer deutlichen Reduktion der sytematischen Fehler. Beide Verbesserungen waren die Voraussetzung eines quantitativen Vergleiches zwischen Daten des weichen und harten Röntgenbereiches.

Am Beispiel der beiden Probensysteme der Selten–Erd–Eisen–Granate und der Europium–Chalkogenide wird gezeigt, wie unter Verwendung unterschiedlicher Absorptionskanten die magnetische Kopplung untersucht werden kann. Im Fall der Granate wird das magnetische Kopplungsverhalten der drei verschiedenen magnetischen Untergitter qualitativ und quantitativ beschrieben. Die magnetische Kopplung der beiden Eisen–Untergitter kann dem Superaustausch zugeordnet werden. Sowohl der Ladungstransfer vom Sauerstoff zum Eisen als auch das damit verbundene magnetische Moment am Ort des Sauerstoffes wird anhand der unterschiedlichen Absorptionen nachgewiesen. Es ist somit ein direkter Nachweis des Kopplungsmodells gelungen. Für das Selten–Erd–Untergitter kann ein entsprechender Ladungstransfer in die, das ionische magnetische Moment bildenden, 4f–artigen Zustände ausgeschlossen werden. Inwieweit ein Ladungsaustausch oder aber eine Austausch–Kopplung des Leitungsbandes die magnetische Ordnung vermittelt, kann nicht entschieden werden. Anhand der Europium–Chalkogenide wird demonstriert, daß die Änderung der Elektronegativität des unmagnetischen Ions zu einer starken Änderung der gemittelten und dichroischen Absorption des Europiums wie des Chalkogenides führt. Erste atomare Modelle der Absorption können die prinzipielle Struktur der gemittelten und dichroischen Absorption wiedergeben, und machen deutlich, daß neben dem Superaustausch konkurrierende Austausch–Wechselwirkungen zur Kopplung beitragen. Die Änderung der Elektrongativität des Chalkogenides verändert die relative Stärke der unterschiedlichen Kopplungsmechanismen, was zu dem unterschiedlichen mesoskopischen magnetischen Verhalten führt. Die Kombination der Einzelergebnisse erlaubt die Bildung eines Modells, das die Unterschiede dieser mesoskopischen magnetischen Kopplung erklärt.

Inhaltsverzeichnis

1 Motivation **1**

2 Theorie des Magnetismus **3**
2.1 Atomare Zustände im Festkörper 3
2.1.1 Der magnetische Hamiltonoperator im Einteilchenbild 3
2.1.2 Das Kristallfeld 5
2.2 Die Kopplungsmodelle 7
2.2.1 Hybridisierung und Austausch–Wechselwirkung 7
2.2.2 Indirekte Austausch–Wechselwirkungen 9
2.2.3 Übergangsmetalle und Selten–Erd–Verbindungen 13

3 Theoretische Aspekte des XMCD **15**
3.1 Der Übergangsoperator 15
3.1.1 Die Dirac–Gleichung 16
3.1.2 Fermis–Goldene Regel 19
3.2 Modellbeschreibungen 21
3.2.1 Das Ein–Elektronen–Bild im Erskine–Stern Modell 21
3.2.2 Das atomare Multiplettmodell 25
3.2.3 Das Anderson impurity model 28
3.2.4 Die Summenregeln 31
3.3 Die Element–und Symmetrie–Selektivität 34
3.3.1 Die $M_{4,5}$–Absorption 34
3.3.2 Die $L_{2,3}$–Absorption 35
3.3.3 Die L_1– und K–Absorption 38

4 Das Experiment **41**
4.1 Die Meßgröße μd 41
4.1.1 Das Absorptionsgesetz 42
4.1.2 Das Probenstromexperiment (TEY) 42
4.1.3 Das Transmissionsexperiment 45
4.2 Der Meßaufbau 46
4.2.1 Die Quelle 47
4.2.2 Der weiche Röntgenbereich 50
4.2.3 Der harte Röntgenbereich 52
4.3 Die Energiekalibrierung und Datennormierung 60
4.3.1 Die gemittelte Absorption 60
4.3.2 Die dichroische Absorption 62

5 Die Selten–Erd–Eisen–Granate **63**
5.1 Einführung und Grundlagen 63
5.2 Die Fe $L_{2,3}$–Absorption 65
5.3 Der Superaustausch 68
5.3.1 Die Eisen K–Absorption 68
5.3.2 Die Sauerstoff K–Absorption 75
5.4 Das Selten–Erd–Ion 79
5.4.1 Die $M_{4,5}$–Absorption 79
5.4.2 Temperaturabhängigkeit 81
5.5 Zusammenfassung 85

6 Die Europium–Chalkogenide **89**
6.1 Einführung 89
6.2 Die Europium $M_{4,5}$–Absorption 93
6.3 Die Europium $L_{2,3}$–Absorption 98
6.4 Die interatomare Kopplung 105
6.4.1 Die Europium L_1–Absorption 105
6.4.2 Die Sauerstoff K–Absorption 109
6.5 Zusammenfassung 112

A Theoretische Grundlagen **I**
A.1 Darstellung der Bandstruktur im Rahmen der LCAO Theorie I
A.2 Darstellung des Dipoloperators in Kugelflächenfunktionen II
A.3 Erskine–Stern Modell der Absorption II
A.4 Schönflies–Symbole II

B Das Experiment **VII**
B.1 Polarisationsgrad VII

C Kristallstruktur der Probensysteme **IX**
C.1 $Re_3Fe_5O_{12}$ IX

Kapitel 1

Motivation

Die Entwicklung der Elektrodynamik im Laufe des letzten Jahrhunderts hat deutlich gemacht, daß das Auftreten magnetischer Effekte, wie sie seit der Antike bereits bekannt sind, durch die Eigenschaften der elektrischen Ladungsträger erklärt werden kann. Mit der Formulierung der relativistischen Quantenmechanik und ihrer Erweiterung auf Vielteilchenprobleme sind neben einer Beschreibung der Ladungsträger selbst auch Modelle für verschiedene Typen von magnetischen Festkörpern gefunden worden. In einer wichtigen Gruppe werden durch lokalisierte Elektronen magnetische Momente gebildet, die über direkte oder indirekte Wechselwirkungen untereinander koppeln und so die magnetische Ordnung hervorrufen. Wichtige Vertreter sind alle Verbindungen der Selten–Erd–Metalle, eine Vielzahl der Übergangsmetalle, und insbesondere alle magnetischen Isolatoren und Halbleiter. Die Lokalisierung der magnetischen Momente legt das Modell eines Festkörpers nahe, welcher aus weitgehend ungestörten Ionenrümpfen und hybridisierten Valenzzuständen besteht. Die Rumpfanregungsspektroskopie, bei der ein Röntgenphoton von einem Ionenrumpf absorbiert wird, ist ein Meßverfahren, bei dem sowohl die Ionenrümpfe als auch die unbesetzten Leitungsbandzustände untersucht werden können. Bestimmt wird die Abhängigkeit der Photonen–Absorptionswahrscheinlichkeit von der Energie der Photonen. Insbesondere der Effekt der dichroischen Absorption in magnetischen Festkörpern, bei dem die Differenz zwischen der Absorption von rechts– und links–zirkular polarisierter Strahlung gemessen wird, spiegelt neben der Bandstruktur die inter– und intraatomaren Austausch–Wechselwirkungen wider. Inwieweit die verschiedenen Absorptionskanten unterschiedliche Informationen über die magnetischen Momente und ihre Kopplung enthalten, ist Gegenstand dieser Arbeit.

Hierzu wird im theoretischen Teil eine Einführung unterschiedlicher Kopplungsmodelle lokalisierter Momente gegeben, wobei der Grundzustand durch eine Summe verschiedener ionischer Zustände beschrieben wird. In einem atomaren Modell der Absorption wird gezeigt, wie aufgrund der Elektron–Loch–Wechselwirkungen diese unterschiedlichen ionischen Zustände im Spektrum energetisch aufspalten, so daß das Polarisationsverhalten und die Absorptionsstärke der verschiedenen ionischen Zustände getrennt untersucht werden können. Es muß dabei zwischen den verschiedenen Kanten unterschieden werden, die durch die Symmetrie des Rumpfloches charakerisiert sind, welches bei der Absorption eines Röntgen–Photons entsteht. Unter Anwendung der Dipolauswahlregeln kann gezeigt werden, daß der Endzustand der verschiedenen Absorptionskanten durch die unterschiedlichen Symmetrieanteile der Leitungsbandzustände bestimmt ist. Die Behandlung der Absorption im atomaren Modell, beziehungsweise in ihrer Erweiterung für Systeme mit hybridisierten Valenzzuständen, dem *Anderson impurity model*, erläutert den element– und symmetriespezifischen Charakter der Rumpfanregungsspektroskopie.

Es kann so gezeigt werden, wie Wechselwirkungen des Anfangszustandes sowohl qualitativ als auch quantitativ bestimmt werden können. Die dichroische Absorption bildet hierbei ein wesentliches Hilfsmittel, die intraatomare Kopplung zwischen den lokalisierten Momenten und den Valenzzuständen zu bestimmen.

Experimentell erfordert dieses Vorgehen die Einbeziehung der unterschiedlichen Absorptionskanten in die Interpretation, so daß Experimente im sogenannten weichen (500 eV-2000 eV) wie auch im harten Röntgenbereich ($\hbar\omega > 2000\,\mathrm{eV}$) notwendig sind. Die Einteilung der beiden Photonen–Energiebereiche beruht auf den stark unterschiedlichen experimentellen Bedingungen. Die geringe Absorptionslänge niederenergetischer Photonen im weichen Röntgenbereich führt dazu, daß die Messungen meist im Ultra–Hoch–Vakuum *UHV* ($\mathrm{p} < 10^{-9}\,\mathrm{mbar}$) durchgeführt werden müssen und nur selten Proben vorliegen, deren Dicke eine Transmissionsmessung zulassen. Deshalb ist im Rahmen dieser Arbeit eine UHV–Kammer mit einem integrierten supraleitenden Magnetsystem von maximal 3 T externer magnetischer Induktion entwickelt worden. Zur Detektion der Absorption ist der Probenhalter mit einer integrierten Gesamt–Photoelektronenausbeute–Probenstrom–Messung ausgestattet worden.

Im Gegensatz dazu können die Experimente im harten Röntgenbereich unter Vorvakuum–Bedingungen ($\mathrm{p} \approx 10^{0}\,\mathrm{mbar}$) durchgeführt werden. Typischerweise wird die Transmission der Probe bestimmt. Um die energetische Aufspaltung und das Amplitudenverhältnis unterschiedlicher Beiträge bestmöglich zu bestimmen, wurde ein Meßplatz aufgebaut, der den Einsatz eines Vier–Kristall–Monochromators sowohl für spingemittelte wie auch für dichroische Messungen erlaubt. Neben einer erzielten Auflösung von $\Delta E/E \approx 8 \cdot 10^{-5}$, konnte so die spektrale Reinheit, also das Verhältnis von Photonen nomineller Energie zu anderen energetischen Anteilen im Spektrum von 10^{-3} auf 10^{-6} verbessert werden. Dies erlaubt eine zuverlässige Amplitudenbestimmung der Übergänge. Die Kombination des dichroischen Meßaufbaus mit einer Referenzprobe, wie es für gemittelte Absorptionsmessungen üblich ist, erlaubt eine relative Energiekalibrierung mit einer Genauigkeit von besser als $10^{-2}\,\mathrm{eV}$. Zum Vergleich der energetischen Aufspaltungen verschiedener Proben ist dies ein unverzichtbares Werkzeug.

Als Probensysteme dienen die Selten–Erd–Eisen–Granate und die ferromagnetischen Vertreter der Europium–Chalkogeniden. Die Auswahl der untersuchten Probensysteme erlaubt exemplarisch an Vertretern der beiden magnetisch wichtigsten Klassen der Übergangsmetalle und der Selten–Erd–Verbindungen eine Korrelation zwischen der dichroischen Absorption und den inter– und intraatomaren Kopplungen herzustellen. Der Einfluß der freien Ladungsträger, die lokale Symmetrie und die Beschaffenheit des lokalen Momentes selbst kann so bestimmt werden. Der Vergleich zwischen EuO und EuS zeigt zusätzlich, wie sich die zunehmende Hybridisierung sowohl in spektroskopischer wie auch in magnetischer Hinsicht auswirkt. Ein besonderes Augenmerk gilt dabei der Diskussion, inwieweit die Rumpfanregungsspektroskopie Rückschlüsse auf den Grundzustand des Systems zuläßt, beziehungsweise die Gestalt des Spektrums durch den inter– und intraatomaren Relaxationsprozeß bestimmt ist.

Im Gegensatz zu allen indirekten Meßmethoden, die das magnetische Moment messen, gibt die Rumpfanregungsspektroskopie ein direktes Abbild der elektronischen Wechselwirkungen im Festkörper. Die vorliegende Arbeit zeigt, wie in einem atomaren Modell sowohl der Magnetismus wie auch die Absorption erklärt werden kann. Neben einer prinzipiellen Bestätigung eines Kopplungsmodells können so auch Parameter der Kopplung bestimmt werden.

Kapitel 2

Zusammenhang zwischen magnetischen Größen und elektronischer Struktur

Aufgabe des theoretischen Teils dieser Arbeit ist es, den Zusammenhang zwischen Magnetismus und Informationen, die aus der Spektroskopie gewonnen werden können, aufzuzeigen. Der folgende Abschnitt erläutert die Beziehung zwischen elektronischer Struktur und magnetischem Verhalten. Das für Nicht–Metalle entscheidende Problem von lokalisierten magnetischen Momenten und deren Kopplung untereinander steht dabei im Vordergrund. Das nachfolgende Kapitel 3 wird den Zusammenhang zwischen Spektroskopie und elektronischer Struktur aufzeigen. Die Einheiten entsprechen den SI–Einheiten. Eine Ausnahme stellt die Angabe der Photonenenergie dar, die in [eV] angegeben wird.

2.1 Beschreibung von Festkörperzuständen durch atomare Niveaus

Für stark lokalisierte Systeme, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden, lassen sich die Leitungsband– und Valenzzustände mit Hilfe gestörter atomarer Niveaus ausdrücken. Im nachfolgenden Text werden die wesentlichen atomaren Wechselwirkungen eingeführt. In einem zweiten Schritt wird aufgezeigt, wie die Störung der Nachbaratome aufgrund der Symmetrie–Erniedrigung zur Aufspaltung der entarteten atomaren Zustände (Kristallfeld Theorie) und aufgrund des Überlappes der Wellenfunktionen zur Mischung eben dieser führt. Diese Hybridisierungen der atomaren Zustände werden an Hand der Linearkombination von atomaren Zuständen (*linear combination of atomic orbitals* LCAO) erläutert. In Hinblick auf die Spektroskopie erlaubt diese atomare Betrachtungsweise des Festkörpers eine einfache Übertragung der erfolgreichen atomaren Multiplett–Theorie zur Beschreibung der Absorption im Festkörper, wie dies in Kapitel 3 ausgeführt ist.

2.1.1 Der magnetische Hamiltonoperator im Einteilchenbild

Grundlage der Beschreibung des Magnetismus ist die vollrelativistische Dirac–Gleichung. Da die für den Magnetismus relevanten Energien deutlich kleiner als die Ruheenergie des Elektrons sind, kann der positive wie negative Lösungsansatz durch eine Foldy Wouthuy Transformation [FOL 58] entkoppelt werden, so daß man die Pauli–Gleichung für ein

Einteilchen–Problem erhält [WHITE].

$$\mathcal{H} = \left[mc^2 + \frac{1}{2m}\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 - \frac{p^4}{8m^3c^2}\right] + e\Phi - \frac{e\hbar}{2mc}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{H}_{const} + i\frac{e\hbar^2}{8m^2c^2}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{E} - \frac{e\hbar}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{p} - \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2}\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{E} \tag{2.1}$$

Die Nomenklatur entspricht der üblichen Schreibweise. $\mathbf{p}$ drückt dabei den kinetischen Impuls, $\mathbf{A}$ das Vektorpotential, $\boldsymbol{\sigma}$ den Spin in der Darstellung der Pauli–Matrizen, $\mathbf{H}$ das Magnetfeld und $\mathbf{E}$ das elektrische Feld aus. Φ stellt das elektrostatische Potential dar. Wechselwirkungen der Ladungsträger untereinander und Energiebeiträge, die auf die Antisymmetrisierung der Gesamtwellenfunktion zurückzuführen sind (Pauli–Prinzip), können in dem Einteilchenmodell näherungsweise durch Korrekturterme des elektrischen Potentials berücksichtigt werden [NOL 95]. Im Bezug auf das magnetische Verhalten sind die letzten vier Terme von Bedeutung, da sie entweder das Magnetfeld $\mathbf{H}$ oder aber den Spin des Elektrons enthalten. Die nachfolgenden Betrachtungen gehen davon aus, daß das elektrische Potential näherungsweise durch ein Zentralpotential beschrieben werden kann.

- *Der paramagnetische und diamagnetische Anteil*

  $$-\frac{e\hbar}{2mc}\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{H} \tag{2.2}$$

  Dieser Term stellt die Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Magnetfeld dar. Zusätzlich treten Wechselwirkungen in Verbindung mit der Bewegung der Teilchen auf. Unter Berücksichtigung von $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{H}\times\mathbf{r}$ und der Eichung $\boldsymbol{\nabla}\cdot\mathbf{A} = 0$ ergibt der kinetische Term

  $$\frac{1}{2m}\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e}{2mc}(\mathbf{r}\times\mathbf{p})\cdot\mathbf{H} + \frac{e^2}{8mc^2}(\mathbf{H}\times\mathbf{r})^2\,. \tag{2.3}$$

  Der zweite Term enthält im atomaren Fall das magnetische Bahnmoment. Es gilt $\boldsymbol{\mu}_l = \frac{e}{2mc}\mathbf{r}\times\mathbf{p} = -\frac{|e|\hbar}{2mc}\mathbf{l} = -\mu_B\mathbf{l}$, so daß die Summe aus Bahn– und Spin–Wechselwirkung die paramagnetische Wechselwirkung beschreibt. Die Konstante $\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2mc}$ wird als Bohr'sches Magneton bezeichnet. Der dritte Term beschreibt den diamagnetischen Term der magnetischen Wechselwirkung.

- *Spin–Bahn–Wechselwirkung*

  $$i\frac{e\hbar^2}{8m^2c^2}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{E} - \frac{e\hbar}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{p} \tag{2.4}$$

  Diese beiden Terme verbinden den Spin mit dem elektrischen Feld. Da der Festkörper als Störung der atomaren Niveaus behandelt werden soll, kann das Potential als stationär und zentrosymmetrisch angesehen werden, so daß $\boldsymbol{\nabla}\times\mathbf{E} = 0$ ist. Berücksichtigt man das zentralsymmetrische elektrische Potential des Ionenrumpfes, so ergibt sich $\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{p} = -\frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial r}\boldsymbol{\sigma}\times\boldsymbol{p} = -\frac{\hbar}{r}\frac{\partial V}{\partial r}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{l}$. Es entsteht damit der Spin–Bahn–Wechselwirkungsterm:

  $$\frac{e\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial r}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{l} = \zeta\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{l} \tag{2.5}$$

  ζ wird als Spin–Bahn–Parameter bezeichnet.

- *Darwin Term;*

$$\frac{e\hbar^2}{8m^2c^2}\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{E} \tag{2.6}$$

Dieser Term beschreibt die Wechselwirkung des Elektrons, die aufgrund von Fluktuationen, in der klassischen Beschreibung "Zitterbewegung des Elektrons" genannt, entsteht. Er spielt bei der Beschreibung des magnetischen Verhaltens keine Rolle.

Vorausgesetzt, der Einfluß der Nachbaratome in einem Festkörper läßt sich mit Hilfe der Störungstheorie beschreiben, so kann aus den Gleichungen 2.2, 2.3 und 2.5 der für den Magnetismus entscheidende Hamilton–Operator

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \mu_B\left(\boldsymbol{l}+\boldsymbol{\sigma}\right)\cdot\mathbf{H} + \frac{e^2H^2}{8mc^2}\left(x^2+y^2\right) + \zeta\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{\sigma} + e\Phi \tag{2.7}$$

gebildet werden. Er beschreibt das Ein–Elektron–Problem, so daß eine atomare Beschreibung die Summation über alle Elektronen erfordert. In den meisten Fällen (zum Beispiel den $L_{1,2,3}$– $M_{4,5}$–Absorptionen der Selten–Erd–Ionen) wird von einer $\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$–Kopplung für Zustände einer offenen Schale ausgegangen, das heißt $\mathbf{J}^l = \mathbf{L}^l + \mathbf{S}^l = \sum\mathbf{l}_i + \sum\mathbf{s}_i$, wohingegen die Kopplung nichtgefüllter Schalen durch eine jj–Kopplung beschrieben wird ($\mathbf{J}^{tot} = \sum_l \mathbf{J}^l$). Die Elektron–Elektron–Wechselwirkungen können durch ein resultierendes Potential näherungsweise beschrieben werden. Sowohl diamagnetische wie auch paramagnetische Wechselwirkungen werden im Hamilton–Operator aus Gleichung 2.7 berücksichtigt. Die magnetische Dipol–Dipol–Wechselwirkung wird aufgrund des geringen Beitrages vernachlässigt. Um sie zu berücksichtigen, muß das durch die Nachbaratome hervorgerufene Magnetfeld durch das Vektorpotential ausgedrückt werden. Es wird gewöhnlich in einer Multipolentwicklung dargestellt.

Wie oben bereits erklärt, ist die ferromagnetische Kopplung ein Effekt, der das Ordnungsverhalten einer Ansammlung von Atomen beschreibt, und kann somit noch nicht im atomaren Hamilton–Operator gefunden werden. Hierzu muß der Gesamtzustand des Clusters beziehungsweise des Festkörpers berücksichtigt werden. Dies wird im Abschnitt 2.2 erfolgen.

2.1.2 Das Kristallfeld

Bringt man ein Atom in einen Festkörper beziehungsweise einen Cluster, so wird eine Beeinflussung der elektronischen Zustände durch das elektrische Feld erfolgen, welches durch die Elektronen der Nachbarn hervorgerufen wird. Diese elektrischen Felder werden als Kristallfelder bezeichnet und führen zu einer Erniedrigung der lokalen Symmetrie, was zu einer Aufspaltung ursprünglich entarteter Niveaus führt.

Zusätzlich kann durch die Erniedrigung der Symmetrie ein Ladungstransfer innerhalb eines Atoms zwischen unterschiedlichen Schalen (intraatomare Hybridisierung) oder aber zwischen unterschiedlichen Atomen erfolgen (interatomare Hybridisierung). Beide Effekte werden im Kapitel 2.2 erläutert, während der folgende Abschnitt die Aufspaltung der Einteilchen–Niveaus zum Inhalt hat. Zur Vereinfachung werden die Spin–Wechselwirkungen vernachlässigt.

Der Einfluß der Kristallfelder kann ausgehend vom atomaren Hamiltonoperator mit Hilfe der Störungstheorie beschrieben werden. Handelt es sich um ein stark lokalisiertes System, so lassen sich die Kristallfelder durch Felder nähern, die durch Punktladungen

am Ort der Nachbaratome hervorgerufen werden (*Kristall–Feld–Theorie*). Das Störpotential läßt sich in dieser Näherung als Entwicklung nach sphärischen Harmonischen angeben

$$V(r,\theta,\phi) = \sum_{l'}\sum_{m'} A_{l',m'} r^{l'} Y_{l',m'}(\theta,\phi). \tag{2.8}$$

Ein wichtiger Spezialfall ist das kubische System (zum Beispiel. EuO, FeO) mit der Symmetriegruppe O_h. Das Potential läßt sich durch

$$V = V_0 + \frac{2}{5} D r^4 \left\{ \frac{\sqrt{4\pi}}{3} Y_{4,0}(\theta,\phi) + \sqrt{\frac{5}{14}} \frac{\sqrt{4\pi}}{3} \left(Y_{4,4}(\theta,\phi) + Y_{4,-4}(\theta,\phi) \right) \right\} \tag{2.9}$$

beschreiben, wobei der Parameter $D = \frac{35Ze^2}{4a^5}$ ist. a ist der Abstand der Nachbarn und $-Ze$ deren effektive Ladung. Der erste Term V_0 führt zu einer Absenkung der Energie aller Zustände, so daß er häufig nicht berücksichtigt wird. Die Energie der atomaren Zustände unter Berücksichtigung der reduzierten Symmetrie des Festkörpers läßt sich somit durch $E_0 + \langle \Phi | V | \Phi' \rangle$ berechnen. Die so berechnete Matrix für d–artige Zustände lautet

$$m = \begin{array}{c} \\ 2 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \\ -2 \end{array} \begin{bmatrix} \tilde{E}_0 + Dq & & & & 5Dq \\ & \tilde{E}_0 - 4Dq & & & \\ & & \tilde{E}_0 + 6Dq & & \\ & & & \tilde{E}_0 - 4Dq & \\ 5Dq & & & & \tilde{E}_0 + Dq \end{bmatrix}.$$

$\tilde{E}_0$ ist als Summe des Eigenwertes des ungestörten Hamiltonoperators und dem Beitrag von V_0 definiert. Der Parameter q ist durch

$$q = \frac{2}{105} \left\langle r^4 \right\rangle = \frac{2}{105} \int_0^\infty r^4 R_{nd}(r)^2 r^2 dr$$

definiert. $R_{nd}(r)$ ist die radiale Wellenfunktion des Ein–Elektronenzustandes mit den Quantenzahlen n und d. Die Eigenwerte der Matrix sind $E = \tilde{E}_0 - 4Dq$ für Wellenfunktionen der Symmetrie $Y_{2,1}, Y_{2,-1}, \frac{1}{2}\{Y_{2,2} - Y_{2,-2}\}$ und $E = \tilde{E}_0 + 6Dq$ für $Y_{2,0}, \frac{1}{2}\{Y_{2,2} + Y_{2,-2}\}$. Die zehn d–artigen Niveaus (berücksichtigt man den Spinzustand) spalten folglich in zwei Gruppen von Zuständen auf. Die energetisch günstige mit 6–facher Entartung entspricht der T_{2g}–Symmetrie, die energetisch hochliegende mit 4–facher Entartung der E_g–Symmetrie. Die in der LCAO übliche Darstellung der beiden Symmetrien finden sich in Anhang A.1. Verschiedene andere Symmetrien wie die Tetraeder–Symmetrie und Verzerrungen der perfekten Gitterstruktur sind beispielsweise in [GOO 63] diskutiert.

Die Reduktion der Zentralsymmetrie durch das Kristallfeld hat zur Folge, daß l_z keine Observable mehr darstellt und somit m nicht mehr definiert ist. Anstelle dessen tritt die Symmetriequantenzahl. Anschaulich bedeutet dies, daß der Bahndrehimpuls um die Symmetrieachsen des Kristallfeldes präzediert. Wie das Beispiel des kubischen Kristallfeldes zeigt, ist jeder Bahnkristallzustand so zusammengesetzt, daß das Bahnmoment verschwindet. Dies wird in der Literatur als *orbital quenching* bezeichnet. Es kann gezeigt werden, daß das Auslöschen des Bahndrehimpulses in jeder Kristallsymmetrie erfolgt. Berücksichtigt man jedoch die Spin–Bahn–Wechselwirkung, so tritt für Zustände, deren Bahndrehimpuls von Null verschieden ist, eine weitere Aufspaltung auf. Als Folge setzt sich in diesen Fällen das beobachtete magnetische Moment aus einem Spin– und einem

Bahn–Moment zusammen [HEL 94]. Der beschriebene Effekt spielt keine entscheidende Rolle in Verbindungen der Übergangsmetalle, da hier die Spin–Bahn–Wechselwirkung relativ gering ist. Im Gegensatz hierzu dominiert für Selten–Erd–Verbindungen die Spin–Bahn–Wechselwirkung gegenüber der Kristallfeldaufspaltung, so daß das Gesamtmoment durch Spin– und Bahnmoment gebildet wird .

In der bisherigen Abhandlung ist der Fall eines einzelnen d–artigen Elektrons behandelt worden. Im Fall der 5d–Zustände der Selten–Erd–Verbindungen ist dies eine gute Näherung, da die 5d–Besetzung zwischen 0 und 1 variiert, so daß eine gegenseitige Beeinflussung vernachlässigt werden kann. Für den Fall mehrerer d–Elektronen wie im Fall des Fe^{3+} muß die atomare Symmetrie des Multipletts berücksichtigt werden. Dies bedeutet, daß der atomare, beziehungsweise ionische Gesamtdrehimpuls gebildet werden muß. Ähnlich wie im gezeigten Beispiel kann der Einfluß des Kristallfeldes durch Anwendung der Störungstheorie ermittelt werden [INUI]. Dominiert das Kristallfeld, so müssen zur Berechnung der Multipletts nicht die atomaren Wellenfunktionen, sondern die Kristallfeldzustände verwendet und die atomaren Wechselwirkungen als Störung betrachtet werden [INUI]. Im Anhang A.4 ist für unterschiedliche Besetzungen die jeweilige Symmetrie des Grundzustandes aufgezeigt. Besondere Bedeutung hat dies bei der Bestimmung der Dipolauswahlregeln unter Berücksichtigung der Festkörpersymmetrie, wie es im nachfolgenden Kapitel gezeigt wird.

2.2 Mikroskopische Beschreibung der magnetischen Wechselwirkung

Der Übergang von atomaren Zuständen zu molekularen beziehungsweise Festkörperzuständen wird im folgenden mit Hilfe der *Linear Combination of Atomic Orbitals* LCAO erläutert. Der so gezeigte Zusammenhang zwischen Festkörper– und atomaren Zuständen erlaubt die Korrelation zwischen der atomaren Absorptionstheorie, wie sie in Kapitel 3 erklärt wird, und dem Kopplungsverhalten.

2.2.1 Die Austausch–Wechselwirkung

In der bisherigen Behandlung der Festkörper in Form des Kristallfeldes handelt es sich um atomare Orbitale, die fest einem Atom zugeordnet werden können. Zusätzlich wird angenommen, daß l eine gute Quantenzahl darstellt. Um kovalente, oder aber metallische Bindungen zu beschreiben, muß die Mischung von Orbitalen unterschiedlicher Atome und unterschiedlicher Orbitale eines Atoms möglich sein. Dominiert der bandartige isotrope Charakter der interessierenden Zustände, wie im Fall des Leitungsbandes von Na, so wird die Symmetrie des Hamilton–Operators hauptsächlich durch die Festkörpersymmetrie und nicht durch die atomare Symmetrie bestimmt. Die Entwicklung der Zustände des Leitungsbandes kann im Basis–Satz der Ebenen Wellen erfolgen. Im Fall lokalisierter Momente zeigen jedoch die Wellenfunktionen einen stark atomaren Charakter, so daß die atomaren Zustände ein geeignetes Basis–System zur Beschreibung bilden. Durch Linearkombination von Orbitalen benachbarter Atome kann so der Gesamtzustand beschrieben werden. Diese Methode wird *Linear Combination of Atomic Orbitals* LCAO genannt. Ein Wesentliches Hilfsmittel der LCAO ist die Gruppentheorie. Da der Hamilton–Operator des Gesamtsystems die gleiche Symmetrie wie der Festkörper selbst zeigen muß, kann zur Vorauswahl der verschiedenen Mischungen von Orbitalen die Gruppentheorie angewendet werden. Im Fall komplexer Kristalltypen, wie den Granaten oder Perovskiten,

können anstelle der atomaren Wellenfunktionen molekulare Wellenfunktionen verwendet werden. Diese Erweiterung wird LCAO-MO genannt. Je nach Lokalisierungsgrad der Wellenfunktion kann die Berücksichtigung bereits weniger Nachbarn zu einer Konvergenz des Verfahrens führen [INUI].

Neben der Hybridisierung von Zuständen benachbarter Atome kann ebenfalls eine Hybridisierung verschiedener Bahndrehimpulsanteile des gleichen Atoms auftreten. Ein berühmtes Beispiel aus der Molekül–Physik ist die sp^3–Hybridisierung des C–Atoms. Im folgenden wird jeweils zwischen interatomarer Hybridisierung, also einer Mischung von Orbitalen unterschiedlicher Atome, und intraatomarer Hybridisierung, einer Mischung von unterschiedlichen Bahndrehimpulsanteilen eines Atoms, unterschieden.

Eine wesentliche Konsequenz aus dem Pauliprinzip und der Hybridisierung der atomaren Zustände ist die sogenannte Austausch–Wechselwirkung. Entsprechend den beiden unterschiedlichen Hybridisierungen kann sowohl eine intraatomare wie auch interatomare Austausch–Wechselwirkung definiert werden. Der Ursprung läßt sich gut am Beispiel eines 2–atomigen Moleküls zeigen. Beschränkt man sich auf einen s–artigen Zustand pro Atom, so muß die antisymmetrische Gesamtwellenfunktion aus den vier Slater–Determinanten

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(\mathbf{r}_1)\,\alpha(\sigma_1) & \phi_a(\mathbf{r}_2)\,\alpha(\sigma_2) \\ \phi_b(\mathbf{r}_1)\,\alpha(\sigma_1) & \phi_b(\mathbf{r}_2)\,\alpha(\sigma_2) \end{vmatrix}, \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(\mathbf{r}_1)\,\beta(\sigma_1) & \phi_a(\mathbf{r}_2)\,\beta(\sigma_2) \\ \phi_b(\mathbf{r}_1)\,\alpha(\sigma_1) & \phi_b(\mathbf{r}_2)\,\alpha(\sigma_2) \end{vmatrix}$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(\mathbf{r}_1)\,\alpha(\sigma_1) & \phi_a(\mathbf{r}_2)\,\alpha(\sigma_2) \\ \phi_b(\mathbf{r}_1)\,\beta(\sigma_1) & \phi_b(\mathbf{r}_2)\,\beta(\sigma_2) \end{vmatrix}, \psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(\mathbf{r}_1)\,\beta(\sigma_1) & \phi_a(\mathbf{r}_2)\,\beta(\sigma_2) \\ \phi_b(\mathbf{r}_1)\,\beta(\sigma_1) & \phi_b(\mathbf{r}_2)\,\beta(\sigma_2) \end{vmatrix}$$

durch Linearkombinationen gebildet werden. α und β kennzeichnet die beiden Spinzustände, der Index i=1,2 das Elektron$_1$ und Elektron$_2$, und a beziehungsweise b die beiden Atomorbitale. Der dazugehörige Hamilton–Operator ergibt sich als Summe der beiden atomaren Hamilton–Operatoren und dem Wechselwirkungsterm zwischen den beiden Elektronen $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0(\mathbf{r}_1) + \mathcal{H}_0(\mathbf{r}_2) + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - r_2|}$ (die Wechselwirkung der Elektronen mit dem jeweilig anderen Ionenrumpf wird in diesem Modell vernachlässigt), so daß ein Singulett mit der Energie $E^s = E_a + E_b + K_{ab} + J_{ab}$ und ein Triplett mit der Energie $E^t = E_a + E_b + K_{ab} - J_{ab}$ die Lösungen bilden. Die beiden Energien K_{ab} und das positive Austauschintegral J_{ab} sind durch

$$K_{ab} = \int\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{e^2}{r_{12}} |\phi_a(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_b(\mathbf{r}_2)|^2 \tag{2.10}$$

$$J_{ab} = \int\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_a^*(\mathbf{r}_1)\,\phi_b^*(\mathbf{r}_2)\,\frac{e^2}{r_{12}} \phi_b(\mathbf{r}_1)\,\phi_a(\mathbf{r}_2) \tag{2.11}$$

definiert. Im Fall des Triplett sind die Elektronen parallel, im Fall des Singulett antiparallel orientiert. Bemerkenswert ist, daß das Austauschintegral nur die Coulomb–Wechselwirkung einschließt und nur durch die Ortswellenfunktion, nicht aber aus den Spin-Wellenfunktionen gebildet wird. Dirac hat gezeigt, daß die gleichen Eigenwerte und Wellenfunktionen als Lösungen eines effektiven Spin–Operators betrachtet werden können, also eines Operators, der auf die Spin–Wellenfunktion wirkt. Er nimmt die Form $J\sigma_1 \cdot \sigma_2$ an, wobei J der Austauschparameter ist. Ist J positiv, so ergibt sich eine ferromagnetische Kopplung.

Das gezeigte Beispiel läßt sich auf einen Festkörper übertragen, bei dem die Elektronen–Wellenfunktionen durch s–artige Orbitale gebildet werden. Der Hamilton–Operator wird in diesem Fall mit

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \sum_{i,\alpha} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \tag{2.12}$$

beschrieben, wobei i und j jeweils die Indizes der unterschiedlichen Elektronen, α der Index der Ionenrümpfe darstellt. Analog zu der oben eingeführten interatomaren Austauschenergie läßt sich ein Ausdruck für die interatomare Austauschenergie des Festkörpers angeben:

$$\mathcal{H}_{ex} = \sum_{\alpha,\alpha',n,n'} J_{n,n'}\left(\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_{\alpha'}\right)\left[1/4 + \mathbf{S}\left(\mathbf{R}_\alpha\right) \cdot \mathbf{S}\left(\mathbf{R}_{\alpha'}\right)\right] \tag{2.13}$$

Der Ausdruck wird als Heisenberg–Austausch Hamiltonoperator bezeichnet und bescheibt die Austauschenergie der ionischen Gesamtspins $\mathbf{S}$ am Ort $\mathbf{R}_\alpha$ mit dem am Ort $\mathbf{R}'_\alpha$.

Wie bereits in der Einleitung festgestellt, resultiert die Austausch–Wechselwirkung aus dem Zusammenspiel von Pauli–Prinzip und Coulomb–Wechselwirkung. Verallgemeinert man das Beispiel auf beliebige Bahndrehimpulse, so sieht man, daß aufgrund der unterschiedlichen Wellenfunktionen das Austauschintegral vom Bahndrehimpuls und der magnetischen Quantenzahl abhängt.

Wie oben erwähnt, tritt neben der interatomaren Hybridisierung auch eine Intraatomare auf, also eine Mischung der Orbitale innerhalb eines Atoms. Ausgehend von dem Hartree–Fock–Verfahren, einem selbstkonsistenten Näherungsverfahren, bei dem die Wechselwirkung der Elektronen untereinander und die Antisymmetrisierung der Elektronen–Wellenfunktion berücksichtigt werden, wird die Coulomb– und Austauschenergie definiert. Die Definition der Coulomb– beziehungsweise Austauschenergie entspricht den Gleichungen 2.10 und 2.11, wobei die Parameter α und β jeweils durch die Einelektronen–Quantenzahlen (n, l, m, m_s) ersetzt werden. In Verbindung mit der interatomaren ist die intraatomare Austausch–Wechselwirkung wesentlich für das Kopplungsverhalten der Selten–Erd–Verbindungen verantwortlich (siehe Kapitel 2.2.3).

2.2.2 Indirekte Austausch–Wechselwirkungen

Üblicherweise wird zwischen direkter und indirekter Austausch–Wechselwirkung unterschieden. Unter direkter Wechselwirkung versteht man die Kopplung in Systemen, deren magnetisches Moment von den gleichen Elektronen gebildet wird, die für die Kopplung verantwortlich sind. Typische Vertreter sind die Metalle der Übergangsmetalle, bei denen die 3d–Zustände sowohl verantwortlich sind für das magnetische Moment und gleichzeitig einen Überlapp mit den Nachbaratomen zeigen. Alle anderen Kopplungsformen, bei denen kein direkter Überlapp der Wellenfunktionen vorhanden ist, bezeichnet man als indirekte Austausch–Wechselwirkung. Es werden einige prinzipiellen Typen unterschieden:

- *Rudermann–Kittel–Kasuya–Yosida–Wechselwirkung (RKKY)*: Die Kopplung von magnetischen Verunreinigungen in einer metallischen nichtmagnetischen Matrix ist von diesem Typ. Es wird davon ausgegangen, daß sich die magnetischen Momente in einem See von Ladungsträgern befinden, deren Spin–Wechselwirkung untereinander vernachlässigt werden kann. Eine indirekte Polarisation des Leitungsbandes erhält man aufgrund der Austausch–Wechselwirkung zwischen den lokalisierten magnetischen Elektronen und den delokalisierten Leitungsbandelektronen. Mit Hilfe der Störungstheorie in zweiter Ordnung mit dem Austauschterm zwischen Leitungsband und magnetischen Elektronen als Störoperator kann die Wechselwirkung berechnet werden. Vernachlässigt man die Spin–Bahn–Wechselwirkung des Leitungsbandes, so kann die Wechselwirkung zwischen den isolierten

magnetischen Ionen durch

$$\mathcal{H}_{WW}^{RKKY} = -\sum_{i,j} J_{i,j}^{RKKY} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \tag{2.14}$$

$$J_{i,j}^{RKKY} \propto g^2 \cdot n_e^{4/3} \cdot \frac{sin\,(2k_F R_{i,j}) - 2k_F R_{i,j} \cdot cos\,(2k_F R_{i,j})}{(2k_F R_{i,j})^4} \tag{2.15}$$

ausgedrückt werden. g ist dabei die Austausch–Konstante zwischen dem magnetischen Ion und der unmagnetischen Matrix, n_e die Elektronendichte der Matrix, k_F der Fermi–Impuls der Elektronen der Matrix und $R_{i,j}$ der Abstand der zu koppelnden magnetischen Ionen.

Entscheidend an dem Ergebnis ist, daß die Kopplung quadratisch von der Austauschkonstante zwischen Ion und Leitungsband und vor allem von der Ladungsträger–Dichte des Leitungsbandes abhängt. Im Fall eines Isolators oder eines Halbleiters bei tiefen Temperaturen kann diese Kopplung folglich keinen Beitrag liefern. Sollte jedoch die freie Ladungsträgerdichte durch Dotierung oder Störung der Gittersymmetrie von Null verschieden sein, so kann ein wesentlicher Beitrag durch diese Kopplung erfolgen. Die Abhängigkeit von der Austauschkonstante g bedeutet, daß sie vom Überlapp, also der Hybridisierung der lokalen magnetischen Zustände mit dem Leitungband abhängt [NOL 86].

- *Superaustausch* : Der Superaustausch beschreibt die magnetische Wechselwirkung in ferro– oder ferrimagnetischen Isolatoren. Zwei Atome 1 und 2 mit jeweils stark lokalisiertem magnetischen Moment S_1 und S_2 wechselwirken indirekt über ein unmagnetisches Ion, das zwischen den beiden magnetischen Ionen liegt. Dabei gibt das unmagnetische Ion kurzzeitig ein Elektron an einen der beiden Partner ab, wodurch das ursprünglich unmagnetische Ion ein magnetisches Moment erhält, welches über die magnetische Dipol–Wechselwirkung an den zweiten Nachbarn parallel koppelt. In einem zeitunabhängigen Modell bedeutet dies, daß sich der Grundzustand des Clusters, bestehend aus magnetischen und unmagnetischen Ionen, aus einer Summe beider Zustände zusammensetzt. Mathematisch läßt sich die Wechselwirkung wie im Heisenbergmodell durch den Störoperator $\mathcal{H}_{SA} = -J_{12}^{SA} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ beschreiben, wobei J_{12}^{SA} die effektive Kopplung der beiden Momente $\boldsymbol{S_1}$ und $\boldsymbol{S_2}$ darstellt. Die Kopplungskonstante hängt wesentlich von den elektronischen Gegebenheiten ab. Eine ausführliche Diskussion über Richtungsabhängigkeiten und Stärken der Kopplung findet sich in [GOO 63]. Hier sei nur erwähnt, daß die Kopplung sowohl eine ferromagnetische wie auch eine antiferromagnetische Ordnung zur Folge haben kann, was im wesentlichen von der Besetzung des magnetischen Zustandes abhängt. Ist der Zustand weniger als halb besetzt, so ist die parallele Einstellung eines zusätzlichen Elektrons nach den Hundschen Regeln energetisch die günstigste Möglichkeit, so daß das entstehende Moment am nichtmagnetischen Ion antiparallel dazu orientiert ist. Da das induzierte Moment am unmagnetischen Ion parallel zum zweiten magnetischen Ion durch Dipol–Dipol–Wechselwirkung koppelt, resultiert eine antiferromagnetische Kopplung. Falls jedoch die Schale mehr als halb gefüllt ist, ist das resultierende magnetische Moment des ersten Ions parallel zum unmagnetischen Ion, so daß insgesamt eine ferromagnetische Kopplung eintritt (siehe Abbildung 2.1) [GOO 63].

  Die bisherigen Erläuterungen beziehen sich im wesentlichen auf Übergangsmetallchalkogenide. Hierbei bildet das 3d–artige Niveau des Übergangsmetalles das

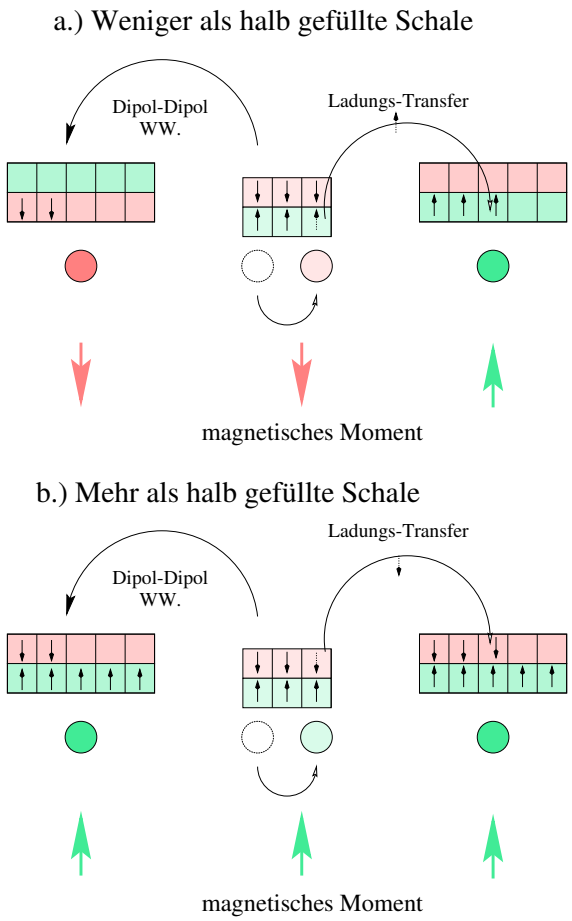


Abbildung 2.1: Die indirekte magnetische Kopplung in Isolatoren, der Superaustausch; zwei Ionen a und c mit einem lokalisierten magnetischen Moment $S_{1/2}$ zeigen keinen direkten Überlapp der atomaren Wellenfunktionen, sondern koppeln indirekt über ein zwischen ihnen befindliches unmagnetisches Ion. Dieser Kopplungsmechanismus wird als Superaustausch bezeichnet. Unterschieden werden die beiden Fälle a.) weniger als halb gefüllte magnetische Schale und b.) mehr als halb gefüllte Schale. In den schematischen Darstellungen sind die jeweiligen elektronischen Zustände, der Elektronentransfer und die magnetische Dipol–Dipol–Wechselwirkung angedeutet. Zusätzlich wird der magnetische Zustand des Gesamtions gezeigt. Eine genaue Beschreibung findet sich im Text.[GOO 63]

atomare magnetische Moment und das Chalkogenid vermittelt via Elektronentransfer und Dipol–Dipol–Wechselwirkung die Austausch–Wechselwirkung. Komplizierter erscheint die Situation in Selten–Erd–Chalkogeniden. Im Fall der Eu–Chalkogeniden sind zwei unterschiedliche Situationen denkbar. Zum einen kann eine direkte Hybridisierung zwischen den sp–Zuständen des Chalkogenides mit den 4f–Zuständen des Selten–Erd–Ions auftreten, dann kann das obere Modell angewendet werden, zum anderen kann die Hybridisierung mit den 5d–Zuständen des Europiums erfolgen. In diesem Fall muß zusätzlich die 5d–4f Austausch–Wechselwirkung berücksichtigt werden. Bemerkenswert ist, daß im ersten Fall eine ferromagnetische Kopplung resultiert, da das 4f–Niveau halb gefüllt ist, im zweiten Fall jedoch sowohl eine ferro– wie auch eine antiferromagnetische Kopplung resultieren kann, je nach Vorzeichen der 5d–4f Austausch–Wechselwirkung (siehe Abbildung 2.2). Eine Diskussion dieser Fragestellung erfolgt im Kapitel 6.

- *Doppelaustausch* : Der Doppelaustausch beschreibt einen indirekten Kopplungsmechanismus zwischen lokalisierten Ionen, die unterschiedliche Wertigkeiten annehmen können. Mit dem Kopplungsmechanismus verbunden ist eine Leitfähigkeit. Typische Vertreter sind dotierte La_3MnO_3 aus der Stoffklasse der Perovskite. Die Kopplung erfolgt dabei in einer ähnlichen Weise wie im Fall der RKKY–Wechselwirkung. Am Beispiel einer hypothetischen $Eu^{3+}O^{2-}Eu^{2+}$–Verbindung soll der Kopplungsmechanismus erklärt werden, wobei der Einfachheit halber eine $4f^{Eu}$-$2p^{O}$ Hybridisierung angenommen wird. Durch einen Elektronentransfer vom Sauerstoff zum dreiwertigen Europium entsteht kurzzeitig eine $Eu^{2+}O^{1-}Eu^{2+}$–

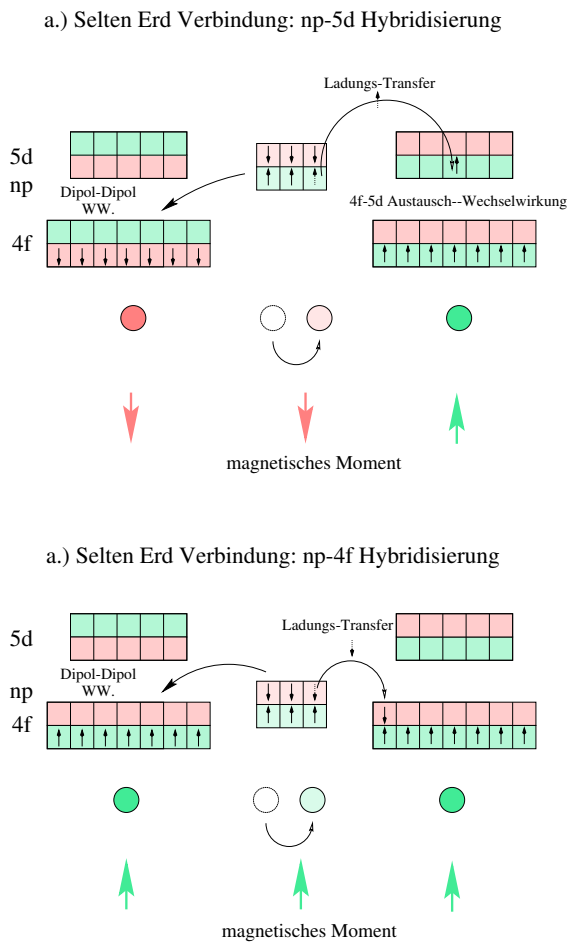


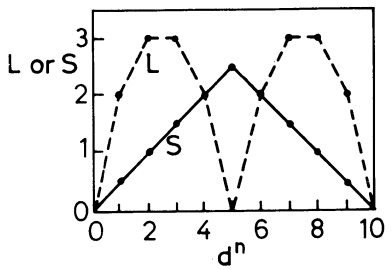
Abbildung 2.2: Analog zu Abbildung 2.1 ist der Superaustausch im Fall von Selten–Erd–Verbindungen schematisch gezeigt. Im Fall a.) tritt eine Hybridisierung zwischen dem Chalkogenid und dem 5d–artigen Zuständen auf. Aufgrund der intraatomaren 4f–5d Austausch–Wechselwirkung koppelt das 5d–Elektron mit dem 4f–Niveau. Für eine positive 4f–5d Kopplung würde man folglich eine Antiferromagnetische Kopplung erwarten. In b.) ist der Fall einer Hybridisierung der 4f–artigen Zustände mit den p–artigen des Chalkogenides angenommen. Der Kopplungsmechanismus folgt in diesem Fall dem Beispiel aus Abbildung 2.1. Da eine halbvolle 4f–Schale angenommen ist, resultiert eine ferromagnetische Kopplung. [GOO 63]

Konfiguration, die durch einen weiteren Transfer vom ursprünglich zweiwertigen Europium in die $Eu^{2+}O^{2-}Eu^{3+}$–Konfiguration relaxiert. Neben einem resultierenden Elektronentransfer ist auch die Vermittlung der magnetischen Momente verbunden. Analog zum Superaustausch ist es besonders günstig, ein Elektron mit parallelem Spin zu den übrigen sechs 4f–Europium–Elektronen vom Sauerstoff abzugeben. Das entstehende Loch kann nur aufgefüllt werden, wenn die beiden Europium–Ionen eine parallele Ausrichtung der Momente zeigen.

Im Gegensatz zur RKKY–Wechselwirkung, bei der die magnetische Wechselwirkung mit Hilfe der Störungstheorie bestimmt wird, kann im Fall des Doppelaustausches diese nicht angewandt werden, da die Leitfähigkeit nur gering ist und durch exakt dieselben Elektronen bewirkt wird, die auch für die magnetische Kopplung zuständig sind. Unter Vernachlässigung des Bahnmomentes kann jedoch die Energie des Transfer–Elektrons in Kombination mit den lokalisierten Momenten berechnet werden. Phänomenologisch kann die Wechselwirkung durch einen Störoperator der Form

$$\mathcal{H}_{Doppelaustausch} = -t \cdot \sum_{n=0}^{\infty} J_n \left(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2\right)^n \tag{2.16}$$

beschrieben werden. Er entspricht nicht dem in $\boldsymbol{S_i} \cdot \boldsymbol{S_j}$ linearen Heisenberg–Typ, wie er in den bisher behandelten Wechselwirkungen gefunden wird. Als wesentliche Konsequenz dieser Form ergibt sich für die Magnetisierung, daß ein verkippter Magnetismus entsteht. Eine entsprechende Diskussion findet sich im Kapitel 6.



Ti^{3+}, V^{4+}	$3d^1$	^2D
V^{3+}	$3d^2$	^3F
Cr^{3+}, V^{2+}	$3d^3$	^4F
Mn^{3+}, Cr^{2+}	$3d^4$	^5D
Fe^{3+}, Mn^{2+}	$3d^5$	^6S
Fe^{2+}	$3d^6$	^5D
Co^{2+}	$3d^7$	^4F
Ni^{2+}	$3d^8$	^3F
Cu^{2+}	$3d^9$	^2D

Abbildung 2.3: Darstellung der Grundzustandskonfiguration der Übergangsmetalle in Abhängigkeit von der Besetzung des 3d–Niveaus. In einem atomaren Bild sind die dazugehörigen spektroskopischen Bezeichnungen und die entsprechenden Spin– und Bahndrehimpulse aufgezeichnet. [WHITE]

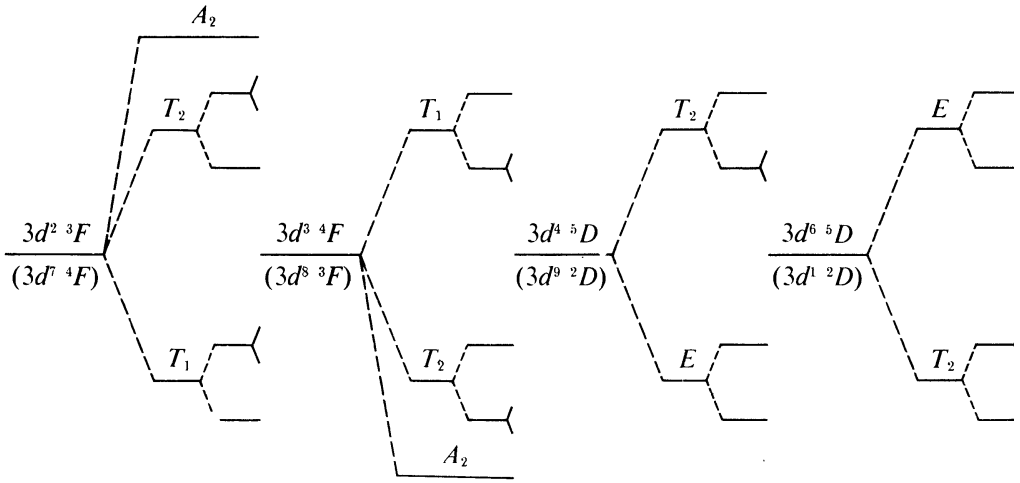


Abbildung 2.4: Am Beispiel des kubischen Kristallfeldes werden die Aufspaltungen der atomaren Zustände, wie sie oben gezeigt sind, dargestellt. Eine zusätzliche tetragonale Verzerrung bewirkt die zusätzliche Aufspaltung.[WHITE]

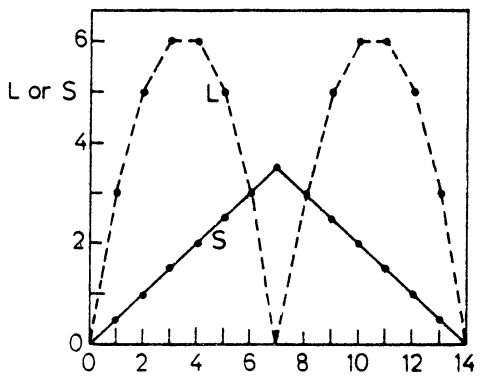
In Hinblick auf die Unterscheidung von Superaustausch und Doppelaustausch mit Hilfe der Rumpfanregungsspektroskopie ist anzumerken, daß der Grundzustand aus unterschiedlichen 4f–Konfigurationen zusammengesetzt ist [NOL 86].

2.2.3 Unterschiede zwischen Übergangsmetall– und Selten–Erd–Verbindungen

Wesentlicher Unterschied zwischen den Übergangsmetall– und den Selten–Erd–Verbindungen ist, daß die lokalisierten magnetischen Momente im ersten Fall durch die 3d–artigen Zustände, im zweiten Fall durch die 4f–artigen Zustände gebildet werden. Wie bereits oben besprochen, ist das 4f–Niveau weitestgehend durch die 5d–, 5p– und 5s–Elektronen vom Kristalleinfluß abgeschirmt. Aufgrund der starken Beeinflussung der 3d–artigen Zustände im Fall der Übergangsmetall–Verbindungen durch die umgebenden Ionen kann der Hamilton–Operator in der Form

$$(2.17)\quad \mathcal{H}^{3d}_{mag} = \mathcal{H}_{intraatomareCoulombww.} + \mathcal{H}_{Kristallfeld} + \mathcal{H}_{Spin-Bahn} + \mathcal{H}_{Zeeman}$$

geschrieben werden. Die Coulomb–Wechselwirkung innerhalb des Atoms in Verbindung mit den Einflüssen des Kristallfeldes sind die entscheidenden Wechselwirkungen, so daß



Ce^{3+}	$4f^1 5s^2 p^6$	$^2F_{5/2}$
Pr^{3+}	$4f^2 5s^2 p^6$	$^3H_4$
Nd^{3+}	$4f^3 5s^2 p^6$	$^4I_{9/2}$
Pm^{3+}	$4f^4 5s^2 p^6$	$^6I_4$
Sm^{3+}	$4f^5 5s^2 p^6$	$^6H_{5/2}$
Eu^{3+}	$4f^6 5s^2 p^6$	$^7F_0$
Gd^{3+}	$4f^7 5s^2 p^6$	$^8S_{7/2}$
Tb^{3+}	$4f^8 5s^2 p^6$	$^7F_6$
Dy^{3+}	$4f^9 5s^2 p^6$	$^6H_{15/2}$
Ho^{3+}	$4f^{10} 5s^2 p^6$	$^5I_8$
Er^{3+}	$4f^{11} 5s^2 p^6$	$^4I_{15/2}$
Tm^{3+}	$4f^{12} 5s^5 p^6$	$^3H_6$

Abbildung 2.5: Darstellung der Grundzustandskonfiguration der Selten–Erd–Verbindungen in Abhängigkeit von der Besetzung des 4f–Niveaus. In einem atomaren Bild sind die dazugehörigen spektroskopische Bezeichnung und die entsprechenden Spin– und Bahndrehimpulse aufgezeichnet.

die Spin–Bahn– und die Zeeman–Wechselwirkungen vernachlässigt werden können, oder aber mit Hilfe der Störungstheorie berücksichtigt werden können. Beide Terme sind wichtig, wenn magnetische Anisotropien untersucht werden sollen. Vernachlässigt man die Kopplung zwischen Bahndrehimpuls und Spin, so kann das Spin–Moment dem äußeren Magnetfeld frei folgen, wohingegen der Bahndrehimpuls an die Kristallsymmetrie gebunden ist und somit nur bestimmte Richtungen einnehmen kann. Beispiele für unterschiedliche Besetzungen des 3d–Niveaus und deren spektroskopische Symbole sind in Abbildung 2.3 abgebildet. Zusätzlich ist die Aufspaltung der atomaren Zustände der unterschiedlichen Besetzungen in einem kubischen Kristallfeld gezeigt [WHITE]. Die weitere Aufspaltung resultiert aus einer tetragonalen Verzerrung des kubischen Feldes. Eine um mehrere Größenordnungen kleinere Korrektur ergibt die Berücksichtigung der Spin–Bahn– und Zeeman–Wechselwirkung ([WHITE]).

Die starke Abschirmung des Kristallfeldes im Fall der Selten–Erd–Verbindungen führt zu einem Hamilton Operator der folgenden Hierarchie:

$$\mathcal{H}_{mag}^{4f} = \mathcal{H}_{intraatomare Coulomb ww.} + \mathcal{H}_{Spin-Bahn} + \mathcal{H}_{Kristallfeld} + \mathcal{H}_{Zeeman} \tag{2.18}$$

Die Spin–Bahn–Wechselwirkung ist hier gegenüber dem Kristallfeld führend. Infolgedessen tritt hier nur selten ein Auslöschen des Bahndrehimpulses auf. Die LS–Terme und die Grundzustands–Besetzung sind in Abbildung 2.5 gezeigt. Anzumerken ist, daß für die Leitungsbandzustände, also die 5d– und 6s– 6p– 5s– und 5p–Zustände, der Hamilton–Operator in der Form zutrifft, wie er am Beispiel der Übergangsmetalle diskutiert worden ist.

Im weiteren werden Zustände, deren Lokalisierung stark ausgeprägt ist und somit die intraatomare Coulomb–Wechselwirkung dominiert, in einem atomaren Modell beschrieben. Hierzu zählen die 3d–Zustände der Übergangsmetall–Verbindungen und die 4f–artigen Zustände der Selten–Erd–Verbindungen. Entsprechend der Besetzungszahl wird das atomare Multiplett gebildet und die sonstigen Wechselwirkungen als Störung dieses Zustandes aufgefaßt. Im Gegensatz dazu werden die Leitungsbandzustände, deren delokaler Charakter dominiert, im Ein–Elektronen–Bild beschrieben. Die wichtigsten Vertreter sind die 4p–artigen Zustände der Übergangsmetalle und die 6p–artigen der Selten–Erd–Verbindungen.

Kapitel 3

Theoretische Aspekte des XMCD

Nach der Erläuterung des Zusammenhanges zwischen magnetischem Verhalten und elektronischer Struktur gilt es zu klären, welche Aussagen mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie über das elektronische System und damit über den Magnetismus gemacht werden können. Es handelt es sich im Absorptionsfall um einen Ein–Photon–Prozeß, wobei das Photon vernichtet und die entsprechende Energie weitestgehend an das elektronische System abgegeben wird. Phänomenologisch läßt sich die Absorption mit Hilfe des materialabhängigen Absorptionskoeffizienten $\mu^{\pm}(E)$ und eines exponentiellen Zerfallsgesetzes beschreiben:

$$\frac{I_{anfang} - I_{transmittiert}}{I_{anfang}} = 1 - e^{-\mu^{\pm}(E)d} \tag{3.1}$$

Die Konstante $\mu^{\pm}(E)$ zeigt eine starke Abhängigkeit von der Photonenenergie. Im Fall der sogenannten resonanten Absorption, auch weiße Linie genannt, kann das Absorptionsspektrum der entsprechenden Zustandsdichte des Festkörpers zugeordnet werden. Es handelt sich dabei um elektronische Übergänge, bei der die Absorptionsenergie des Photons näherungsweise der Energiedifferenz zwischen Rumpfniveau und Leitungsband entspricht. Zusätzlich zur Energieabhängigkeit zeigt der Absorptionskoeffizient eine Abhängigkeit vom Polarisationsvektor des Photons. So tritt im Fall der Absorption von zirkular polarisierter Strahlung in einem ferromagnetischen Festkörper ein dichroischer Effekt auf, das heißt, für parallele beziehungsweise antiparallele Ausrichtung zwischen Magnetisierung und Photonen–Helizität ergeben sich die unterschiedlichen $\mu^{\pm}(E)$ Absorptionskoeffizienten. In der Literatur wird die gemittelte Differenz $\Delta\mu = (\mu^{+} - \mu^{-})$ als Xray Magnetic Circular Dichroism (XMCD) bezeichnet. Für den Photonenenergiebereich der resonanten Überhöhung ergibt sich im allgemeinen eine deutliche Verstärkung dieses Effektes.

3.1 Grundlagen der Wechselwirkung von Photonen mit Materie

Eine theoretische Beschreibung der Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischer Strahlung bedingt sowohl einen relativistischen als auch einen quantenmechanischen Ansatz. Dies sind die Voraussetzungen, um den fermionischen Charakter der Elektronen in einem Festkörper zu berücksichtigen. Der relativistische Ansatz ist wesentlich, da ansonsten Einflüsse auf das Spin–System und die Spin–Bahn–Wechselwirkung nicht beschrieben werden können.

3.1.1 Der Absorptionsprozeß in der Dipol–Näherung

Wie im Kapitel 2.1.1 beschrieben, kann aus der vollrelativistischen Dirac–Gleichung die Pauli–Gleichung 2.1 abgeleitet werden. Faßt man die relativistischen Korrekturen in dem Term RK zusammen, ergibt sich für den zeitabhängigen Term des Einteilchenproblems:

$$i\hbar\frac{\partial\psi\left(\mathbf{r},t\right)}{\partial t}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+e\Phi-\frac{i\hbar e}{mc}\mathbf{A}\cdot\nabla+\frac{e^2}{2mc}\mathbf{A}^2+RK\right]\psi\left(\mathbf{r},t\right) \tag{3.2}$$

Da die elektromagnetische Welle durch das Vektorpotential $\mathbf{A}$ dargestellt werden kann, ist der kinetische Impuls $\mathbf{p}$ durch den kanonischen Impuls $\mathbf{p}-\frac{e}{c}\mathbf{A}$ ersetzt worden. In dieser Form beschreibt der Hamiltonoperator sowohl das elektronische System, als auch das elektromagnetische Feld. Mit der Eichung $\nabla\mathbf{A}=0$ und $\Phi=0$ kann jedes zeitabhängige Wellenpaket durch eine Entwicklung in Ebenen Wellen dargestellt werden:

$$\mathbf{A}\left(\omega;\mathbf{r},t\right)=\sum_{\mathbf{k},\omega}\epsilon_{\mathbf{k},\omega}A_{\mathbf{k},\omega}\left(\omega\right)\left[e^{i\left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t+\delta_\omega\right)}+cc\right] \tag{3.3}$$

Der Polarisationsvektor $\epsilon_{\mathbf{k},\omega}$ beschreibt dabei die unterschiedlichen Photonen–Polarisationen.

Mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie kann die zeitliche Entwicklung des Systems beschrieben werden. Hierzu wird von einer bekannten Lösung des zeitunabhängigen Problems aus Gleichung 3.2 beziehungsweise des im Kapitel 2 beschriebenen Hamiltonoperators ausgegangen. Der zeitabhängige Störoperator wird durch

$$\mathcal{H}(t)=-\frac{i\hbar e}{m}\mathbf{A}\cdot\nabla+\frac{e^2}{2m}\mathbf{A}^2 \tag{3.4}$$

gebildet. Unter Verwendung der Wechselwirkungsdarstellung mit $\Psi_I(t)=e^{i\mathcal{H}_0 t/\hbar}\Psi(t)$ kann somit die zeitliche Entwicklung eines Zustandes durch eine Neumann–Reihe entwickelt werden. Bricht man diese nach dem ersten Entwicklungsterm ab, so erhält man die übliche Beschreibung

$$\Psi_I(t)=\Psi_I(t_0)+\frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t}d\acute{t}\mathcal{H}(\acute{t})\Psi_I(t_0) \tag{3.5}$$

Die Übergangsrate für einen Übergang von Ψ_i nach Ψ_f läßt sich dementsprechend durch die zeitliche Ableitung des Betragsquadrates $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}}\left|\langle\Psi_f|\Psi_i\rangle\right|^2$ berechnen. Setzt man den Ausdruck für die die zeitabhängigen Wellenfunktionen ein, so erhält man:

$$W_{fi}(t) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}}\left|\frac{1}{\hbar}\int_{t_0}^{t}d\acute{t}e^{\frac{i(E_f-E_i)\acute{t}}{\hbar}}\left\langle\Psi_f|\mathcal{H}(\acute{t})|\Psi_i\right\rangle\right|^2 \tag{3.6}$$

$$= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}}\left|\frac{1}{\hbar}\int_{t_0}^{t}d\acute{t}e^{\frac{i(E_f-E_i)\acute{t}}{\hbar}}\left\langle\Psi_f|-\frac{i\hbar e}{m}\mathbf{A}\cdot\nabla+\frac{e^2}{2m}\mathbf{A}^2|\Psi_i\right\rangle\right|^2 \tag{3.7}$$

$$\mu \propto W_{fi}(t) \tag{3.8}$$

Der lineare Term in $\mathbf{A}$ beschreibt alle Ein–Photonen–Prozesse im Sinne einer einfachen Absorption oder Emission. Die quadratischen Terme beschreiben Zwei–Photonen–Prozesse, und werden im folgenden vernachlässigt. Es ergibt sich unter Verwendung des nichtquantisierten, monoenergetischen polarisierten Photonenfeldes ($\mathbf{A}\left(\omega;\mathbf{r},t\right)\rightarrow A_0\left(\omega\right)$) für die Emission und Absorption:

$$\begin{aligned}W_{fi}(t) = {} & \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}}\left(\frac{e}{m}\right)^2\left|\int_{\Delta\omega}\mathrm{d}\omega A_0\left(\omega\right)\left[e^{i\delta_\omega}\left\langle\Psi_f|e^{i\mathbf{kr}}\hat{\epsilon}\cdot\nabla|\Psi_i\right\rangle\int_{t_0}^{t}d\acute{t}e^{i\left(\omega_{if}-\omega\right)\acute{t}}\right.\right.\\ & \left.\left.+e^{-i\delta_\omega}\left\langle\Psi_f|e^{-i\mathbf{kr}}\hat{\epsilon}\cdot\nabla|\Psi_i\right\rangle\int_{t_0}^{t}d\acute{t}e^{i\left(\omega_{if}+\omega\right)\acute{t}}\right]\right|^2\end{aligned} \tag{3.9}$$

Vernachlässigt man nun zusätzlich Kohärenzeffekte, so können beide Terme getrennt ausgewertet werden; die Absorption wird dabei vom ersten, die Emission vom zweiten Term beschrieben.

Für die Absorption benutzt man häufig die Schreibweise

$$W_{fi}^{abs}(t) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}}\left(2\int_{\Delta\omega}\mathrm{d}\omega\left[\frac{eA_0(\omega)}{m}\right]^2 |M_{fi}(\omega)|^2 F(t,\omega-\omega_{fi})\right) \tag{3.10}$$

wobei M_{fi} das sogenannte Matrix–Element darstellt.

$$M_{fi} = \left\langle \Psi_f | e^{i\mathbf{kr}}\hat{\epsilon}\cdot\nabla|\Psi_i\right\rangle \tag{3.11}$$

Die Funktion $F(t,\omega-\omega_{fi})$ kann in der Form

$$\lim_{t\to\infty} F(t,\tilde{\omega}) = \pi t\delta(\tilde{\omega}) \tag{3.12}$$

geschrieben werden, wobei $\tilde{\omega}=\omega-\omega_{fi}$ ist, so daß nur für Frequenzen mit $\omega=\omega_{fi}$ Beiträge zur Übergangsrate zu erwarten sind. So vereinfacht ergibt sich für die Übergangsrate:

$$W_{if}^{abs}(t) = 2\left[\frac{eA_0(\omega_{fi})}{m}\right]^2 |M_{fi}(\omega_{fi})|^2 \tag{3.13}$$

In bezug auf die Rumpfanregungsspektroskopie kann noch eine weitere wichtige Näherung, die sogenannte Dipolnäherung durchgeführt werden. Dazu wird der Exponentialterm im Wechselwirkungsoperator des Matrixelementes in einer Reihe entwickelt:

$$e^{i\mathbf{kr}} = 1+(i\mathbf{kr})+\frac{1}{2!}(i\mathbf{kr})^2+\cdots \tag{3.14}$$

Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Näherung ist, daß das Produkt $\mathbf{kr}$ wesentlich kleiner als 1 ist. Die typische Ausdehnung der Rumpf–Zustände im Festkörper ist deutlich kleiner 1 Å(siehe zum Beispiel [MAY 85]), während die Wellenzahl von 10 keV Photonen etwa 51 Å^{-1} beträgt. Es ist also zu erwarten, daß für die Rumpfanregungsspektroskopie Übergänge höherer Ordnung eine, wenn auch untergeordnete, Rolle spielen. Dabei ist zu beachten, daß mit zunehmender Photonenenergie die Bedeutung der höheren Ordnungen zunimmt.

In der nullten Näherung erhält man die sogenannte Dipolnäherung; das Matrixelement läßt sich folglich durch

$$M_{fi} = \hat{\epsilon}\cdot\langle\Psi_f|\nabla|\Psi_i\rangle \tag{3.15}$$

$$= \hat{\epsilon}\cdot\frac{i}{\hbar}\langle\Psi_f|\mathbf{p}|\Psi_i\rangle \tag{3.16}$$

$$= \hat{\epsilon}\cdot\frac{im}{\hbar}\langle\Psi_f|\dot{\mathbf{r}}|\Psi_i\rangle \tag{3.17}$$

beschreiben und unter Verwendung der Vertauschungsrelation $\dot{\mathbf{r}}=(i\hbar)^{-1}[\mathbf{r},\mathcal{H}_0]$ erhält man so:

$$M_{fi} = \hat{\epsilon}\cdot\frac{m}{\hbar^2}\langle\Psi_f|\mathbf{r}\mathcal{H}_0-\mathcal{H}_0\mathbf{r}|\Psi_i\rangle \tag{3.18}$$

$$= \hat{\epsilon}\cdot\frac{m}{\hbar^2}(E_i-E_f)\langle\Psi_f|\mathbf{r}|\Psi_i\rangle \tag{3.19}$$

Der Name Dipolnäherung läßt sich leicht verstehen, wenn man berücksichtigt, daß das elektrische Dipolmoment $\mathbf{D}$ durch $\mathbf{D} = -e\mathbf{r}$ definiert ist.

Der wesentliche Vorteil der Entwicklung des Störoperators in Multipole besteht in der Ableitung von Auswahlregeln, aufgrund deren nur Kombinationen von Wellenfunktionen bestimmter Symmetrie zum Matrixelement beitragen können. Exemplarisch seien hier die Dipol–Auswahlregel an einem sphärischen Modellsystem gezeigt:

Das Matrixelement läßt sich unter Verwendung von Kugelkoordinaten in der Dipolnäherung und unter Verwendung der Wellenfunktionen durch

$$\hat{\epsilon} \cdot \frac{m}{\hbar^2}(E_i - E_f) \langle \Psi_f | \mathbf{r} | \Psi_i \rangle = \sum_{q=0,\pm 1} \hat{\epsilon}_q I^q_{n'l'm';nml} \tag{3.20}$$

$$\mu \propto \sum_q \hat{\epsilon}_q I^q_{n'l'm';nml} \text{ mit } q = 0, \pm 1 \tag{3.21}$$

beschreiben. Das Matrixelement $I^q_{n'l'm';nml}$ läßt sich durch ein Radial– und ein Winkelintegral ausdrücken.

$$I^q_{n'l'm';nml} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^\infty \mathrm{d}r r^3 R_{n'l'}(r) R_{nl}(r) \cdot \int \mathrm{d}\Omega Y^\star_{l'm'}(\Theta, \Phi) Y_{1q}(\Theta, \Phi) Y_{lm}(\Theta, \Phi)$$

Entsprechend der Symmetrie der Kugelflächenfunktionen ergibt sich damit als Auswahlregel:

$$\Delta l = \pm 1 \tag{3.22}$$

$$\Delta m = \pm 1 \text{ für q } = \pm 1 \tag{3.23}$$

$$0 \text{ für q } = 0 \tag{3.24}$$

$$\Delta m_s = 0 \tag{3.25}$$

Erweitert man das Modell der Absorption auf ein Viel–Elektronen–Problem, so bilden die Anfangs– und Endzustände Vielteilchenwellenfunktionen. Zusätzlich wird der Dipoloperator $\mathbf{r}$ durch eine Summe über alle Einteilchen–Komponenten $\sum_i \mathbf{r}_i$ ersetzt werden.

Es muß jedoch betont werden, daß die Auswahlregeln in dieser Form nur gültig sind, wenn die Zentralsymmetrie vorliegt. Der starke Symmetriebruch des Festkörpers kann entsprechend der jeweiligen Symmetriegruppe des Festkörpers zu einer Verletzung dieser Auswahlregeln führen. So beobachtet man bei der K–Absorption von Atomen in tetraedischer Umgebung einen vom Kristallfeld abhängigen Beitrag der d–artigen Symmetrien der Wellenfunktion am Gesamtbeitrag des Matrixelementes [WES 97]. Da scheinbar ein Übergang mit $\Delta l = 2$ beobachtet wird, wird dieser Beitrag häufig in der Literatur als Quadrupolbeitrag bezeichnet. Dies führt zu Mißverständnissen, da je nach Symmetrie der Wellenfunktionen, die zur Berechnung der Matrixelemente verwendet werden, diese Beiträge im Dipolbeitrag enthalten sind. Eine mathematisch richtige Behandlung kann für Systeme, die mit Hilfe der LCAO–Theorie beschrieben werden können, analog zur Hybridisierungstheorie unter Verwendung der lokalen Symmetrie erreicht werden. Um die entsprechenden Auswahlregeln abzuleiten, müssen Wellenfunktion und Übergangsoperator in der entsprechenden Symmetriegruppe dargestellt werden. Exemplarisch wird dies für die Symmetriegruppe O_h im Fall der K–Absorption behandelt.

Die einfache Beschreibung des Dipoloperators im Fall der Zentrosymmetrie verdeutlicht die starke Abhängigkeit der Absorption von der Photonenpolarisation. Der Zusammenhang mit den jeweiligen Kanten wird im Kapitel 3.2 beschrieben.

3.1.2 Der Zusammenhang zwischen freier Zustandsdichte und Absorptionswahrscheinlichkeit

Geht man von einer Beschreibung der elektronischen Struktur des Festkörpers durch einen bestimmten Basissatz von Wellenfunktionen aus, deren Besetzungswahrscheinlichkeit den Entwicklungsparametern entspricht, kann das Übergangsmatrixelement M_{fi} wesentlich vereinfacht werden. Da im Fall der Rumpfanregungsspektroskopie das entstehende Loch gut durch atomare Wellenfunktionen, also in erster Näherung durch Kugelflächenfunktionen beschrieben wird, und damit die oben beschriebenen Dipol–Auswahlregelen Anwendung finden, werden in den folgenden Betrachtungen die Kugelflächenfunktionen als das beschreibende Basisfunktionensystem verwendet. Wie oben bereits ausgeführt, kann der Symmetriebruch des Festkörpers jedoch zu Abweichungen dieses einfachen theoretischen Ansatzes führen. Wichtig in diesem Zusammenhang ist, daß ebenfalls alle relativistischen Effekte, wie Spin–Bahn–Wechselwirkungen zu zusätzlichen Störungen der Symmetrie führen.

Unter Verwendung einer Dichtefunktion $\rho_{n'l'm'}(E)$, die die Zustandsdichte in Abhängigkeit der Quantenzahlen $n'l'm'$ beschreibt, kann ein Matrixelement gebildet werden, das für eine gegebene Hauptquantenzahl n' von der Energie unabhängig ist. Dieses wird nur noch von dem radialen– und winkelabhängigen Matrixelement bestimmt. Zusätzlich wird die Besetzung des entsprechenden Zustandes durch eine Fermi–Funktion $\mathrm{f}(E)$ beschrieben. Diese nimmt die Zahlenwerte 0 für besetzt und 1 für unbesetzt an.

$$W_{fi}^{abs}(t) = 2\left[\frac{eA_0(\omega_{fi})}{m}\right]^2 |M_{fi}(\omega_{fi})|^2 \tag{3.26}$$

$$= 2\left[\frac{eA_0(\omega_{fi})}{m}\right]^2 \left|\sum_{q=0,\pm1} \hat{\epsilon}_q I^q_{n'l'm';nml} \rho_{n'l'm'}(E)\, \mathrm{f}_{n'l'm'}(E)\right|^2 \tag{3.27}$$

Eine physikalische Bedeutung erhalten die beiden Funktionen $\rho_{n'l'm'}(E)$ und $\mathrm{f}_{n'l'm'}(E)$ im Ein–Elektronen–Modell. Hierin wird ein Elektron aus dem Rumpfniveau in das Leitungsband emittiert. Vernachlässigt man alle Wechselwirkungen des entstehenden Loches mit den übrigen Zuständen beziehungsweise berücksichtigt man nur die erhöhte effektive Kernladungszahl Z^{n+1} des Ionenrumpfes, so wird der Anfangszustand durch ein aufgefülltes Rumpfloch und der Elektronenzustandsdichte des Leitungsbandes ($|\Psi_i\rangle = |Rumpf\rangle \cdot |Leitungsband\rangle$), der angeregte, durch das Rumpfloch und ein zusätzliches Elektron im Leitungsband beschrieben ($|\Psi_f\rangle = |Rumpf + Loch\rangle \cdot |Leitungsband + e^-\rangle$). Unter Verwendung der Kugelflächenfunktionen zur Beschreibung des Übergangsmatrixelementes gibt $\rho_{n'l'm'}(E)$ die Entwicklungsparameter der Zustandsdichte nach Kugelflächenfunktionen und $\mathrm{f}(E)$ die Besetzungsstatistik. Zur Berechnung der Absorption werden nur sogenannte resonante Endzustände berücksichtigt. Alle Übergänge, bei denen die Energie des Photoelektrons an mehrere andere Leitungsband–Elektronen abgegeben werden, werden daher vernachlässigt. Beim Vergleich der experimentellen Resultate mit der Bandstruktur ist darauf zu achten, daß Beiträge zum Absorptionskoeffizienten, die nicht auf die resonante Absorption zurückzuführen sind, vor dem Vergleich durch Untergrundsubtraktion berücksichtigt werden. Neben dem Untergrundabzug in Form der Victoreen–Anpassung (siehe 4.1.1), der im wesentlichen Streuung und nichtresonante Beiträge anderer Anregungen beinhaltet, trägt auch der nichtresonante Anteil bei, welcher gewöhnlich durch eine arctan–Funktion beschrieben wird. Das resultierende Spektrum bildet im Ein–Elektronen–Bild ein Abbild der unbesetzten Zustandsdichte.

Eine Einschränkung der direkten Vergleichbarkeit zwischen resonanter Absorption und Zustandsdichte des Valenzbandes erhält man, wenn man berücksichtigt, daß die Limesbildung aus Gleichung 3.12 nur für unendlich lange Zeiten gültig ist. Physikalisch kann ein unendlich scharfer zeitlicher Übergang, wie er durch die $\delta(\omega - \omega_{fi})$ beschrieben wird, nicht auftreten. Aufgrund der endlichen Lebensdauer des angeregten Zustandes kann in Verbindung mit der Unschärferelation das entsprechende Energieniveau nicht beliebig scharf sein. Setzt man folglich bei der Berechnung der zeitlichen Entwicklungsparameter einen exponentiellen Zerfall mit der Lebensdauer τ an, so ergibt sich anstelle der $\delta(\omega - \omega_{fi})$–Funktion eine Lorentzfunktion der Form

$$W_{fi}^{abs}(t) = 2\left[\frac{eA_0(\omega_{fi})}{m}\right]^2 |M_{fi}(\omega)|^2 \frac{1}{(\omega - \omega_{fi})^2 + 1/4\tau^2} \tag{3.28}$$

Zwischen der Lebensdauer des angeregten Zustandes und der Halbwertsbreite besteht damit der Zusammenhang

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \tag{3.29}$$

Jeder mögliche Übergang ist folglich durch eine Lorentzfunktion verbreitert. Die Breite dieser liegt zwischen 2 eV und 4 eV und ist von der Lebensdauer der entsprechenden Zustände abhängig. Als eine Folge der mathematischen Eigenschaften der Lorentzfunktion ergibt sich für den Fall mehrerer möglicher Zerfallskanäle mit den Relaxationszeiten τ_l, folgender Zusammenhang der Einzelrelaxationszeiten mit der Linienbreite:

$$\Gamma = \sum_l \frac{\hbar}{\tau_l} \tag{3.30}$$

Für die Interpretation ergeben sich damit zwei unterschiedliche Probleme:

- *Prinzipielle Verbreiterung der einzelnen Übergänge;* es lassen sich folglich in der Absorptionsspektroskopie nur Eigenschaften und Strukturen der Zustandsdichte erkennen, die mindestens energetische Aufspaltungen in der Größenordnung der Lochlebensverbreiterung zeigen. Dies ist beispielsweise häufig im Bereich der Kristallfeldaufspaltung der Fall.

- *Unterschiedliche Verbreiterungen verschiedener Übergänge*; da die Lochlebensverbreiterung mit der Lebensdauer eines Zustandes verbunden ist, kann bei selektiver Anregung die Verbreiterung für unterschiedliche Übergänge unterschiedliche Größen annehmen. So zeigen die Spektren der $L_{2,3}$–Absorption von Übergangsmetallen deutlich schärfere Strukturen an der L_3–, als an der L_2–Absorption. Dort treten neben den üblichen Relaxationsprozessen zusätzliche strahlungslose Übergänge (zum Beispiel Auger– beziehungsweise Koster–Kronig–Prozesse) auf. Bezüglich der XMCD–Spektroskopie ist derzeit noch kein vergleichbarer Effekt berichtet worden, jedoch prinzipiell denkbar. Eventuelle Hinweise werden am Fall der entsprechenden Spektren diskutiert.

Die mathematische Entfaltung der Lochlebensverbreiterung ist zwar prinzipiell möglich, bedingt jedoch die Kenntnis der jeweiligen Lebensdauern und ist somit derzeit in einer exakten Weise nicht möglich. Entsprechende Arbeiten gehen von der Näherung identischer Verbreiterungen aller Übergänge aus [LOE 96].

Zusätzlich werden in der beschriebenen Näherung neben den Wechselwirkungen, die aufgrund des entstehenden Rumpfloches auftreten, auch keinerlei Wechselwirkungen der Bandelektronen berücksichtigt, die aufgrund der Veränderung der Besetzungszahl entstehen. Dennoch erlaubt dieses Modell den prinzipiellen Zusammenhang zwischen Bandstruktur und Absorptionsspektrum aufzuzeigen. Zusätzlich kann es das Auftreten dichroischer Effekte erklären, wie im folgenden gezeigt wird.

3.2 Die Beschreibung des Anfangs– und Endzustandes

Im Mittelpunkt des nachfolgenden Abschnittes steht die Erläuterung der dichroischen Absorption und der Wechselwirkungen, die durch das im Endzustand vorliegende Rumpfloch hervorgerufen werden. Bereits im einfachsten Beschreibungsmodell, dem Ein–Elektronen–Bild, kann das Auftreten der dichroischen Absorption durch Anwendung der Dipol–Auswahlregeln verstanden werden. Die unterschiedlichen Einflüsse verschiedener Aufspaltungen der atomaren Zustände aufgrund der Festkörperwechselwirkungen auf das beobachtete gemittelte und dichroische Spektrum können an diesem Modell untersucht werden.

Um die Auswirkungen des Rumpfloches im Endzustand zu verstehen, wird dieses Bild dem atomaren Modell gegenübergestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit beschränkt sich dieser Abschnitt auf die wesentlichen Auswirkungen des Rumpfloches am Beispiel der $L_{2,3}$–Absorption, wohingegen im nachfolgenden Kapitel die Eigenarten der einzelnen Kanten besprochen werden. Im Gegensatz zu der K– und L_1–Absorption, bei denen das Rumpfloch einen verschwindenden Bahndrehimpuls besitzt, zeigt das 2p–Rumpfloch alle denkbaren Wechselwirkungen und bildet somit den allgemeineren Fall. Neben der Beschreibung der atomaren Absorption wird insbesondere auf die Berücksichtigung von Bandzuständen eingegangen, also Zustände, die im atomaren Modell durch hybridisierte Orbitale gebildet werden.

3.2.1 Das Ein–Elektronen–Bild im Erskine–Stern Modell

Am Beispiel eines Ein–Elektronen–Bildes soll im folgenden das Entstehen einer dichroischen Absorption erklärt werden. Die wesentliche Näherung des nach Erskine und Stern benannten Modells [ERS 75] ist, daß die Zustände durch einen Produktansatz aus wasserstoffähnlichen Wellenfunktionen gebildet werden. Als Folge dieses Ansatzes werden alle Wechselwirkungen des Rumpfloches im Endzustand vernachlässigt. Anfangs– und Endzustand lassen sich folglich mit

$$|\Psi_i\rangle = |\Psi_{Rumpf^*}\rangle \left|\Psi_{2p^{l,m,s}}\right\rangle \tag{3.31}$$

$$|\Psi_f\rangle = |\Psi_{Rumpf^*}\rangle \left|\Psi_{nd/s^{l,m,s}}\right\rangle \rho_{l,m,s}\left(E_f\right) \mathrm{f}_{l,m,s}\left(E_f\right) \tag{3.32}$$

beschreiben. Der Zustand $|\Psi_{Rumpf^*}\rangle$ repräsentiert den atomaren Rumpfzustand mit dem entsprechenden Rumpfloch. Das Photoelektron im Endzustand $\left|\Psi_{nd/s^{l,l_m,s}}\right\rangle \rho_{l,m,s}\left(E_f\right) \mathrm{f}_{l,m,s}$ ist als Entwicklung des Leitungsbandes nach Kugelflächenfunktionen zu verstehen. Da der Beitrag der s–artigen Wellenfunktionen am Endzustand nur im Prozentbereich liegt, wird dieser normalerweise vernachlässigt. Es ergibt sich folglich als Matrixelement:

$$M_{fi} = \hat{\epsilon} \cdot \frac{m}{\hbar^2}(E_i - E_f) \left\langle \Psi_f \left| \mathbf{r} \right| \Psi_i \right\rangle \tag{3.33}$$

$$= \hat{\epsilon} \cdot \frac{m}{\hbar^2}(E_i - E_f) \left\langle \Psi_{2p^{l,m,s}} |\mathbf{r}| \Psi_{nd^{l,m,s}} \right\rangle \rho_{l,m,s}(E_f)\, \mathrm{f}_{l,m,s}(E_f) \tag{3.34}$$

	$p_{3/2}$ (L_3)				$p_{1/2}(L_2)$				$p_{3/2}$ (L_3)				$p_{1/2}(L_2)$			
	$\left\vert\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle$	$\left\vert\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right\rangle$	$\left\vert\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle$	$\left\vert\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\right\rangle$	$\left\vert\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle$	$\left\vert\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle$			$\left\vert\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle$	$\left\vert\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right\rangle$	$\left\vert\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle$	$\left\vert\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\right\rangle$	$\left\vert\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle$	$\left\vert\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle$	
	$\sigma_+ = \vert\langle\vert(x+iy)/r\vert\rangle\vert^2$								$\sigma_+ = \vert\langle\vert(x+iy)/r\vert\rangle\vert^2$							
$Y^{\downarrow}_{22}$	0	$\frac{1}{3}A$	0	0	$\frac{2}{3}A$	0			A	0	0	0	0	0		$Y^{\uparrow}_{22}$
$Y^{\downarrow}_{21}$	0	0	$\frac{2}{3}B$	0	0	$\frac{1}{3}B$			0	$\frac{2}{3}B$	0	0	$\frac{1}{3}B$	0		$Y^{\uparrow}_{21}$
$Y^{\downarrow}_{20}$	0	0	0	C	0	0			0	0	$\frac{1}{3}C$	0	0	$\frac{2}{3}C$		$Y^{\uparrow}_{20}$
$Y^{\downarrow}_{2-1}$	0	0	0	0	0	0			0	0	0	0	0	0		$Y^{\uparrow}_{2-1}$
$Y^{\downarrow}_{2-2}$	0	0	0	0	0	0			0	0	0	0	0	0		$Y^{\uparrow}_{2-2}$
	$\sigma_- = \vert\langle\vert(x-iy)/r\vert\rangle\vert^2$								$\sigma_- = \vert\langle\vert(x-iy)/r\vert\rangle\vert^2$							
$Y^{\downarrow}_{22}$	0	0	0	0	0	0			0	0	0	0	0	0		$Y^{\uparrow}_{22}$
$Y^{\downarrow}_{21}$	0	0	0	0	0	0			0	0	0	0	0	0		$Y^{\uparrow}_{21}$
$Y^{\downarrow}_{20}$	0	$\frac{1}{3}C$	0	0	$\frac{2}{3}C$	0			C	0	0	0	0	0		$Y^{\uparrow}_{20}$
$Y^{\downarrow}_{2-1}$	0	0	$\frac{2}{3}B$	0	0	$\frac{1}{3}B$			0	$\frac{2}{3}B$	0	0	$\frac{1}{3}B$	0		$Y^{\uparrow}_{2-1}$
$Y^{\downarrow}_{2-2}$	0	0	0	A	0	0			0	0	$\frac{1}{3}A$	0	0	$\frac{2}{3}A$		$Y^{\uparrow}_{2-2}$

Tabelle 3.1: Mögliche Übergänge an der $L_{2,3}$–Absorption [SMI92];

In dieser Darstellung läßt sich das eigentliche Übergangsmatrixelement $\left\langle \Psi_{2p^{l,m,s}} |\mathbf{r}| \Psi_{nd^{l,m,s}} \right\rangle$ durch Ausnützung der Symmetrie also unter Verwendung der Clebsch–Gordon–Koeffizienten und der Bestimmung der radialen Matrixelemente berechnen. Mit Hilfe der Schreibweise des Übergangsoperators $\hat{\epsilon}_p m \cdot \mathbf{r} = (x \pm iy)/r \cdot r$ für rechts– beziehungsweise links–zirkular polarisierte Photonen lassen sich somit drei unterschiedliche Gruppen von Übergängen ausmachen.

$$A = |\langle Y_{2\pm2}| (x \pm iy)/r |Y_{1\pm1}\rangle|^2 R^2 \tag{3.35}$$

$$B = \left|\langle Y_{2\pm1}| \left(x \pm iy\right)/r \left|Y_{10}\right\rangle\right|^2 R^2 \tag{3.36}$$

$$C = \left|\langle Y_{20}| \left(x \pm iy\right)/r \left|Y_{1\mp1}\right\rangle\right|^2 R^2 \tag{3.37}$$

Das radiale Matrixelement R läßt sich durch den Ausdruck

$$R = \int r \cdot r^2 R_p\left(r\right) R_d\left(r\right) dr \tag{3.38}$$

unter Verwendung der atomaren Wellenfunktionen berechnen. Verwendet man die im Anhang A.1 auf Seite III tabellierten Darstellungen der atomaren Zustände in Kugelflächenfunktionen, so erhält man, entsprechend der Polarisation des Photons, die in Tabelle 3.1 gezeigten möglichen Übergänge.

Für den Fall, daß die Entartung der d–artigen Zustände nach m erhalten ist, also beispielsweise ein vollständig itineranter Ferromagnet vorliegt, können die einzelnen Beiträge einer Polarisation und eines Spinzustandes, wie in Tabelle 3.1 gezeigt, aufaddiert werden. In diesem Fall erhält man für die gemittelte $\sigma_+ + \sigma_-$ und die dichroische Absorption $\sigma_+ - \sigma_-$

$$\mathrm{L}_3\left(p_{3/2} \to d^{\downarrow}\right) = \begin{cases} \sigma_+ + \sigma_- &= \frac{4}{3}A + \frac{4}{3}B + \frac{4}{3}C, \\ \sigma_+ - \sigma_- &= -\frac{2}{3}A + \frac{2}{3}C \quad , \end{cases} \tag{3.39}$$

$$\mathrm{L}_3\left(p_{3/2} \to d^{\uparrow}\right) = \begin{cases} \sigma_+ + \sigma_- &= \frac{4}{3}A + \frac{4}{3}B + \frac{4}{3}C, \\ \sigma_+ - \sigma_- &= +\frac{2}{3}A - \frac{2}{3}C \quad , \end{cases} \tag{3.40}$$

$$\mathrm{L}_2\left(p_{1/2} \to d^{\downarrow}\right) = \begin{cases} \sigma_+ + \sigma_- &= \frac{2}{3}A + \frac{2}{3}B + \frac{2}{3}C, \\ \sigma_+ - \sigma_- &= +\frac{2}{3}A - \frac{2}{3}C \end{cases} \tag{3.41}$$

$$\mathrm{L}_2\left(p_{1/2} \to d^{\uparrow}\right) = \begin{cases} \sigma_+ + \sigma_- &= \frac{2}{3}A + \frac{2}{3}B + \frac{2}{3}C, \\ \sigma_+ - \sigma_- &= -\frac{2}{3}A + \frac{2}{3}C. \end{cases} \tag{3.42}$$

Wie in den weiteren Ausführungen ist die Zustandsdichte und Fermifunktion als Konstante angenommen und nicht explizit aufgeführt worden. In Hinblick auf die gemittelte Absorption erklärt dieses einfache Modell bereits das Verhältnis der Absorption zwischen L_3– und L_2–Kante von 2:1. In Hinblick auf die dichroische Absorption können verschiedene Fälle unterschieden werden:

- *Gleichbesetzung der Spin–up und Spin–down Zustände ohne zusätzliche Aufspaltung;* in diesem Fall tritt kein dichroischer Effekt auf, da die Summe der Übergänge in die Spin–up und Spin–down Zustände an jeder Kante verschwindet. Voraussetzung für einen dichroischen Effekt ist folglich eine Ungleichbesetzung der beiden Spin–Zustände.

- *Auswirkungen des Kristallfeldes auf ein Leitungsband;* zur Vereinfachung soll ein kubisches Kristallfeld der O_h–Symmetrie betrachtet werden, wie es im Fall des EuO vorliegt. In der Oktaeder–Symmetrie spalten die d-artigen Zustände in t_{2g} und e_g Symmetrien auf. Die Folgen für das dichroische Spektrum soll am Beispiel der L_3–Absorption gezeigt werden.

$$p_{3/2} \to d^{\downarrow} = \begin{cases} \sigma_+ + \sigma_- &= \frac{1}{3}A^{\downarrow}_{22} + \frac{2}{3}B^{\downarrow}_{21} + C^{\downarrow}_{20} + A^{\downarrow}_{2-2} + \frac{2}{3}B^{\downarrow}_{2-1} + \frac{1}{3}C^{\downarrow}_{20}, \\ \sigma_+ - \sigma_- &= \frac{1}{3}A^{\downarrow}_{22} + \frac{2}{3}B^{\downarrow}_{21} + C^{\downarrow}_{20} - A^{\downarrow}_{2-2} - \frac{2}{3}B^{\downarrow}_{2-1} - \frac{1}{3}C^{\downarrow}_{20}, \end{cases}$$

$$p_{3/2} \to d^{\uparrow} = \begin{cases} \sigma_+ + \sigma_- &= A^{\uparrow}_{22} + \frac{2}{3}B^{\uparrow}_{21} + \frac{1}{3}C^{\uparrow}_{20} + \frac{1}{3}A^{\uparrow}_{2-2} + \frac{2}{3}B^{\uparrow}_{2-1} + C^{\uparrow}_{20}, \\ \sigma_+ - \sigma_- &= A^{\uparrow}_{22} + \frac{2}{3}B^{\uparrow}_{21} + \frac{1}{3}C^{\uparrow}_{20} - \frac{1}{3}A^{\uparrow}_{2-2} - \frac{2}{3}B^{\uparrow}_{2-1} - C^{\uparrow}_{20}, \end{cases}$$

Die hier verwendete Notation deutet die Symmetrie der Kugelflächenfunktion des Endzustandes an. Die Richtung des Pfeiles repräsentiert dabei die Spinrichtung, die beiden Zahlen l und m. Verwendet man die im Anhang A.1 gezeigte Darstellung der Zustände t_{2g} und e_g mit Hilfe der Kugelflächenfunktionen, so stellt man fest, daß die Entartung nach $m = \pm i$ (mit m=-2,-1,0,1,2) durch das Kristallfeld nicht aufgehoben wird. Folglich können die Einzelbeträge A, B und C jeweils aufaddiert werden, so daß man als dichroische Absorption ebenfalls

$$(\sigma_+ - \sigma_-)^{\downarrow} = -\frac{2}{3}A^{\downarrow}_{2\pm2} + \frac{2}{3}C^{\downarrow}_{20} \tag{3.43}$$

$$(\sigma_+ - \sigma_-)^{\uparrow} = +\frac{2}{3}A^{\uparrow}_{2\pm2} - \frac{2}{3}C^{\uparrow}_{20} \tag{3.44}$$

erhält.Übergänge in die e_g–Symmetrie können dabei durch beide Terme erfolgen, wohingegen die t_{2g}–Symmetrie nur durch Übergänge der Form $A_{2\pm2}$ besetzt werden können. Die entsprechenden Zustände zeigen nach Tabelle A.1 auf Seite I Φ_ζ–Symmetrie.

Neben dem Zusammenhang zwischen dichroischer Absorption und der spinabhängigen Zustandsdichte kann das Modell auch den Einfluß des Bahndrehimpulses der Zustände im Leitungsband beschreiben. Mathematisch ist dies mit der Aufhebung der Entartung nach m verbunden. Um die Auswirkungen auf das Spektrum zu verstehen, soll der hypothetische Fall eines reinen "Bahn–Drehimpuls–Ferromagneten" betrachtet werden. Hierbei handelt es sich um ein System mit Spin–Entartung und einer Aufhebung der $m = \pm i$ (mit i=2,1) Entartung.

$$L_3\left(p_{3/2} \rightarrow\right) = \begin{cases} \sigma_+ + \sigma_- = \frac{4}{3}A_{22} + \frac{4}{3}B_{21} + \frac{4}{3}C_{20} + \frac{4}{3}A_{2-2} + \frac{4}{3}B_{2-1} + \frac{4}{3}C_{20}, \\ \sigma_+ - \sigma_- = +\frac{4}{3}A_{22} + \frac{4}{3}B_{21} - \frac{4}{3}A_{2-2} + \frac{4}{3}B_{2-1} \end{cases},$$

$$L_2\left(p_{1/2} \rightarrow\right) = \begin{cases} \sigma_+ + \sigma_- = \frac{2}{3}A_{22} + \frac{2}{3}B_{21} + \frac{2}{3}C_{20} + \frac{2}{3}A_{2-2} + \frac{2}{3}B_{2-1} + \frac{2}{3}C_{20} \\ \sigma_+ - \sigma_- = +\frac{2}{3}A_{22} + \frac{2}{3}B_{2-1} - \frac{2}{3}A_{2-2} + \frac{2}{3}B_{21} \end{cases}$$

Wie im Fall des reinen Spinsystems ergibt sich auch hier ein Absorptionsverhältnis zwischen L_3/L_2 von 2:1 mit der identischen Gesamtabsorption von $8/3(A + B + C)$. Die dichroische Absorption kann ähnlich dem Spin–System durch eine Bahnpolarisation beschrieben werden. Hierunter versteht man die unterschiedlichen Besetzungen der $m = +i$ und der $m = -i$ (mit i=2,1). Das Verhältnis des dichroischen Effektes zwischen L_3/L_2 beträgt im Gegensatz zum Spin–System 2:1 und zeigt das gleiche Vorzeichen an beiden Absorptionen. Bemerkenswert ist ferner, daß für Spin– und Bahndrehimpuls–Magnetismus unterschiedliche Zustände der freien Zustandsdichte in das dichroische Signal eingehen. Im Basissystem der Kugelflächenfunktionen tragen zum Spin–Signal die $Y_{2\pm2}$ und Y_{20}, zum Bahn–Drehimpuls–Signal die $Y_{2\pm2}$ und $Y_{2\pm1}$ bei.

Analog zu dem reinen Spin–Fall können auch im Bahn–Drehimpuls–Fall verschiedene Fälle unterschieden werden. Da dies jedoch analog zum Spin–System durchgeführt werden kann, wird auf die Ausführung verzichtet. Prinzipiell ist zu sagen, daß ein integraler Effekt nur beobachtet werden kann, wenn eine Ungleichbesetzung der Y_{2+i} und Y_{2-i} vorliegt, wie es für den wichtigen Fall eines leeren Bandes nicht erfüllt sein kann.

Relativistische Effekte zur Beschreibung des Endzustandes werden in dem einfachen Modell nicht berücksichtigt. Wie jedoch bereits im Kapitel 2 beschrieben, spielen die relativistischen Effekte wie Spin–Bahn–Kopplung in Verbindung mit Vielteilcheneffekten eine entscheidende Rolle für die Beschreibung des Festkörpermagnetismus. Eine wesentliche Erweiterung des Modells kann deshalb mit Hilfe eines atomaren Ansatzes erfolgen.

3.2.2 Das atomare Multiplettmodell

Um die Korrelationen teilweise gefüllter Elektronenschalen zu beschreiben, unterteilt die atomare Multiplett–Theorie den Hamiltonoperator eines bestimmten Bahndrehimpulses l mit der Hauptquantenzahl n in $H^{nl} = H_{nl} + H_{ze} + H_{ls}$. H_{nl} gibt die mittlere Energie aller Zustände nl, H_{ze} alle Zwei–Elektronen–Wechselwirkungen und H_{ls} die Spin–Bahn–Wechselwirkung wieder. Die Vielteilchenwellenfunktion wird aus den Einteilchenwellenfunktionen mit Hilfe eines Produktansatzes unter Berücksichtigung des Pauli–Prinzipes gebildet. Unter Ausnutzung der Punktgruppe lassen sich die Vielzahl der unterschiedlichen Kombinationen der Ein–Elektronen–Zustände in Gruppen gleicher Symmetrie zusammenfassen. Im Sprachgebrauch der Gruppentheorie werden diese irreduzible Darstellungen genannt und mit Hilfe der Schreibweise ${}^{2S+1}L_J$ charakterisiert. Für die Anordnung von drei Elektronen in einem d–Niveau ergeben sich beispielsweise 120 Möglichkeiten, die in die Multipletts ${}^4F$,${}^4P$,${}^2H$,${}^2G$,${}^2F$ und ${}^2D$ aufgeteilt werden können. Berücksichtigt man die Zwei–Elektron– oder die Spin–Bahn–Wechselwirkung, so wird die Entartung der unterschiedlichen Terme aufgehoben. Das resultierende Termschema nennt man Multiplett. In theoretischen Arbeiten wird häufig die Zwei–Elektronen–Wechselwirkung in ein Coulomb– und einen Austausch–Term unterteilt. Die Stärke der jeweiligen Wechselwirkungen können durch die radialen Matrixelemente widergegeben werden. In der sogenannten *Slater–Notation* bezeichnet dabei $F^k\,(l_1, l_2)$ den Coulomb– und $G^k\,(l_1, l_2)$ den Austausch–Term [COW 81].

Unter Verwendung des atomaren Multiplett–Modells kann das Übergangsmatrixelement

$$\begin{aligned} M_{fi} &= \hat{\epsilon}\cdot\frac{m}{\hbar^2}(E_i - E_f)\left\langle \Phi_f \left| \sum_j \mathbf{r}_{j,q} \right| \Phi_i \right\rangle \\ &= \hat{\epsilon}\cdot\frac{m}{\hbar^2}(E_i - E_f)\,(-1)^{J-M}\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix}\left\langle \Phi\,(J')^{radial} \left| \sum_j \mathbf{r}_{j,q} \right| \Phi\,(J)^{radial} \right\rangle \end{aligned} \tag{3.45}$$

berechnet werden. Der Ausdruck

$$\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \tag{3.46}$$

bezeichnet die sogenannten Wigner –3j–Symbole ([TIN 64]). Dabei wird sowohl Grundzustand wie auch der Endzustand mit Hilfe des Multipletts beschrieben. Zur Beschreibung des Endzustandes muß das Rumpfloch berücksichtigt werden. Für den Fall der $L_{2,3}$–Absorption in einem System, dessen d–artige Zustandsdichte unbesetzt ist, also eine nd^0–Konfiguration im Grundzustand zeigt, lassen sich die erlaubten Übergänge $2p^5nd^1$ in die entsprechenden Multipletts des Endzustandes mit Hilfe der Gruppentheorie berechnen:

$${}^2\mathrm{P} \otimes {}^2\mathrm{D} = {}^1\mathrm{P}_1 + {}^1\mathrm{D}_2 + {}^1\mathrm{F}_3 + {}^3\mathrm{P}_{0,1,2} + {}^3\mathrm{D}_{1,2,3} + {}^3\mathrm{F}_{2,3,4} \tag{3.47}$$

Die ersten drei Terme beschreiben die möglichen Singulett–, die letzten drei die Triplett–Terme. Aufgrund der dominierenden Spin–Bahn–Wechselwirkung des Rumpfloches kann für das Rumpfniveau eine jj-Kopplung, hingegen für die Beschreibung der Valenzzustände eine LS–Kopplung angenommen werden. Die dominierende Spin–Bahn–Wechselwirkung des 2p–Rumpfloches führt zu einer Aufspaltung der Multipletts in die L_2– beziehungsweise L_3–Absorption. Entsprechend den verschiedenen Wechselwirkungen spalten die verschiedenen Multipletts im beobachteten Spektrum auf (zum Beispiel [GRO 94]).

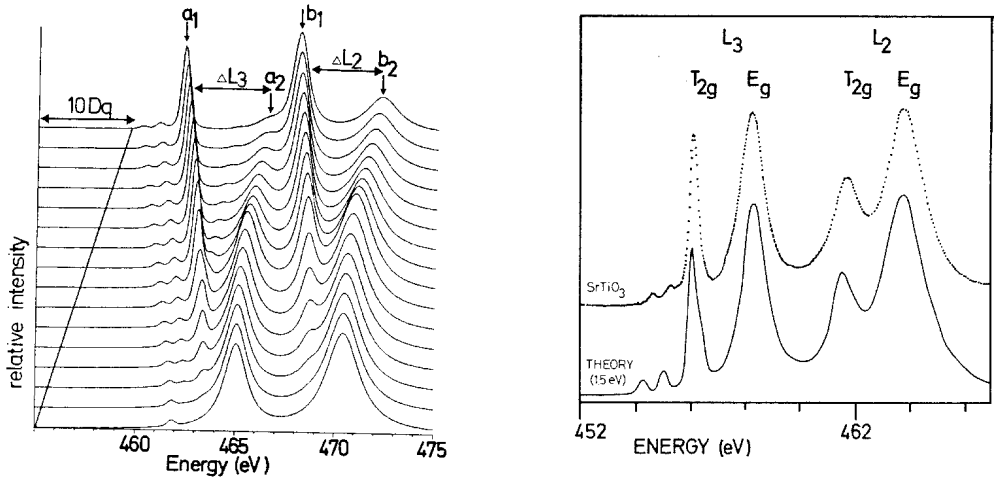


Abbildung 3.1: Absorptionsspektrum von Ti^{4+} ($3d^0$–Konfiguration) unter Berücksichtigung verschieden starker kubischer Kristallfelder; die zunehmende Stärke des Kristallfeldes führt zu zusätzlichen Übergängen, dessen atomarer Gesamtdrehimpuls $J = 3, 4$ annehmen kann (Siehe Text). *Linke Seite*: Einfluß des Kristallfeldes am Beispiel von Modell–Rechnungen; *Rechte Seite*: Vergleich zwischen den Ergebnissen einer Multiplett–Rechnung und experimentell bestimmten Daten. [GRO 94].

Das atomare Multiplett–Modell wird erfolgreich neben der Beschreibung atomarer Systeme für die Berechnung der $M_{4,5}$–Absorption von Selten–Erd–Verbindungen verwendet. Da die 4f–Zustände im Regelfall stark lokalisiert und damit ihren atomaren Charakter in Symmetrie und Verteilung besitzen, ist das beobachtete Spektrum im wesentlichen durch die atomaren Wechselwirkungen gegeben [THO 85, SCH 98, GRO 97]. Bei der Erweiterung auf die 3d– und 5d–Zustände, also auf die $L_{2,3}$–Absorption der Übergangsmetalle und der Selten–Erd–Elemente in Festkörpern, muß in der einfachsten Näherung die Reduktion der sphärischen Symmetrie berücksichtigt werden. Unter Verwendung des Modells des Kristallfeldes kann die entsprechende Darstellung der Valenzzustände in der neuen Symmetriegruppe erfolgen. Zusätzlich muß der Dipoloperator entsprechend der Polarisation in der irreduziblen Darstellung der Symmetriegruppe des Kristallfeldes dargestellt werden. Der Einfluß des Kristallfeldes auf die Absorption wird am Beispiel eines $3d^0$–Systems in einer kubischen Umgebung in Abbildung 3.1 gezeigt. Dieser Spezialfall beschreibt nicht nur die Absorption der $3d^0$–Systeme, die magnetisch keine wichtige Rolle spielen, sondern auch alle Selten–Erd–Verbindungen, die Isolatoren sind und damit ein unbesetztes 5d–Band haben. Die deutliche Änderung der Spektrenform mit zunehmendem Kristallfeld ist auf zusätzliche Übergänge zurückzuführen, die durch die Erniedrigung der sphärischen zur O_h–Symmetrie erlaubt werden.

$$\left\langle 3d^0 \left[{}^1A_1\right] \middle| \sum_j \mathbf{r}_{j,q}\left[T_1\right] \middle| 2p^5 3d^1 \left[A_1 \otimes T_1 = T_1\right] \right\rangle \tag{3.48}$$

Als Symmetriedarstellung ist die Schönflies–Notation gewählt. Der Gesamtdrehimpuls des Grundzustandes ist $J^{Atom} = 0$, der des Endzustandes ist aufgrund der jj–Kopplung die Summe der Gesamtdrehimpulse der 2p– und 3d–Schale, und kann, wie Gleichung 3.47 zeigt, somit maximal $J^{Atom} = 4$ annehmen. Verwendet man den in Tabelle A.2 (im Anhang) gezeigten Zusammenhang zwischen atomaren und kubischen Symmetrien, so sieht man, daß $J = 1, 3$ und 4 sein kann.

Für Systeme, deren Kristallfeldaufspaltungen in der Größenordnung der Spin–Bahn–Wechselwirkung des Rumpfloches liegen, ergibt sich somit das Problem, daß die $L_{2,3}$–Absorption energetisch nicht getrennt vorliegt. Das Absorptionsverhältnis der $L_{2,3}$–Absorption von 1:2 ist folglich verletzt. Dieser Effekt tritt vor allem im Fall der L–Absorption leichter Übergangsmetalle auf.

Die Stärke der Spin–Bahn–Wechselwirkung von 3d– beziehungsweise 5d– Zuständen ist deutlich kleiner als die Aufspaltung des Kristallfeldes. (zum Beispiel [ARP 93, GRO 94]). Mit Hilfe der Gruppentheorie kann, wie im Falle des Kristallfeldes, die prinzipielle Auswirkung der Symmetrieerniedrigung durch Berücksichtigung des Spins ermittelt werden. Hierzu muß die Symmetriegruppe des Kristallfeldes um die des Spins erweitert werden. In der Literatur werden diese als Doppelgruppen bezeichnet. Im Spezialfall einer geradzahligen Anzahl von 3d–Elektronen, ist der resultierende Spin und damit der Gesamtdrehimpuls des Atoms ganzzahlig, so daß die oben aufgeführte Vorgehensweise angewendet werden kann. Falls jedoch eine ungerade Anzahl von Elektronen vorliegt, muß unter Verwendung der Doppelgruppen die Symmetrie des Spinsystems mitberücksichtigt werden. Die Darstellungen des Spins in der Oktaeder–Symmetrie sind in Tabelle A.4 auf Seite V (im Anhang) dargestellt.

Die gruppentheoretischen Überlegungen erlauben eine Reihe allgemeiner Aussagen über die Form der beobachteten Spektren. So stellt man fest, daß Zustände mit a_1– und a_2–Symmetrie, also beispielsweise die Symmetrie des Rumpfloches, im Gegensatz zu der t_{2g}–Symmetrie keine zusätzliche Aufspaltung aufgrund der Spin–Bahn–Wechselwirkung zeigen. Die Auswirkungen auf die e_g–Symmetrie, beispielsweise einen $3d^1$– beziehungsweise $5d^1$–Zustand, sind im Gegensatz zu der t_{2g}–Symmetrie gering. Ursache für diesen Unterschied ist der Aufbau der Wellenfunktionen mit t_{2g}– und e_g–Symmetrie. Wie in Anhang A.1 gezeigt, werden die e_g Zustände durch atomare Wellenfunktionen mit l=2 und m=0,±2 gebildet. Da die Spin–Bahn–Wechselwirkung ζ_{3d} nur Zustände mit $\Delta m_l = \pm 1$ mischt, kann keine Auswirkung auf e_g–Zustände erfolgen. t_{2g}–Zustände setzen sich dagegen aus l=2 und $m = \pm 1, \pm 2$ zusammen. Für einen $3d^1$–Zustand spaltet somit die ${}^2T_2$–Symmetrie in zwei Teilsymmetrien auf. Da der mittlere Bahndrehimpuls in diesem Fall mit L=1 angenommen werden kann, ergeben sich für die Eigenwerte $-\frac{1}{2}\zeta$ und ζ bei einem Intensitätsverhältnis von 1:2 [GRO 94, SUG 70] (vergleiche zum Beispiel Kapitel 5.3.1 auf Seite 68) . Im Spektrum spalten folglich die t_{2g}–Zustände in zwei unterschiedliche Niveaus auf, mit den entsprechenden Intensitätsverhältnissen. Nichtdiagonale Matrixelemente führen jedoch auch zu einer geringfügigen Aufspaltung der e_g–Zustände. Im Fall der Übergangsmetalle kann die Aufspaltung im kubischen Kristallfeld mit typischerweise 100 meV für t_{2g}– und 8 meV für e_g–Zustände abgeschätzt werden [GRO 94], so daß für Raumtemperaturmessungen die e_g–Aufspaltung unwesentlich ist. Ausführliche theoretische Untersuchungen zeigen ferner, daß unterschiedliche Auswirkungen der Spin–Bahn–Wechselwirkung ζ_{3d} auf die L_2– und die L_3–Absorption zu erwarten sind. Die Abweichung des Absorptionsverhältnisses zwischen L_3/L_2–Absorption von 2 ist proportional zum Erwartungswert des winkelabhängigen Spin–Bahn–Wechselwirkungsoperators [LAA 97].

In bezug auf den dichroischen Effekt gelten prinzipiell die gleichen Überlegungen, wie sie im Fall des Ein–Elektronen–Bildes angestellt wurden. Zusätzlich führt jedoch die Multiplett–Aufspaltung zu einer Strukturierung des Spektrums, die nicht auf die Bandstruktur zurückzuführen ist. Es kann dabei sowohl die energetische Lage des Überganges wie auch dessen Stärke gegenüber den anderen möglichen Übergängen verändert sein. In Abbildung 3.2 ist exemplarisch die dichroische Absorption eines Übergangsmetalls dargestellt. Dabei wird die Spinpolarisation des Valenzbandes P_S variiert und

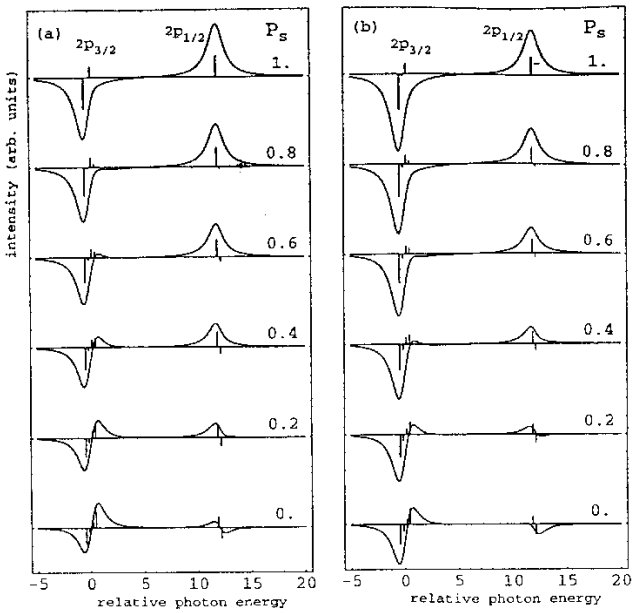


Abbildung 3.2: Die dichroische Absorption an der $L_{2,3}$–Absorption unter Berücksichtigung unterschiedlicher Polarisationen des Valenzbandes P_S; in Abbildung (a) wird keine Vielelektronen– und Spin–Bahn–Wechselwirkung der 3d–Zustände berücksichtigt. In Abbildung (b) wurden folgende Parameter verwendet: ζ_{3d}=0.15 eV, $\langle L_z/l \rangle$=-0.05 eV, der magnetischen Dipol–Wechselwirkung $\langle T_z\,(2l+3)\,/l \rangle$=-0.01 eV, ζ_{2p}=8 eV; die Zahlenwerte sind jeweils auf ein Valenzloch bezogen. [LAA 96].

jeweils ein Valenzband ohne zusätzliche Kopplungen (a) mit einem mit den typischen Werten der Übergangsmetalle (b) gegenübergestellt. Sowohl Amplituden, wie auch die Struktur des Effektes sind dabei stark von der Polarisation P_S abhängig [LAA 96].

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Berücksichtigung von Zwei–Elektronen–Wechselwirkungen in Verbindung mit der Spin–Bahn–Wechselwirkung im gemittelten Spektrum zu einer Aufspaltung der weißen Linie führt. Zusätzlich kann, abhängig vom atomaren Grundzustand, eine unterschiedliche Gewichtung der einzelnen Linien auftreten. Die Kopplungen des Rumpfloches im Endzustand an die Valenzzustände erschwert dabei eine Zuordnung des Absorptionsspektrums zur Zustandsdichte des Grundzustandes, wie es die Aussage von Fermis Goldener Regel ist. Durch den Vergleich der experimentell ermittelten Spektren mit Multiplettrechnungen, lassen sich jedoch wichtige Parameter wie Spin–Bahn–Wechselwirkung oder die Spin–Polarisation des Valenzbandes ermitteln. Wichtig ist, daß sowohl dichroische wie auch gemittelte Absorption Ursprung des gleichen Multipletts sind. Der gleichzeitige Vergleich von Multiplett–Rechnungen mit dem dichroischen und gemittelten Spektrum ermöglicht so die Vielzahl der möglichen Parameter eindeutiger zu bestimmen.

3.2.3 Das Anderson impurity model

Um das atomare Modell auf nicht atomare Valenzzustände anwenden zu können, muß der Einfluß der interatomaren Hybridisierung der atomaren Orbitale berücksichtigt werden. Entsprechend der LCAO–Theorie, wie sie im vorhergehenden Kapitel beschrieben wurde, können die Valenzzustände durch Linearkombinationen von atomaren, unterschiedlich angeregten Zuständen dargestellt werden. In erster Näherung kann die Absorption durch die Summe der Absorptionen in die unterschiedlichen atomaren Anregungszustände berechnet werden, die den Anfangszustand bilden. Die Vernachlässigung der quantenmechanischen Interferenzterme ist eine gute Näherung, wenn die energetischen Unterschiede im Endzustand groß sind. Jeder einzelne Übergang läßt sich mit Hilfe der atomaren Multiplett–Theorie unter Verwendung der Gruppentheorie berech-

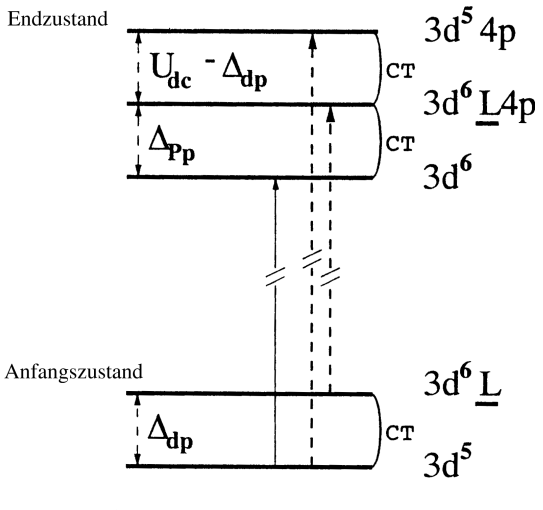


Abbildung 3.3: Die Eisen K–Absorption in tetraedischer O–Umgebung; Der Grundzustand wird als Entwicklung atomarer Zustände dargestellt. Er setzt sich aus den lokalisierten $3d^5$ und den durch Elektronentransfer vom O entstandenen $3d^6L$ zusammen. Aufgrund der Dipol–Auswahlregeln in T_d–Symmetrie ist neben den Übergängen in $3d^6L4p$ und $3d^54p$ auch der Übergang nach $3d^6$ erlaubt. Dieser beschreibt im atomaren Bild einen p→d Übergang. Nähere Erklärungen finden sich im Text. [HAR 96].

nen. Im Falle einer starken Lokalisierung der Valenzzustände, wie es bei kovalenten und ionischen Verbindungen der Fall ist, konvergiert die Linearkombination schon nach Berücksichtigung weniger angeregter Zustände. Das Verfahren wird in der Literatur *Anderson impurity model* [AND 61] genannt.

Zur übersichtlicheren Darstellung wird das Vorgehen am Beispiel der K–Absorption von Eisen in einer tetraedischen Sauerstoffumgebung erläutert. Aufgrund der starken Lokalisierung der Valenzzustände kann der Grundzustand aus einer Linearkombination zwischen $3d^5_{Fe}$ und $3d^6_{Fe}L$ gebildet werden. Der angeregte Zustand wird durch einen Elektronentransfer von einem Sauerstoff–Nachbarn zum Eisen gebildet. Entsprechend den Dipol–Auswahlregeln in tetraedrischer Symmetrie T_d sind die erlaubten Übergänge in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt.

Der Hamiltonoperator des Endzustandes läßt sich in dieser Näherung mit

$$H = H_{Fe} + H_{Ligand} + H_{Hybridisierung} + H_{Loch-WW} \tag{3.49}$$

beschreiben [HAR 96]. Die atomaren Wechselwirkungen des Eisen sind im Term H_{Fe}, die atomaren Wechselwirkungen am Sauerstoff in H_{Ligand}, der Elektronentransfer vom Sauerstoff zum Eisen durch $H_{Hybridisierung}$ und die Coulomb–Wechselwirkung zwischen den atomaren 3d–Zuständen und dem Rumpfloch durch $H_{Loch-WW}$ beschrieben. Für die atomaren Zustände des Eisens kann die für die Beschreibung dichroischer K–Absorptionsspektren wichtige Austauswechselwirkung von 4p–3d integriert werden. Da die 4p–Zustände als stark delokalisiert angenommen werden, wurde die Coulomb–Wechselwirkung des Rumpfloches auf die lokalisierten 3d–Zustände beschränkt. Die in Abbildung 3.3 gezeigten Aufspaltungen bezeichnen jeweils den entsprechenden Ladungstransfer ($\Delta_{dp} = E_{mittel}\,(3d^6L) - E_{mittel}\,(3d^5)$ und $\Delta_{Pp} = E_{mittel}\,(3d^64p^1L) - E_{mittel}\,(3d^6)$), U_{dc} die Coulomb–Wechselwirkung des Rumpfloches mit den 3d–Zuständen. Die energetische Lage der einzelnen Zustände des Endzustandes ist von der Coulomb–Wechselwirkung zwischen Rumpfloch und dem 3d–Niveau U_{cd}, von der Coulomb–Abstoßung der 3d–Elektronen untereinander U_{dd} und der Elektronen–Transfer–Energie Δ_{pd} abhängig.

Als Folge der Coulomb–Wechselwirkung zwischen Rumpfloch und Valenzzuständen des Endzustandes lassen sich folgende Erscheinungen beschreiben:

- *Chemische Verschiebung*; unter der chemischen Verschiebung versteht man die energetische Verschiebung der Absorptionskante gegenüber der atomaren Absorp-

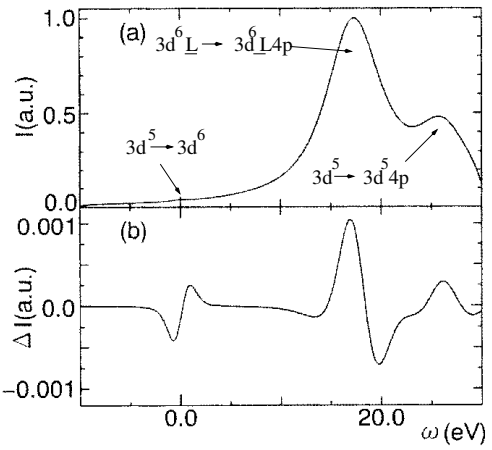


Abbildung 3.4: Die gemittelte Fe K–Absorption nach dem im Text beschriebenen Anderson–Impurity–Model. Die Übergänge sind entsprechend der Abbildung 3.3 bezeichnet. [HAR 96].

tion. Ursache hiervon ist die unterschiedliche Stärke der Rumpfloch–Valenzzustand–Wechselwirkung. Da mit abnehmender Lokalisierung eines Zustandes das effektive Coulomb–Potential des Rumpfloches aufgrund von Abschirmeffekten abnimmt, treten unterschiedlich starke Effekte für die verschiedenen Wellenfunktionen mit unterschiedlichen radialen Verteilungen auf. Typische Verschiebungen die an der $L_{2,3}$– und K–Absorption beobachtet werden, liegen zwischen 0.1 eV und 2 eV. Falls stark lokalisierte Zustände, wie sie in Selten–Erd–, aber auch in verschiedenen isolierenden Übergangsmetall–Verbindungen vorliegen, kann sich mit der Besetzung der atomare Gesamtdrehimpuls des Grundzustandes ändern. Die Wechselwirkung mit dem Rumpfloch im Endzustand führt in diesem Fall zu deutlich stärkeren Absenkungen des Überganges. Im Fall der Eu^{2+}–Eu^{3+} Konfiguration ergibt sich beispielsweise eine typische Absenkung von 8 eV (siehe Diskussion $Eu_3Fe_5O_{12}$ und EuO/EuS).

- *Quadrupolbeiträge (Übergänge p–f) der Selten–Erd–Verbindungen*; für den Grundzustand zeigen Bandstrukturrechnungen, daß die unbesetzten 4f–Zustände eine vergleichbare energetische Lage wie die unbesetzten 5d–Zustände besitzen. Dennoch erscheinen Übergänge p–f gegenüber p–d um circa 10 eV abgesenkt [BART 97]. Dies ist auf die besonders starke Lokalisierung der 4f–Zustände und der damit verbundenen starken Rumpfloch–4f–Wechselwirkung des Endzustandes zurückzuführen. Unter Berücksichtigung des Rumpfloches führt somit die Erhöhung der Besetzung der 4f–Zustandsdichte zu einem besonders starken Energiegewinn.

- *Trennung von Ladungstransfer und atomarer Grundzustandsdichte*; prinzipiell sollte eine Trennung der zum Festkörpergrundzustand beitragenden atomaren Zustände möglich sein, die auf Ladungstransfer von benachbarten Ionen zurückzuführen sind. Dies hat besondere Bedeutung in isolierenden und halbleitenden oxydischen Systemen. In diesem Fall führt der Elektronentransfer zwischen Metall–Ion und Sauerstoff–Ion zu speziellen magnetischen Kopplungen, wie Superaustausch und Doppelaustausch. Für den Fall $U_{dd} < \Delta_{pd}$ beziehungsweise $U_{dd} < \Delta_{sd}$ tritt eine hinreichend starke Aufspaltung der Beiträge auf, so daß sie experimentell getrennt werden können. In Verbindung mit der dichroischen Absorption und der atomic multiplet Berechnung kann somit die entsprechende Kopplung direkt nachgewiesen und quantifiziert werden (siehe Kapitel 5.3.1).

Wie die vorhergehenden Ausführungen gezeigt haben, ist die Korrelation zwischen Zustandsdichte und Absorption stark von der entsprechenden Absorption abhängig. Entgegen der Aussage von Fermis Goldener Regel kann unter Berücksichtigung der Rumpfloch–Wechselwirkung mit den Valenzzuständen eine starke Abweichung zwischen der Grundzustandsdichte und dem Absorptionsspektrum beobachtet werden. Dies soll im Kapitel 3.3 nach den einzelnen Kanten getrennt erläutert werden. Unabhängig von der detaillierten Struktur der Absorption lassen sich jedoch integrale Aussagen machen. Die sogenannten Summenregeln, die diese Zusammenhänge beschreiben, werden im nachfolgenden Abschnitt analysiert.

3.2.4 Integrale Eigenschaften der Rumpfanregungsspektroskopie, die Summenregeln

Wie bereits im Erskine–Stern Modell beschrieben, lassen sich unabhängig von der Form und Gestalt des Spektrums integrale Aussagen über das Spin– und Bahnmoment des Absorberatoms machen. Um atomare Wechselwirkungen zu berücksichtigen soll das atomare Modell (Vielteilchen–Modell) der Absorption zur Ableitung der Summenregeln verwendet werden. Die Dipol–Übergangsstärke I_q unter der Berücksichtigung der Polarisation des Lichts q läßt sich an der $L_{2,3}$–Absorption mit

$$I_q = \sum_{|f\rangle} \omega_{0f} \left|\langle 0 \left| D_q \right| f\rangle\right|^2 \tag{3.50}$$

beschreiben. D_q beschreibt die Summe über alle Dipoloperatoren $D_q = \sum_j \mathbf{r}_{j,q}$. Unter der Annahme, daß alle Übergänge die gleichen radialen Matrixelemente aufweisen, kann ω_{0f} durch ein mittleres $\bar{\omega}$ ersetzt werden.

$$I_q = \bar{\omega} \sum_{|f\rangle} \left|\langle 0 \left| D_q \right| f\rangle\right|^2 = \bar{\omega} \left\langle 0 \left| D_q \sum_{|f\rangle} |f\rangle \langle f| D_{-q} \right| 0 \right\rangle \tag{3.51}$$

Der Ausdruck $\sum_{|f\rangle} |f\rangle \langle f|$ kann als Projektionsoperator verstanden werden, der in einer beliebigen Basis ausgedrückt werden kann. Ähnlich dem Erskine–Stern Modell soll der Grundzustand wie auch der angeregte Zustand in einer Entwicklung von atomaren Wellenfunktionen dargestellt werden, wobei die Elektronen bestimmte Ein–Elektronen–Zustände einnehmen können.

$$|0\rangle = \sum_{\{n_{m\sigma}\}} c^{(0)}\left(\{n_{m\sigma}\}\right) |\{n_{m\sigma}\}\rangle\,, \tag{3.52}$$

$$\{n_{m\sigma}\} = \{n_{-l\uparrow}, n_{-l\downarrow}, ..., n_{m\sigma}, ..., n_{l\uparrow}, n_{l\downarrow}\}\,. \tag{3.53}$$

Die $c^{(0)}\left(\{n_{m\sigma}\}\right)$ sind die entsprechenden Entwicklungsparameter. Unter Verwendung der Slater–Determinanten $\{c_z, \sigma_c; n'_{m\sigma}\}$ kann somit die Übergangsstärke durch

$$I_q = \bar{\omega} \sum_{\{n_{m,\sigma}\}} \sum_{\{c_z,\sigma_c;n'_{m\sigma}\}} \left|c^{(0)}\left(\{n_{m\sigma}\}\right)\right|^2 \left|\left\langle \{n_{m\sigma}\} \left| D_q \right| \left\{c_z, \sigma_c; n'_{m,\sigma}\right\}\right\rangle\right|^2 \tag{3.54}$$

bestimmt werden. Unter Verwendung der Clebsch–Gordon–Koeffizienten kann das Übergangsmatrixelement $\left\langle \{n_{m\sigma}\} \left| D_q \right| \left\{c_z, \sigma_c; n'_{m,\sigma}\right\}\right\rangle$ berechnet werden. Es kann so folgende Beziehung aufgestellt werden:

$$\frac{I_1 - I_{-1}}{I_1 + I_0 + I_{-1}} = \frac{\sum_{\{n_{m\sigma}\}} \left|c^{(0)}\left(\{n_{m\sigma}\}\right)\right|^2 \sum_{m=-l}^{l} \sum_{\sigma} n_{m,\sigma} \frac{m}{(2l+1)l}}{\sum_{m=-l}^{l} \sum_{\sigma} \frac{n_{m,\sigma}}{(2l+1)}} \tag{3.55}$$

Berücksichtigt man, daß der Erwartungswert des Drehimpulsoperators $\langle L_z \rangle$ in dem gewählten Basissystem die Form

$$\langle 0 \left| L_z \right| 0 \rangle = - \sum_{\{n_{m\sigma}\}} \left| c^{(0)} \left(\{n_{m\sigma}\} \right) \right|^2 \sum_{m,\sigma} m n_{m,\sigma} \tag{3.56}$$

annimmt, so erhält man

$$\frac{I_1 - I_{-1}}{I_1 + I_0 + I_{-1}} = - \frac{\langle 0 \left| L_z \right| 0 \rangle}{l \left[2 \left(2l + 1 \right) - n \right]}. \tag{3.57}$$

n bezeichnet dabei die Löcher des d–Niveaus. Der Ausdruck stellt die integrale dichroische und gemittelte Absorption in Zusammenhang mit dem Bahndrehimpuls. Die hier vorgestellte Ableitung geht auf die Herleitung nach Altarelli zurück [ALT 93]. Fast zeitgleich wurde von Carra et al [CAR 93] neben der Bahndrehimpuls–Summenregel eine Spinmoment–Summenregel abgeleitet. Ihre allgemeine Form lautet:

$$\frac{\int_{j_+ + j_-} d\omega \left(\mu^+ - \mu^- \right)}{\int_{j_+ + j_-} d\omega \left(\mu^+ + \mu^- + \mu^0 \right)} = \frac{1}{2} \frac{l \left(l + 1 \right) + 2 - c \left(c + 1 \right)}{l \left(l + 1 \right) \left(4l + 2 - n \right)} \langle L_z \rangle \tag{3.58}$$

$$\frac{\int_{j_+} d\omega \left(\mu^+ - \mu^- \right) - \left[\left(c + 1 \right) / c \right] \int_{j_-} d\omega \left(\mu^+ - \mu^- \right)}{\int_{j_+ + j_-} d\omega \left(\mu^+ + \mu^- + \mu^0 \right)} = \frac{l \left(l + 1 \right) + 2 - c \left(c + 1 \right)}{3c \left(4l + 2 - n \right)} \langle S_z \rangle +$$

$$\frac{l \left(l + 1 \right) \left[l \left(l + 1 \right) + 2c \left(c + 1 \right) + 4 \right] - 3 \left(c - 1 \right)^2 \left(c + 2 \right)^2}{6lc \left(l + 1 \right) \left(4l + 2 - n \right)} \langle T_z \rangle \tag{3.59}$$

Die beiden Summenregeln stellen jeweils den Zusammenhang zwischen dichroischer und gemittelter Absorption an einer beliebigen Spin–Bahn aufgespalteten Kante und dem mittleren Bahn– beziehungsweise Spinmoment her. Die zweite Summenregel beinhaltet neben dem Spin–Moment zusätzlich das magnetische Dipolmoment

$$\langle T_z \rangle = \left\langle \left[\sum_i s_i - 3 \hat{r}_i \left(\hat{r}_i \cdot s_i \right) l_z \right] \right\rangle. \tag{3.60}$$

Für Systeme, deren Grundzustand gut durch die Hundschen Regeln beschrieben wird, also der LS–Kopplung genügt, kann $\langle T_z \rangle$ analytisch angegeben werden [CAR 93, KAN 63]. Unter c (l) versteht man den Bahndrehimpuls des Rumpfloches (des Valenzzustandes) im Ein–Elektronen–Bild, also $c = 1$ ($l = 2$) für die $L_{2,3}$– und $c = 2$ ($l = 3$) für die $M_{4,5}$–Absorption. Der Gesamtdrehimpuls des Rumpfloches j wird mit $j_\pm = c \pm 1/2$ beschrieben, so daß die Integralbildung $\int_{j_\pm}$ als das Integral über die entsprechende Absorption zu verstehen ist. Hierbei ist zu bemerken, daß neben den resonanten Übergängen auch über nichtresonante Übergänge, die ein entsprechendes Rumpfloch erzeugen, integriert werden müssen.

Durch die Anwendung der Summenregeln kann aus dem dichroischen und gemittelten Spektrum prinzipiell Spin– wie Bahn–Moment getrennt bestimmt werden. Wichtig ist jedoch, daß dies aufgrund der verwendeten Voraussetzungen, zum Beispiel die Energieunabhängigkeit des radialen Matrixelementes, nur in bestimmten Fällen zu sinnvollen Resultaten führt. Eine besondere Einschränkung bedeutet die in der Ableitung verwendete Vollständigkeitsrelation des Projektionsoperators. Durch den verwendeten atomaren Basissatz lassen sich nicht alle im Festkörper auftretenden Vielteilchenanregungen beschreiben, so daß eine Einschränkung der Gültigkeit zu erwarten ist. In der Literatur

sind vor allem auf die $L_{2,3}$–Absorption der schweren Übergangsmetall–Verbindungen die Summenregeln angewandt worden, also Fe, Ni und Co [IDZ 94, CHE 95]. Der relative Fehler, der aufgrund der nur teilweise erfüllten Bedingungen entsteht, ist mit mindestens 10 % anzusetzen [ALT 99].

Für die in dieser Arbeit behandelten Probensysteme lassen sich folgende Anmerkungen machen:

- *Die $L_{2,3}$–Absorption der Selten–Erd–Verbindungen*; wie gezeigt werden konnte [VEE 97, JO 93], werden die 5d–artigen Zustände der Selten–Erd–Verbindungen stark durch die lokalisierten 4f–Zustände aufgrund der Austauschwechselwirkung beeinflußt. In Abhängigkeit von Spin– und Bahndrehimpuls der 4f–Schale werden so die radialen Wellenfunktionen der 5d–artigen Zustände stark unterschiedlich verändert (siehe Seite 36). Als Folge variiert das radiale Matrixelement für unterschiedliche Bahndrehimpulsquantenzahlen. Dies verletzt eine der beiden wesentlichen Voraussetzungen zur Anwendbarkeit der Summenregeln. Zusätzlich bewirkt die starke Spin–Bahn–Aufspaltung des Rumpfloches eine Energieabhängigkeit des Matrixelementes, bezogen auf die $L_{2,3}$–Absorption. Neben den prinzipiellen Gründen, die ein Anwenden der Summenregeln auf die $L_{2,3}$–Absorption der Selten–Erd–Verbindungen verbieten, treten zusätzlich experimentelle Probleme auf. Wie bereits erwähnt, muß die Integralbildung über alle resonanten und nicht–resonanten Übergänge erfolgen. Experimentell lassen sich diese aber nicht bestimmen, da das Ergebnis vom Untergrundsabzug und dem gemessenen Energiebereich stark abhängt. Im Gegensatz zum weichen Röntgenbereich nimmt der Anteil der nichtresonanten ein Vielfaches der resonanten Übergänge an. Selbst die Beschränkung auf den Flächeninhalt der weißen Linie bringt keine befriedigende Lösung, da die Flächenbestimmung stark von der Modellfunktion für die Kontinuumsübergänge abhängt und mit sinnvollen Parametern um bis zu 50 % variieren kann.

- *Die $L_{2,3}$–Absorption der Übergangsmetalle*; die Anwendbarkeit beider Summenregeln setzt die energetische Trennung der $L_{2,3}$–Absorption voraus. Dies ist nur für Fe, Ni, Co erfüllt. Im Fall von Cr wie im Fall von CrO_2 liegt eine Überlagerung des Multipletts von beiden Kanten vor. Wichtig in diesem Zusammenhang ist, daß die wesentlichen Parameter für die Multiplettaufspaltung das Kristallfeld und die Spin–Bahn–Wechselwirkung der 3d–artigen Zustände sind. Das häufig verwendete Argument, daß zwar der absolute Zahlenwert, den die Summenregeln ergeben, mit einem hohen Fehler behaftet ist, der relative, beim Vergleich eines Elementes in unterschiedlichen Verbindungen jedoch vernachlässigbar ist, kann folglich nicht gelten. Auf experimentelle Probleme wird in dem Kapitel 4 eingegangen.

- *Die $M_{4,5}$–Absorption der Selten–Erd–Verbindungen*; trotz der experimentellen Schwierigkeiten kann hier im Rahmen der prinzipiellen Genauigkeit das Spin– und Bahnmoment bestimmt werden.

- *Die L_1– und K–Absorption*; da das Rumpfloch keine Spin–Bahn–Aufspaltung zeigt, kann die Anwendung der Summenregel nur den Bahnanteil am Gesamtmoment ermitteln. Eine Spin–Selektivität tritt nur für Leitungsband–Zustände auf, die im Endzustand eine Spin–Bahn–Wechselwirkung zeigen. Dieser Effekt wird jedoch durch die Summenregeln nicht berücksichtigt. Da die weiße Linie im Fall dieser Kanten gegenüber den Kontinuumszuständen nur einen geringen Anteil an der

Gesamtabsorption hat, ist eine Anwendung der Regel zur Bestimmung des Bahndrehimpuls–Anteils nicht sinnvoll.

3.3 Die Element–und Symmetrie–Selektivität der Rumpfanregungsspektroskopie

Wie bereits in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben, kann aufgrund der Auswahlregeln die Rumpfanregungsspektroskopie als elementselektives Meßverfahren angesehen werden. Die mathematische Voraussetzung hierfür ist, daß der Übergangsoperator angewandt auf den angeregten Zustand als Projektionsoperator eines vollständigen Basissystems, also auch der atomaren Wellenfunktionen verstanden werden kann. Die Vielzahl der unterschiedlichen Übergänge wird nach der Symmetrie des entstehenden Rumpflochs in die verschiedenen Absorptionskanten eingeteilt. Die Auswahlregeln führen zu einer Projektion der Bandzustände nach bestimmten Symmetrien, also Bahndrehimpuls–Quantenzahlen. Dies wird in Anlehnung an die Gruppentheorie als Symmetrieselektivität bezeichnet. Aufgabe dieses Abschnitts ist es, die Unterschiede der verschiedenen Kanten und der verschiedenen Klassen von Absorberatomen aufzuzeigen und zu erläutern.

3.3.1 Die $M_{4,5}$–Absorption

Übergänge der Form $3d^{10}4f^n \rightarrow 3d^94f^{n+1}$ werden in der Spektroskopie als $M_{5/4}$–Absorption bezeichnet. Die Spin–Bahn–Wechselwirkung des Rumpfloches führt zur Aufspaltung der beiden Kanten. Die bei niedrigeren Anregungsenergien gelegene M_5–Absorption korrespondiert mit einem Gesamtdrehimpuls des Rumpfloches von J=5/2, entsprechend die M_4–Absorption mit J=3/2. In dieser Arbeit werden nur M–Absorptionen an Europium Verbindungen untersucht, so daß sich die Diskussion im folgenden hierauf beschränken soll. Aufgrund der starken Lokalisierung der 4f–artigen Zustände in Selten–Erd–Verbindungen, ergeben atomare Multiplett–Rechnungen eine gute Beschreibung der Absorption. Die Multiplett–Struktur des Endzustandes unterscheidet sich signifikant für die verschiedenen 4f–Anfangskonfigurationen. Ein Vergleich zwischen experimentell ermittelten Absorptionsspektren und verschiedenen Modell–Konfigurationen gibt somit Aufschluß über die Zusammensetzung des Anfangszustandes. Die Form und die Amplituden der beiden $M_{4,5}$–Absorptionen geben Auskunft über Abweichungen des Anfangszustandes vom Hundschen Grundzustand. In Hinblick auf den Magnetismus kann dies wichtige Hinweise auf das Kopplungsverhalten der 4f–Zustände ergeben.

Zur Charakterisierung magnetischer Untergitter können die Summenregeln angewendet werden. Die hinreichend starke Aufspaltung der beiden Kanten von circa 30 eV erlaubt eine Trennung und somit die Anwendung beider Summenregeln. Der atomare Charakter der 4f–Zustände läßt eine analytische Bestimmung des magnetische Dipol–Anteils zu [CAR 93]. Neben der Bestimmung der Magnetisierung kann das Verhältnis von Spin– und Bahn–Anteil an der Magnetisierung ermittelt werden. Da für jede 4f–Anfangskonfiguration ein typisches Spin– Bahn–Verhältnis vorliegt, kann so die aus der Multiplett–Analyse gewonnene Zusammensetzung überprüft werden.

Verbindung	Ladungstr.		Rumpfloch–Pot.		Coulomb–Rep.		Hopping	
	Δ_i	Δ_i^M	U_{cd}	U_{cd}^M	U_{dd}	U_{cd}^M	t_{pd}	t_{pd}^M
NiF_2	6.5	4.3	7.0	7.5	5.0	7.3	2.0	2.0
$NiCl_2$	3.6	1.3	7.0	7.5	5.0	7.3	2.0	1.3
$NiBr_2$	2.6	0.3	7.0	7.5	5.0	7.3	2.0	1.4
NiO_2	7.0	2.0	7.0	7.5	5.0	7.3	2.3	2.0

Tabelle 3.2: Typische Zahlenwerte für die verschiedenen Energien am Beispiel von Ni–Halogeniden nach [KOT 92]. Die mit ^{M} gekennzeichneten Energien beziehen sich auf die Berücksichtigung der Multiplett–Struktur.

3.3.2 Die $L_{2,3}$–Absorption

Die $L_{2,3}$–Absorption wird durch Übergänge der Form $2p^6md^n \rightarrow 2p^5md^{n+1}$ gebildet, wobei entsprechend der $M_{4,5}$–Absorption die L_3–Absorption einem Rumpfloch mit Gesamtdrehimpuls J=3/2 und die L_2–Absorption J=1/2 zugeordnet ist. Die beiden in dieser Arbeit untersuchten Gruppen der Übergangsmetalle und der Selten–Erd–Verbindungen werden im folgenden getrennt untersucht.

Wie bereits im atomaren Modell ausführlich erläutert, sind die $L_{2,3}$–Absorption der Übergangsmetalle im wesentlichen durch das Zusammenspiel zwischen Kristallfeld und Spin–Bahn–Wechselwirkung der 3d–artigen Zustandsdichte bestimmt. Atomare Multiplett–Berechnungen können mit Spektren verglichen werden und je nach Grundzustandskonfiguration können die in Tabelle 3.2 gezeigten Parameter bestimmt werden. In magnetischer Hinsicht erlaubt die dichroische Absorption zusätzlich die Bestimmung der Spin– und Bahn–Polarisation. Im Fall von Fe, Co und Ni können beide Parameter unabhängig von Multiplett Rechnungen durch Anwendung der Summenregeln erhalten werden. Im Fall von Cr führt die geringe $L_{2,3}$–Absorption Aufspaltung zu einer teilweisen Überlagerung der beiden Kanten, so daß prinzipiell nur der Bahn–Anteil mit Hilfe der Summenregel bestimmt werden kann.

Ein direkter Vergleich zwischen Bandstruktur und beobachteter Spektrenform ist aufgrund der starken Rumpfloch–Valenz–Wechselwirkung nicht möglich. Inwieweit hybridisierte Zustände, die mit einem Ladungstransfer einhergehen, energetisch von der übrigen Multiplettstruktur getrennt werden können, hängt stark von den Wechselwirkungsparametern ab, die die 3d–Zustandsdichte bestimmen. Besondere Bedeutung haben diese Ladungstransferzustände im Fall von nichtmetallischen Ferromagneten, wie dem CrO_2 und dem $Eu_3Fe_5O_{12}$, da diese für die magnetische Kopplung verantwortlich sind (siehe Kapitel 2.2.2). Eine Beschreibung kann mit Hilfe des Anderson–Impurity–Models gegeben werden. Hierzu wird der Grundzustand als Summe von angeregten Zuständen $3d^n + 3d^{n+1}L + \cdots$ dargestellt. L symbolisiert einen Elektronenverlust eines Nachbaratoms. Im Fall oxidischer Verbindung kann die Reihe auf die ersten zwei Summanden beschränkt werden (siehe [HAR 96] im Fall der K–Absorption). Im Anfangszustand ist $3d^n$ und $3d^{n+1}L$ um die Ladungsenergiedifferenz Δ_i getrennt. Der Endzustand wird durch die Konfiguration $3d^{n+1}$ und $3d^{n+2}L$ beschrieben, so daß sich die energetische Lage des Hauptübergangs von dem des Ladungstransferübergangs durch die Energie Δ_f unterscheidet. Δ_f läßt sich folglich durch $\Delta_f = \Delta_i + U_{dd} - U_{cd}$ beschreiben, wobei U_{dd} die Coulomb–Wechselwirkung von 3d–Elektronen untereinander und U_{cd} die attraktive Rumpfloch–3d Coulomb–Wechselwirkung ist. Da in Isolatoren

$U_{dd} \approx U_{cd}$ gilt [GRO 94], ist im Gegensatz zu der unten besprochenen K–Absorption die Aufspaltung des Hauptüberganges zum Ladungstransferübergang ungefähr $\Delta_f = \Delta_i$. Für Ni–Halogeniden finden sich in [KOT 92] Zahlenbeispiele, die in Tabelle 3.2 wiedergegeben sind. Ob eine entsprechende Aufspaltung gefunden werden kann und inwieweit sie Hinweise auf das Kopplungsverhalten liefert, wird bei der Diskussion der Meßergebnisse geklärt.

Die $L_{2,3}$–Absorption der Selten–Erd–Verbindungen bedürfen aufgrund des stark lokalisierten 4f–Momentes einer gesonderten Behandlung. Die 5d–artigen Zustände bilden die energetisch am niedrigstliegende unbesetzte d–artige Zustandsdichte. In Metallen ist die Besetzung der 5d–artigen Zustandsdichten etwa Eins, in Isolatoren annähernd Null. Da die Netto–Polarisation eines unbesetzten Bandes verschwinden muß, sollte demzufolge für Isolatoren ein verschwindendes integrales dichroisches Moment vorliegen. Im Gegensatz dazu zeigen beispielsweise EuO und EuS ein Nettomoment von einigen Prozent der gemittelten Absorption. Ein weiterer Widerspruch kann bei der Berechnung des dichroischen Effektes von Gd–Metall gefunden werden. Zwar kann die Form des Effektes gut widergegeben werden, jedoch zeigt der berechnete Effekt ein zum gemessenen Effekt negatives Vorzeichen [JO 93, CAR 91]. Eine Auflösung dieser Widersprüche kann durch die Berücksichtigung der starken 4f–5d Austausch–Wechselwirkung erreicht werden. Diese ist zusätzlich für die intraatomare Kopplung zwischen dem 4f–Moment und dem die Kopplung zwischen den Atomen vermittelnden 5d–Band verantwortlich. Wichtig für die richtige Beschreibung ist die Einbeziehung von Spin– und Bahn–Moment [VEE 97]. Die starke Wechselwirkung bedingt eine Kontraktion der zum 4f–Moment parallelen 5d–radialen Wellenfunktion [HAR 74]. Für die 2p→5d Absorption ergeben sich damit unterschiedliche Matrixelemente für die Spin–up und Spin–down Komponente, was zum beobachteten dichroischen Effekt führt. Rechnungen zeigen, daß die unterschiedliche Besetzung der 5d–Zustände nur geringfügige Korrekturen des dichroischen Effektes liefert, der im wesentlichen auf das unterschiedliche Matrixelement zurückzuführen ist [VEE 97]. Neben der Beschreibung des dichroischen Effektes kann die Berücksichtigung der radialen Wellenfunktion–Kontraktion ebenfalls die Absorptionsverhältnisse der $\mu_0^{L_3}/\mu_0^{L_2}$ erklären [VEE 97].

In der theoretischen Beschreibung kann die Kontraktion durch eine Entwicklung der 5d–artigen Zustandsdichte in einer Reihe $\left|5\tilde{d}\right\rangle = a\,|5d\rangle + \sum_{n\neq 5} a_n\,|nd\rangle$ erfolgen. Die Kopplung der 5d–Orbitale an die anderen nd–artigen Orbitale erfolgt durch die Coulomb–Wechselwirkung unter Berücksichtigung der nicht abgeschlossenen 4f– und 2p–Schalen. Ein entsprechender Formalismus unter Vernachlässigung der Multiplettstruktur ist in [VEE 97] ausgeführt. Der wesentliche Wechselwirkungsterm ist dabei die 4f–5d Austauschwechselwirkung. Die 2p–5d Coulomb–Wechselwirkung spielt dagegen nur eine untergeordnete Rolle. Die Stärke der Kontraktion ist ein Maß für die Polarisierbarkeit der 5d–Zustandsdichte. Da die Polarisierbarkeit proportional zum Volumen ist, das die entsprechenden Zustände einnehmen, wird ein stark lokalisiertes System eine geringere Kontraktion zeigen, als ein delokalisiertes metallisches System.

Neben der Berechnung der jeweiligen Kontraktionen kann auch eine Anpassung des Wechselwirkungsparameters an die gemessenen Spektren erfolgen [FUK 99]. Hierzu werden die entsprechenden Matrixelemente und die daraus resultierende Absorption für verschiedene Wechselwirkungsparameter berechnet und mit der dichroischen Absorption verglichen. Da der dominierende Term die Wechselwirkung zwischen 4f–5d–Zuständen darstellt, muß jedoch der 4f–Grundzustand vorausgesetzt werden. Vorteil dieser Methode ist jedoch die Möglichkeit, Multiplettaufspaltungen zu berücksichtigen. Bei der Diskussion der Eu $L_{2,3}$–Absorption wird dieser phänomenologische Weg beschritten.

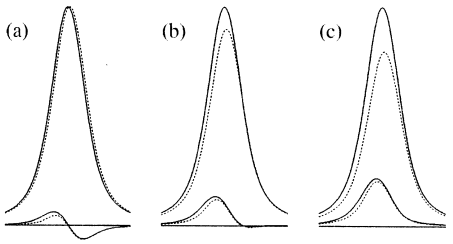


Abbildung 3.5: Berechnungen der spinabhängigen Absorption eines 4f–Isolators in Abhängigkeit von der 5d–4f Austauschwechselwirkung und der sich daraus ergebenden Änderung des radialen Matrixelementes. Gezeigt ist jeweils μ^+ (durchgezogene Linie oben), μ^- (gepunktete Linie oben), die dichroische Absorption für ein leeres 5d–Band (durchgezogene Linie unten) und die dichroische Absorption für ein mit 0.5 Elektronen gefülltes 5d–Band (gepunktete Linie unten). In Abbildung (a) wurde ein konstantes radiales Matrixelement, in (b) ein um 10 % und in (c) ein um 20 % unterschiedliches radiales Matrixelement für Spin-up und Spin-down Absorption angenommen. Der Einfluß der Besetzung ist gegenüber dem radialen Matrixelement–Effekt vernachlässigbar.[VEE 97]

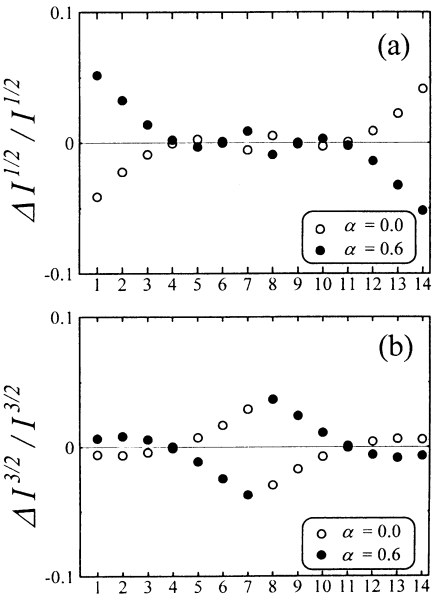


Abbildung 3.6: Einfluß der 5d-4f Austauschwechselwirkung auf den integralen dichroischen Effekt an der L_2–Absorption (a) und an der L_3–Absorption (b) von Ce ($4f^1$). Die Rechnungen wurden mit Hilfe des Anderson impurity models erstellt. Der Parameter α beschreibt die Stärke der Austauschwechselwirkung, auf der x–Achse ist die Konfiguration des 4f–Elektrons aufgezeichnet (l=-3 s=1/2 entspricht 1, l=3 s=-1/2 entspricht 14). Deutlich ist zu erkennen, daß das Vorzeichen des dichroischen Effektes von der Stärke der Austauschwechselwirkung abhängt. [FUK 99]

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sowohl die gemittelte wie die dichroische Absorption nicht durch die Zustandsdichte bestimmt wird, sondern ein Resultat unterschiedlicher Matrixelemente ist. In komplizierter Weise spiegeln diese die Kopplung der 5d–Zustände an die lokalisierten 4f–Momente wider. Unter Berücksichtigung dieser Effekte können neben dem Absorptionsverhältnis $\mu_0^{L_3}/\mu_0^{L_2}$ auch die Form und Amplitude des dichroischen Effektes wiedergegeben werden. Die Polarisation der 5d–artigen Zustände, also die unterschiedliche Besetzung der Zustandsdichte, kann folglich durch das Experiment nicht gefunden werden. Da die Summenregeln die Energieunabhängigkeit der Übergangsmatrixelemente voraussetzen, können diese auf keine der Selten–Erd–Verbindungen angewandt werden. Wie in [VEE 97] gezeigt wird, kann eine Art Summenregel abgeleitet werden, die Aussagen über das 4f–Moment zuläßt. Im Gegensatz dazu spiegeln die $L_{2,3}$–Absorption der Übergangsmetalle die Multiplett–Struktur des Endzustandes wider. Kristallfeld, Spinpolarisation und Spin–Bahn–Wechselwirkung

der 3d–artigen Zustände bestimmen die Struktur der gemittelten, wie auch der dichroischen Absorption.

3.3.3 Die L_1– und K–Absorption

Sowohl die K– wie auch die L_1–Absorption sind Übergänge, die im Ein–Elektronen–Bild von einem s–artigen Rumpfniveau in ein p–artiges Valenzband erfolgen. Neben der Sauerstoff K–Absorption werden in dieser Arbeit nur K–Kanten der Übergangsmetalle gezeigt, so daß sich das Folgende auf diese beiden Stoffklassen beschränkt. Die K–Absorption der Selten–Erd–Verbindungen liegen mit 60 keV bis 70 keV energetisch sehr hoch, so daß sie experimentell nur schwer zugänglich sind, und vor allem durch eine sehr hohe Lochlebensverbreiterung von circa 10 eV kaum Strukturen erkennen lassen. Zur K–Absorption komplementär ist jedoch die L_1–Absorption, die mit Lochlebensverbreiterungen von circa 3 eV und Anregungsenergien von unter 10 keV Information über die p–artige Zustandsdichte liefert.

Die K–Absorption der Übergangsmetalle werden durch Übergänge der Form $1s^2 3d^n 4p^0 \rightarrow 1s^1 3d^n 4p^1$ gebildet. Wie aber bereits am Beispiel des Anderson impurity models gezeigt, ist für die energetische Lage des Übergangs, ähnlich der Situation an der $L_{2,3}$–Absorption der Selten–Erd–Verbindungen, der atomare Gesamtdrehimpuls entscheidend. Im Falle der K–Absorption wird dieser durch die 3d–Zustände und das 1s–Rumpfloch gebildet. Aufgrund der starken Delokalisierung der 4p–Zustände kann ihr Beitrag vernachlässigt werden. Für den Fall, daß die 3d–artige Besetzung nicht geändert wird, bildet die resonante Absorption ein Abbild der Zustandsdichte. Die Amplituden der jeweiligen Übergänge können jedoch aufgrund unterschiedlicher radialer Matrixelemente verzerrt erscheinen. Falls jedoch die Besetzung der 3d–artigen Zustände geändert wird, ist mit einer starken energetischen Verschiebung aufgrund der Rumpflochwechselwirkung zu rechnen. Im Gegensatz zu der $L_{2,3}$–Absorption der Übergangsmetalle wird der atomare Zustand an der K–Absorption nicht geändert, so daß die Energiedifferenz mit $\Delta_f = \Delta_i - U_{cd}$ angegeben werden kann (Δ_i: Energie des Ladungstransfers vom Nachbarn in das d–Niveau im Anfangszustand, Δ_f: Energie des Ladungstransfers vom Nachbarn in das d–Niveau im Endzustand, U_{cd}: Coulomb-Wechselwirkung im 3d–Niveau). Für Festkörperzustände, die auf einem Ladungstransfer in die 4p–artigen Zustände des Übergangsmetalls beruhen, ist keine wesentliche energetische Verschiebung zu erwarten, da sich der atomare Zustand nicht ändert [HAR 96].

Neben den Übergängen in p–artige Zustände spielen an der K–Absorption der Übergangsmetalle auch Übergänge in 3d–artige Zustände eine wichtige Rolle. Im Spektrum erscheinen diese Übergänge im Vorkantenbereich, wobei ihre Amplituden stark von der Umgebung abhängen. Im Fall von Isolatoren sind sie energetisch stark von der weißen Linie getrennt. Wie bereits im atomaren Modell besprochen, ist Ihre Ursache in der Reduktion der lokalen Symmetrie zu suchen. Unter Einbeziehung der Gruppentheorie können in Abhängigkeit von der Symmetrie der lokalen Umgebung in einer atomaren Theorie die Dipol–Auswahlregeln bestimmt werden. Beim Vergleich zwischen Zustandsdichten und Spektrum ist darauf zu achten, daß die Vorkantenstruktur gegenüber der p–artigen Zustandsdichte energetisch abgesenkt sein muß. Dies kann erklärt werden, wenn man berücksichtigt, daß im Endzustand die 3d–Besetzung um ein Elektron erhöht ist und somit unter Berücksichtigung der Rumpfloch–Wechselwirkung der Übergang um U_{cd} abgesenkt wird. Gegenüber den Übergängen, die auf Ladungstransfer beruhen, ist die Verschiebung jedoch gering, da die 3d–Besetzung in beiden Fällen identisch ist, und somit die Rumpfloch–Wechselwirkung vernachlässigt werden kann.

Eine über 10 Jahre anhaltende Diskussion betrifft die Frage nach dem Ursprung des dichroischen Effektes an der K–Absorption. Da im Gegensatz zu der $L_{2,3}$–Absorption keine Aufspaltung des Rumpfloches durch die Spin–Bahn–Wechselwirkung vorliegt, zeigt die K–Absorption im wesentlichen die Bahnpolarisation der Zustände des Leitungsbandes. Der dichroische Effekt gibt die Spin–Polarisation der entsprechenden Zustände wieder, wenn die Spin–Bahn–Wechselwirkung der 4p–artigen Zustände im Endzustand berücksichtigt wird. Atomare Multiplett Rechnungen zeigen jedoch, daß eine gute Beschreibung der K–Absorption von Übergangsmetallen erst unter Berücksichtigung der Spin–Bahn–Wechselwirkung im 3d–Niveau in Verbindung mit einer 4p–3d Austauschwechselwirkung erfolgen kann. Dieser Ansatz, der der Behandlung der $L_{2,3}$–Absorption der Selten–Erd–Verbindungen ähnlich ist [VEE 97], wurde erfolgreich sowohl auf metallische Systeme wie Eisen [IGA 94] als auch auf Isolatoren wie Selten–Erd–Eisen–Granate [HAR 96] oder andere Oxyd–Verbindungen [KOT 92] angewendet. Als Folge erhält man eine Variation des Matrixelementes, welche jedoch proportional zur Polarisation des 4p–artigen Zustandes ist. Dieser Effekt kann auch dichroische Effekte in Systemen erklären, deren 4p–Zustandsdichte unbesetzt ist, und die somit keine integralen dichroischen Effekte zeigen dürften [VEE 97].

Eine wichtige Besonderheit spielen die Übergänge in 3d–artige Zustände. Hier kann die Kontraktion der 4p–artigen Orbitale keine Rolle spielen, so daß ähnlich der $L_{2,3}$–Absorption der Übergangsmetalle das Übergangsmatrixelement konstant sein sollte. Eine entsprechende Diskussion findet sich am Beispiel der Eisen K–Absorption in Kapitel 5.3.1 auf Seite 68.

Neben den Übergangsmetallen wird in dieser Arbeit ebenfalls die Sauerstoff K–Absorption gezeigt. Innerhalb des Anderson impurity model kann der Anfangszustand als Summe von $1s^2 2p^6$ und $1s^2 2p^5$ angesehen werden. Der zweite Term entspricht dem Ladungstransfer zum Übergangsmetall beziehungsweise zum Selten–Erd–Atom. Das Spektrum läßt sich folglich durch die Übergänge $1s^2 2p^5 \rightarrow 1s^1 2p^6$ und $1s^2 2p^6 3p^0 \rightarrow 1s^1 2p^6 3p^1$ beschreiben. Übergänge in die d–artige Zustandsdichte können vernachlässigt werden. Gegenüber den 2p–artigen Zuständen sind die 3p–artigen stark delokalisiert, so daß die Coulomb–Wechselwirkung des Rumpfloches vernachlässigt werden kann. Die Auswirkung auf die 2p–artigen Zustände lassen sich nur schwer vorhersagen, ihre Lage sollte jedoch gegenüber Bandstrukturrechnungen etwas abgesenkt sein. Vergleiche von Bandstrukturrechnungen mit K–Absorptionsspektren zeigen eine gute Übereinstimmung der energetischen Lage der entsprechenden Übergänge mit der Zustandsdichte [GRO 94], so daß ein Vergleich der gemittelten Absorption mit der Zustandsdichte sinnvoll erscheint.

In Hinblick auf die dichroischen Effekte liegen derzeit keine Rechnungen vor. Die Übergänge der Form $1s^2 2p^5 \rightarrow 1s^1 2p^6$ sind für den Magnetismus von besonderer Bedeutung, da der Anfangszustand jenen Zuständen entspricht, die für die magnetische Kopplung via Sauerstoff verantwortlich sind. Ursache für einen integralen dichroischen Effekt kann entweder eine orbitale Polarisation, oder aber eine Variation des Matrixelements sein. Letzteres kann nur indirekt aufgrund der Hybridisierung mit den kontrahierten Orbitalen der Nachbaratome, oder aufgrund der $2p^O$–$3d^{Nachbar}$ Austausch–Wechselwirkung erfolgen. Entsprechendes gilt für die Übergänge der Form $1s^2 2p^6 3p^0 \rightarrow 1s^1 2p^6 3p^1$. Wie im Fall der Übergangsmetalle ist der Effekt sowohl vom Spin– als auch Bahnmoment des magnetischen Nachbaratoms abhängig, falls die Austauschwechselwirkung eine Variation des Übergangsmatrixelements verursacht. Die Frage wird anhand der entsprechenden Spektren diskutiert (siehe Kapitel 5.3.2 und 6.4.2).

In Hinblick auf die Interpretation der L_1–Absorption der Selten–Erd–Verbindungen ergibt sich eine ähnliche Situation wie für die K–Absorption der Übergangsmetalle.

Übergänge der Form $2s^2 4f^n 6p^0 \rightarrow 2s^1 4f^n 6p^1$ und in geringem Maße auch $2s^2 4f^n 6p^0 5d^0 \rightarrow 2s^1 4f^n 6p^0 5d^1$ bilden die weiße Linie, so daß prinzipiell Informationen über die Zustandsdichte der 6p–artigen Zustände ermittelt werden können. Gegenüber den 6p– und 5d–artigen Zuständen sind die 4f–artigen wesentlich stärker lokalisiert. Die dominierende Auswirkung des Rumpfloches ist somit U_{cf}, also die Coulomb–Wechselwirkung zwischen Rumpfloch und stark lokalisierten 4f–Zuständen. Unterschiedliche $4f^n$–Konfigurationen oder Besetzungsvariation führen folglich zu einer Aufspaltung der weißen Linie. Eine beobachtete Struktur der weißen Line kann folglich entweder auf unterschiedliche 4f–Konfigurationen, oder aber auf eine Struktur der 6p–Zustandsdichte zurückgeführt werden.

Der dichroische Effekt hat die gleichen Ursachen, wie sie am Beispiel der K–Absorption beschrieben sind. Gegenüber der K–Absorption der Übergangsmetalle sollte der Effekt der Polarisierung, vermittelt durch die 4f–6p Austausch–Wechselwirkung, noch verstärkt auftreten, so daß der integrale dichroische Effekt sowohl Spin– wie auch Bahnmoment des 4f–Zustandes widerspiegelt. Da die 6p–Zustände mit guter Näherung unbesetzt sind, kann eine direkte Bahnpolarisation der 6p–Zustände ausgeschlossen werden. Eine Analyse der einzelnen Strukturen bedarf Multiplett–Rechnungen.

Kapitel 4

Das Experiment

Während der theoretische Teil (Kapitel 2 und 3) den Zusammenhang zwischen Rumpfanregungsspektroskopie und Magnetismus aufzeigt, ist das folgende Kapitel den experimentellen Entwicklungen gewidmet, die im Rahmen dieser Arbeit stattgefunden haben. Neben der Optimierung der experimentellen Auflösung im harten Röntgenbereich liegt der Schwerpunkt auf der Analyse der systematischen Fehler und der daraus resultierenden Verbesserungen des Aufbaues im harten und weichen Röntgenbereich.

4.1 Die Meßgröße μd

Die Absorption eines Festkörpers wird phänomenologisch durch das Absorptionsgesetz beschrieben

$$I_1 = I_0 e^{-\mu(E)^{\pm/0} d}. \tag{4.1}$$

Es gibt die Intensität I_1 eines Photonenstrahls mit der Anfangsintensität I_0 nach Durchdringen eines Absorbers der Länge d an. Der Absorptionsparameter $\mu(E)^{\pm/0}$ zeigt neben einer starken Energie– eine Polarisationsabhängigkeit. Es wird zwischen der Absorption von linear– (P=0), rechtszirkular– (P=1) und linkszirkularpolarisierter (P=-1) Strahlung unterschieden. In der durch [BOR 33] festgelegten Nomenklatur ist das Koordinatensystem so definiert, daß die Ausbreitungsrichtung des Photons mit der z–Achse übereinstimmt. Zur Beschreibung des Absorptionsprozesses wird jedoch im Folgenden das Koordinatensystem so gewählt, daß die z–Achse mit der Magnetisierung der Probe übereinstimmt. Der Absorptionskoeffizient $\mu^+(E)$ beschreibt folglich die Absorption eines rechtszirkular polarisierten Photons, wenn die Magnetisierung parallel zur Ausbreitungsrichtung des Photons liegt, oder eines linkszirkular polarisierten Photons, wenn die Magnetisierung antiparallel zur Ausbreitungsrichtung orientiert ist (entsprechendes gilt für $\mu^-(E)$). Das gemittelte Spektrum erhält man durch Mittelung beider Absorptionskoeffizienten, das dichroische durch die gewichtete Differenzbildung.

$$\mu_0(E) = \frac{1}{2}\left(\mu^+(E) + \mu^-(E)\right) \tag{4.2}$$

$$\mu_c(E) = \frac{1}{2}\left(\mu^+(E) - \mu^-(E)\right) \tag{4.3}$$

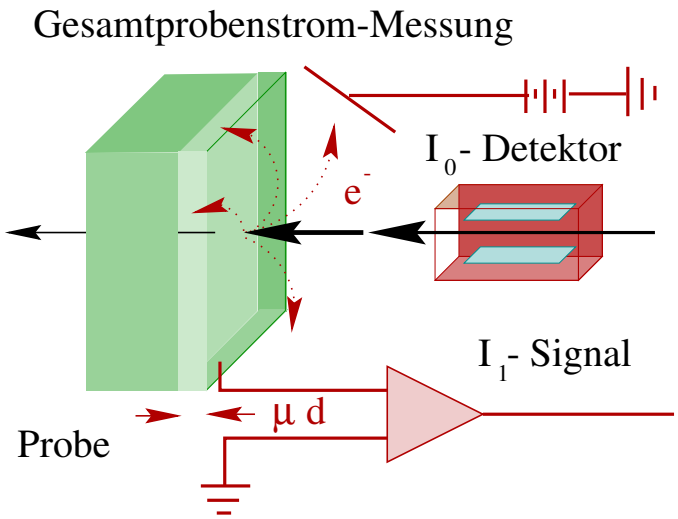


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau eines Gesamtprobenstrom–Experimentes (TEY) zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten; realisiert wird das TEY–Verfahren mit Hilfe eines Detektors, der die einfallende Strahlung mißt, eines Strom–Spannungs–Verstärkers, der den Ausgleichsstrom zum Referenzpotential mißt und einer Hochspannungselektrode.

4.1.1 Das Absorptionsgesetz

Der gemessene Absorptionskoeffizient μ_0 eines Festkörpers setzt sich aus verschiedenen Anteilen zusammen:

$$\mu_0(E) = \mu_{res}^{Atom}(E) + \mu_{nonres}^{Atom}(E) + \mu_{nonres}^{Fremd.} \tag{4.4}$$

Der resonante Term $\mu_{res}^{Atom}(E)$, der die Meßgröße in der Nahkantenspektroskopie bildet, resultiert aus Absorptionsprozessen, bei denen im Endzustand das emittierte Rumpfelektron in einem Leitungsbandzustand zu finden ist. Der zweite Term in Gleichung 4.4 $\mu_{nonres}^{Atom}(E)$ repräsentiert alle nicht resonanten Beiträge des Absorberatoms. $\mu_{nonres}^{Fremd.}$ beschreibt die nicht resonante Absorption in Gasstrecken, dem Substrat oder von Fremdatomen. Beide Terme gehorchen dem von J. A. Victoreen aufgestellten Zusammenhang [VIC 49]:

$$\mu_{unt}^{Atom/Fremda.} = 2\pi\hbar c \left(\frac{C^{Atom/Fremda.}}{E^3} - \frac{D^{Atom/Fremda.}}{E^4} \right) + \sigma_{K-N} N \frac{Z}{A} \tag{4.5}$$

Die nichtresonante Absorption $\mu_{unt}^{Atom/Fremdatom}$ ist weitestgehend von der Polarisation der Photonen unabhängig. Die Parameter $C^{Atom/Fremda.}$ und $D^{Atom/Fremda.}$ sind tabelliert [CRY 68]. Der zweite Term $\sigma_{K-N} N \frac{Z}{A}$ beschreibt die Photonenstreuung am freien Elektron (Compton–Streuung) und wird als Klein–Nishina–Streuung bezeichnet [KLE 29].

4.1.2 Bestimmung des Absorptionskoeffizienten im weichen Röntgenbereich

Um den Absorptionskoeffizienten zu bestimmen, gibt es neben der Methode der Transmissionsbestimmung (siehe Kapitel 4.1.3) unterschiedliche Meßverfahren, die indirekt über einen Relaxationsprozeß die Absorption eines Photons nachweisen. Das in dieser Arbeit angewandte Verfahren ist das Gesamtprobenstrom–Verfahren, bei dem der Ausgleichsstrom vom Referenzpotential zur Probe gemessen wird. Dieser Strom gleicht den Ladungsverlust an der Oberfläche der Probe aus (siehe Abbildung 4.1). Die Technik wird im anglikanischen Sprachraum als *total electron yield of the sample current* (**TEY**) bezeichnet.

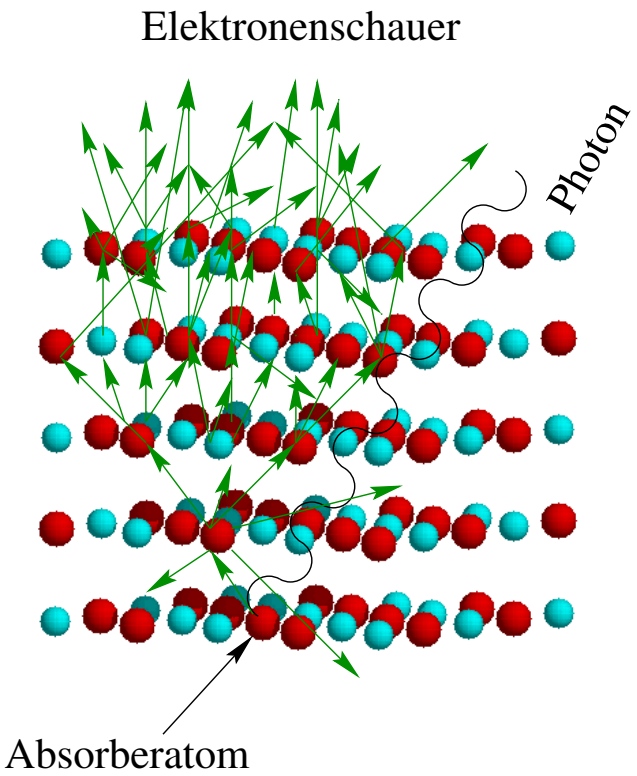


Abbildung 4.2: Entstehung der Verstärkung des TEY–Signals bei Emission eines Auger–Elektrons. Die Energie des Auger–Elektrons wird bei Stoßprozessen auf andere Elektronen verteilt. Falls an der Oberfläche die Auslösearbeit überwunden werden kann, emittiert das entsprechende Elektron in das Kontinuum, wodurch ein Ausgleichsstrom hervorgerufen wird.

Zum TEY–Strom tragen sowohl primäre wie sekundäre Prozesse bei. Unter primären Prozessen sind solche zu verstehen, bei denen durch Photo– oder Auger–Effekt ein Elektron vom Absorberatom emittiert wird und ungestreut die Oberfläche der Probe verläßt. Unter Auger–Effekt versteht man eine strahlungslose Relaxation, bei der ein Elektron aus einem energetisch höherliegenden Zustand das Rumpfloch auffüllt und gleichzeitig ein Elektron emittiert wird. Finden Streuprozesse zwischen diesem primären Elektron mit Valenz– oder Leitungsbandelektronen statt, spricht man von sekundären Prozessen. Die Anfangsenergie wird auf eine Anzahl von Elektronen verteilt, welche unter geeigneten Randbedingungen die Oberfläche verlassen können. Eine entsprechende Darstellung findet sich in Abbildung 4.2. Pro Absorptionsprozeß tragen somit mehrere Elektronen zum TEY–Strom bei. Die Gesamtelektronenausbeute pro Absorption, die sich hieraus ergibt, ist von der Eindringtiefe der Photonen, der Streuwahrscheinlichkeit der Elektronen, der Elektronenenergie der primären Emission, dem Winkel zwischen Photonenausbreitungsrichtung und Oberfläche, der Autrittsarbeit und anderen Faktoren abhängig [SCH 98a].

Ist die Gesamtelektronenausbeute pro Absorption konstant, so ist der gemessene TEY–Strom, normiert auf die einfallende Intensität, proportional zum Absorptionskoeffizienten. Abweichungen hiervon werden in folgenden Fällen beobachtet:

- *Linearität*: Die Gesamtelektronenausbeute pro Absorption ist konstant, falls sich das Verhältnis zwischen Photoneneindringtiefe und mittlerer Elektronenausdringtiefe nicht ändert. Im Fall einer resonanten Absorption, bei der sich der Absorptionskoeffizient stark mit der Energie ändert, gilt dies nur näherungsweise. Da mit zunehmender Absorption die Eindringtiefe der Photonen geringer wird, reduziert sich die Gesamtelektronenausbeute pro Absorption und die gemessene Absorption erscheint reduziert. Dieser Effekt ist vom Winkel α zwischen Probennormale und

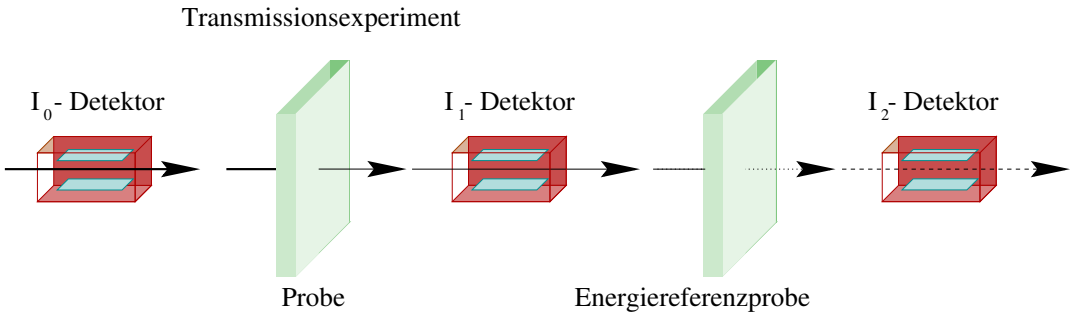


Abbildung 4.3: Die Messung des Absorptionskoeffizienten mit Hilfe eines Transmissionsexperimentes; die auf die Probe fallende Intensität I_0^{Photon} und die transmittierte Intensität I_1^{Photon} werden mit Hilfe von Ionisationskammern gemessen. Unter Anwendung des Absorptionsgesetzes (Gleichung 4.1) kann der Absorptionskoeffizient bestimmt werden. Die gleichzeitige Messung des Absorptionskoeffizienten an einer Referenzprobe erlaubt eine relative Energiekalibrierung mit einer Genauigkeit von circa $\pm 1 \cdot 10^{-2}$ eV.

Photonenausbreitungsrichtung abhängig. In den gezeigten Experimenten (Kapitel 5 und 6) wurde die Geometrie so gewählt ($\alpha = 0^o$), daß der Effekt minimal ist [IDZ 94].

- *Magnetfeldabhängigkeit*: In Abhängigkeit von der Probenposition und der Homogenität des Magnetfeldes ist eine magnetfeldabhängige Verstärkung zu beobachten. Ist das lokale Magnetfeld an der Probenoberfläche für die beiden Magnetfeldpolungen unterschiedlich, so ist die Entkommwahrscheinlichkeit von der Oberfläche und damit die Gesamtelektronenausbeute von der Polung des Magnetfeldes abhängig. Aufgrund der Differenzbildung ist dem dichroischen Signal das Absorptionssignal überlagert. Um systematische Fehler, die durch das Umpolen des externen Feldes hervorgerufen werden, zu minimieren, muß das Magnetfeld rotationssymmetrisch zur Strahlachse sein. In den Experimenten, die in Kapitel 5 und 6 gezeigt werden, ist dies durch ein homogenes Feld erreicht worden, dessen Ausdehnung deutlich größer als der beleuchtete Probenausschnitt ist. Um Geometrieeffekte der Probe zu minimieren, ist zusätzlich der Winkel zwischen Photonenausbreitungsrichtung und Probennormale $\alpha = 0^o$ gewählt worden.

- *Aufladungseffekte*: Im Fall von Isolatoren und Halbleitern, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden, kann eine Aufladung der Probe beobachtet werden. Als Folge ist eine Reduktion der gemessenen Übergangsraten zu beobachten. Eine Minimierung des Effektes konnte durch Aufbringung einer Kohlenstoffschicht auf die Probenoberfläche erzielt werden.

- *Oberflächenempfindlichkeit*: Die TEY–Methode ist ein oberflächensensitives Meßverfahren. Typische Informationstiefen im weichen Röntgenbereich liegen bei einigen 100 Åbis 1000 Å[FLI 75]; der Wert ist stark vom Winkel α abhängig und kann im Grenzfall der Totalreflexion bis auf eine Monolage abnehmen. Mit der Wahl $\alpha = 0^o$ ist die Informationstiefe maximal.

4.1.3 Bestimmung des Absorptionskoeffizienten im Transmissionsexperiment

Die Bestimmung der Transmission durch Messung der einfallenden und transmittierten Intensität erlaubt unter Verwendung des Absorptionsgesetzes eine direkte Bestimmung des Absorptionskoeffizienten (siehe Abbildung 4.3). Für die in dieser Arbeit gezeigten Daten sind baugleiche Ionisationskammern als Detektoren verwendet worden, die im Strom–Modus betrieben worden sind. Der Photonenstrahl wird durch ein Gasvolumen geführt, wobei senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Photonenstrahls ein elektrisches Feld von circa $1 \cdot 10^5$ V/m angelegt wird. Gasdruck und Zusammensetzung wird so eingestellt, daß etwa 10 % bis 20 % der Intensität im Gasvolumen absorbiert wird. Die bei der Absorption entstehenden Ionen und Elektronen werden im elektrischen Feld getrennt und der daraus resultierende Strom gemessen. Das Meßsignal wird durch einen *Keithley 428* Strom–Spannungs–Verstärker verstärkt, mit Hilfe eines Spannungs–Frequenzwandlers (10 V $\equiv$ 1 MHz) in ein TTL–Signal gewandelt und mit einem Zähler die Frequenz bestimmt.

Aus dem Meßprinzip ergeben sich folgende systematische Fehlerquellen:

- *Der Dickeneffek*: Berücksichtigt man, daß die Photonenenergie eine endliche Energieverteilung zeigt, tritt der sogenannte Dickeneffekt auf. Als Folge der Faltung des Absorptionsprofils mit der Energieverteilung der Photonen, also der Auflösungsfunktion, ist die Struktur des beobachteten Spektrums von der Absorberdicke abhängig [PAR 57]. Um eine Minimierung dieses Effektes zu erzielen, ist die spektrale Auflösungsfunktion durch Einsatz eines Vier–Kristall–Monochromators (siehe Kapitel 4.2.3) verbessert worden. Die dadurch erreichbare Reduktion des Dickeneffektes ist in [KRA 95] beschrieben. Zusätzlich ist die maximale Änderung der Probendicke innerhalb eines Spektrums auf $\Delta\mu$d = 1.5 beschränkt worden.

- *Streulichtuntergrund*: Ähnlich wie im Fall des Dickeneffektes führt ein Streulichtanteil mit unterschiedlichen energetischen Anteilen im Photonenspektrum zu einer Reduktion der gemessenen resonanten Absorption. Der Streulichtanteil wurde durch ein Eintritts– und ein Austrittsblendensystem minimiert. Zusätzlich wurde das erste Kristallpaar durch 3 mm dickes Wolfram strahlenschutztechnisch abgeschirmt. Die Austrittsöffnung dieser Abschirmung wird durch eine Festblende mit einer Öffnung von 3 x 20 mm^2 gebildet.

- *Inhomogenität der Probe*: Inhomogenitäten der Probe führen ebenfalls zu einer Änderung des gemessenen Absorptionssignals. In Abhängigkeit von der Absorberdicke und der Inhomogenität sind entsprechende Untersuchungen in [STE 81] zu finden. Da es sich bei den untersuchten Probensystemen um Pulverproben handelt, kommt diesem Punkt eine besondere Bedeutung bei. Um eine Minimierung der Inhomogenitäten zu erreichen, wurde das Pulver mit einem Pinsel auf ein Klebeband (Scotch-tape) aufgebracht und mehrere dieser Lagen übereinander gelegt. Die Gesamtdicke war maximal μd = 3.5. Die Probenhomogenität wurde jeweils durch die Messung des Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit vom Absorptionsort gemessen und der Ort maximaler Homogenität ausgewählt.

- *Nichtlinearität der zweiten Ionisationskammer und ihrer Folgeelektronik*: Insbesondere im Fall einer stark energieabhängigen Absorption, bei der der gemessene Strom der zweiten Ionisationskammer stark variiert (zum Beispiel μd = 3 entspricht einer Reduktion auf 5 % des Anfangsstromes), treten Abweichungen von

der Linearität der zweiten Ionisationskammer auf. Gründe liegen sowohl im Linearitätsverhalten der Ionisationskammer selbst wie auch in dem der Nachfolgeelektronik. Um eine Verformung des Absorptionsprofils zu vermeiden, sind in dieser Arbeit die Proben so gewählt worden, daß eine maximale Absorptionsänderung innerhalb eines Spektrums von $\Delta\mu$d = 1.5 nicht übersteigt.

- *zeitliche Variation des Nullstromes*: Für den Fall, daß das Meßsignal in der Größenordnung des Offsetstromes liegt, führt eine geringfügige Veränderung des Untergrundes zu einer starken Beeinflussung des gemessenen Absorptionsspektrums. Um diesen Effekt zu minimieren, wurde einerseits die Probendicke auf maximal μd = 3.5 beschränkt andererseits die Umgebungstemperatur der entsprechenden elektronischen Geräte durch Klimaanlagen konstant gehalten.

- *Magnetfeldabhängigkeit*: Bei starken magnetischen Streufeldern tritt eine Beeinflussung der Strom–Spannungs–Verstärker durch das Magnetfeld auf. Für ein Leerspektrum, also einer Messung ohne Probe, treten in diesem Fall bei der Differenzbildung zwischen $\mu^+(E)$d– und $\mu^-(E)$d–Spektrum ein von Null verschiedener Untergrund auf. Dies ist für die hier gezeigten Spektren überprüft und durch geeignete Abschirmmaßnahmen ausgeschlossen worden.

- *Einfluß höherharmonischer Anteile des Spektrums*: Da die Monochromatisierung durch einen realen Monochromator nicht vollständig ist, muß die Auswirkung der Fremdanteile im Photonenspektrum auf die gemessene Absorption berücksichtigt werden. Die höherharmonischen Anteile, bei denen es sich um spektrale Anteile handelt, deren Energie ein ganzzahliges Vielfaches der Grundenergie ist, werden kaum durch die Probe absorbiert. Wie im Fall des Streulichtanteiles beschrieben, führt dies zu einer Änderung des beobachteten Spektrums. Je dicker die Absorberdicke der Probe ist, desto höher ist der in der zweiten Ionisationskammer gemessene Anteil der Höherharmonischen am Gesamtsignal der Kammer. Eine Minimierung des Effektes wurde durch die Beschränkung der maximalen Probendicke auf μd = 3.5 und der Verwendung des Vier–Kristall–Monochromators (Verbesserung der spektralen Reinheit) erzielt.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß die besprochenen Beeinflussungen die Form des gemessenen Absorptionsspektrums von μ^+d und μ^-d verändern. Durch die Differenzbildung μ_cd = 0.5(μ^+d - μ^-d) kompensieren sich die besprochenen systematischen Fehler nicht, so daß die Minimierung derselben sowohl für die gemittelte wie auch für die dichroische Absorption wichtig ist.

4.2 Die experimentellen Voraussetzungen: Der Meßaufbau

Während im Abschnitt 4.1 der Zusammenhang zwischen Meßgröße, dichroischem und gemitteltem Absorptionskoeffizienten aufgezeigt ist, behandelt der folgende Teil die experimentellen Voraussetzungen, die notwendg sind, die dichroische Absorption zu messen. Wie in Kapitel 3 erläutert, ist die wesentliche Voraussetzung zur Bestimmung der dichroischen Absorption die Orientierung des elektronischen Systems und die Absorption zirkularpolarisierter Strahlung. Die Orientierung erfolgt in den hier gezeigten Experimenten mit Hilfe eines externen, während der Messung anliegenden Magnetfeldes. Die

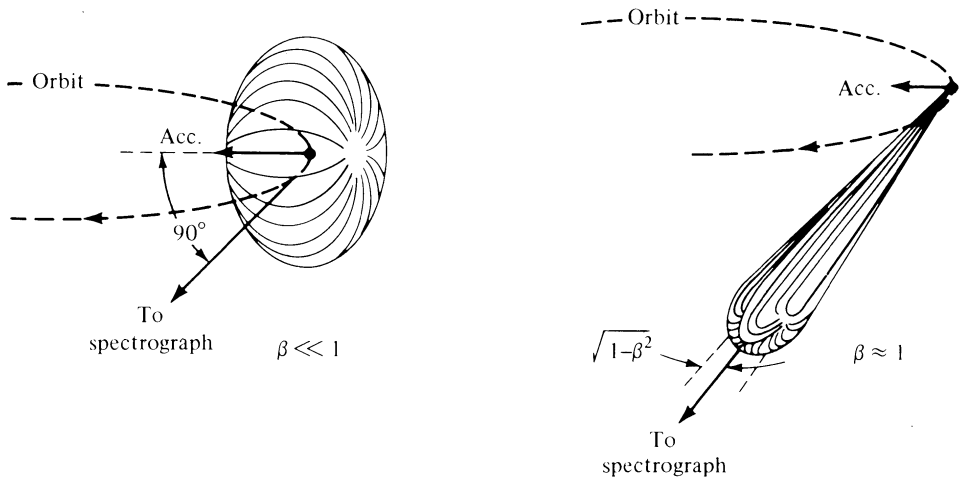


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Erzeugung von Synchrotronstrahlung; auf der linken Seite ist der klassische Fall eines Dipol–Strahlers dargestellt. Im relativistischen Fall (rechte Seite) muß die emittierte Strahlungsverteilung ins Laborsystem transformiert werden [KOC 83]. Der Parameter β beschreibt das Verhältnis der Teilchengeschwindigkeit zur Lichtgeschwindigkeit $\beta = \mathrm{v/c}$.

hohen Anforderungen an die Polarisationseigenschaft der Röntgenstrahlung macht den Einsatz von Synchrotronstrahlung erforderlich.

4.2.1 Die Quelle und ihre Abstrahlcharakteristik

Gemäß der Elektrodynamik strahlen beschleunigte Ladungsträger elektromagnetische Strahlung ab. Bewegt sich der Ladungsträger auf einer Kreisbahn, so wird das Strahlungsfeld, das emittiert wird, durch ein Dipolfeld mit linearer Polarisation und einer Frequenz, die der Umlauffrequenz des Partikels beziehungsweise den Höherharmonischen entspricht, beschrieben. Für relativistische Teilchen muß das Eigensystem in das Laborsystem mit Hilfe einer Lorentztransformation transformiert werden. Hierbei werden die im Eigensystem senkrecht zur Bewegungsebene stehenden Felder in Bewegungsrichtung zu einer Keule zusammengeklappt (siehe Abbildung 4.4). Das emittierte Licht wird als Synchrotronstrahlung bezeichnet.

Technisch wird diese Art der Strahlung an sogenannten Speicherringen nutzbar gemacht, wobei die Ladungsträger in Paketen (*bunches*) auf einer geschlossenen Bahn geführt werden. Die Orts– und Impulsverteilung wird in horizontaler (x–Achse) und vertikaler (z-Achse) Richtung durch eine Gauß–Funktion mit der Gauß–Breite $\sigma_{x/z}$ für die beiden Ortsverteilungen und $\sigma_{px/pz}$ für die beiden Impulsverteilungen beschrieben. Für einen Speicherring ist das Produkt aus Orts– und Impulsbreite charakteristisch und wird als Emittanz bezeichnet $\epsilon_{x/z} = \sigma_{x/z} \cdot \sigma_{px/pz}$. Das Verhältnis ϵ_z/ϵ_x ist ebenfalls ein Charakteristikum eines Speicherringes und wird mit Kopplungsfaktor bezeichnet [WIE 98].

Da jeder der Ladungsträger zur Photonenemission beiträgt, wird die räumliche Verteilung und der Öffnungswinkel des beobachteten Photonenspektrums durch Integration der unterschiedlichen Emissionspunkte bestimmt. Im Gegensatz zum nichtrelativistischen Grenzfall, bei dem die Grundfrequenz der Umlauffrequenz dominiert, nimmt mit zunehmender Teilchenenergie der Anteil der Oberfrequenzen am Gesamtspektrum zu.

Im Fall der Synchrotronstrahlung entsteht unter Einbeziehung der Dopplerverschiebung ein nahezu weißes Spektrum. In der Bewegungsebene ist das Licht linearpolarisiert, über und unter der Ebene links– beziehungsweise rechtszirkularpolarisiert (hierbei dient als Bezugskoordinatensystem das Koordinatensystem der Ladungsträger).

Zur Charakterisierung der Polarisation des Lichtes lassen sich zwei unterschiedliche equivalente Beschreibungsformen finden [JAC 74]. Die eine beruht auf der Beschreibung der zirkularen Polarisation. Hierbei rotiert der **E**–Vektor der elektromagnetischen Strahlung um die Ausbreitungsrichtung, wobei der Drehsinn vorgibt, ob es sich um rechts– oder linkszirkularpolarisiertes Licht handelt. Der Polarisationsgrad ist in diesem Fall durch

$$P^{zirkular} = \frac{I_R - I_L}{I_R + I_L} \tag{4.6}$$

definiert, wobei $I_{R/L}$ der Intensität der rechts– beziehungsweise linkszirkularpolarisierten Komponente entspricht. Der Polarisationsgrad kann zwischen $P^{zirkular} = -1$ für vollständig linkszirkularpolarisiert und $P^{zirkular} = 1$ für vollständig rechtszirkularpolarisiert variieren. Für linearpolarisierte wie unpolarisierte Strahlung ergibt sich ein Polarisationsgrad $P^{zirkular} = 0$. Im Gegensatz zum Absorptionsprozeß werden für die Beschreibung der Meßplatzoptik häufig die linearpolarisierten Komponenten verwendet. $I_{\parallel/\perp}$ beschreiben die Intensitäten der Polarisationskomponenten mit **E**–Vektor in der Ausbreitungsebene der emittierenden Ladungsträger und senkrecht dazu. Der lineare Polarisationsgrad P^{linear} wird durch das Verhältnis

$$P^{linear} = \frac{I_\parallel - I_\perp}{I_\parallel + I_\perp} \tag{4.7}$$

definiert.

Synchrotronstrahlung tritt an den zur Strahlführung notwendigen Dipol–Ablenkmagneten auf, die den Ladungsträgerstrahl auf eine Kreisbahn zwingen. Zusätzlich können spezielle Magnetstrukturen, die sogenannten *insertion devices*, eingesetzt werden, deren Ziel die ausschließliche Produktion der Synchrotronstrahlung sein kann. Da das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Experiment an einem Ablenkmagneten errichtet worden ist, werden die Emissionseigenschaften dieser Quelle im Folgenden erläutert.

In Abbildung 4.5 ist, neben dem Intensitätsverlauf der senkrechten und parallelen Komponente der lineare und zirkulare Polarisationsgrad in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel zwischen Ringebene und Beobachter aufgetragen. Die Anwendung der sogenannten Schwinger Theorie [SCH 46, SCH 49, SCH 54] zur Berechnung der Emissionscharakteristik zeigt, daß diese von der Ladungsträgerenergie und dem Biegeradius des Ablenkmagneten abhängt. Die in Abbildung 4.5 gezeigten vertikalen Intensitätsverteilungen entsprechen den Verhältnissen bei einem Ablenkradius von 12.12 m und einer Positronenenergie von 3.5 GeV. Die Intensitätsverteilung bezüglich des vertikalen Öffnungswinkels nimmt mit zunehmender Photonenenergie ab. In Hinblick auf die zirkulare Polarisation nimmt der Polarisationsgrad mit zunehmendem Öffnungswinkel zu, wohingegen die Gesamtintensität abnimmt. Um elliptisch polarisierte Strahlung mit maximalem Fluß bei optimalem Polarisationsgrad zu erhalten, muß das Absorptionsexperiment um einen Winkel α aus der Ringebene justiert werden. Für eine Photonenenergie von 7 keV beträgt am Meßplatz A1 an DORIS III dieser Winkel 0.134 mrad. Für die derzeit gültigen Parameter von DORIS III ist im Anhang B.1 der Polarisationsgrad für unterschiedliche Kanten des harten Röntgenbereichs zusammengestellt. Es wird von einem

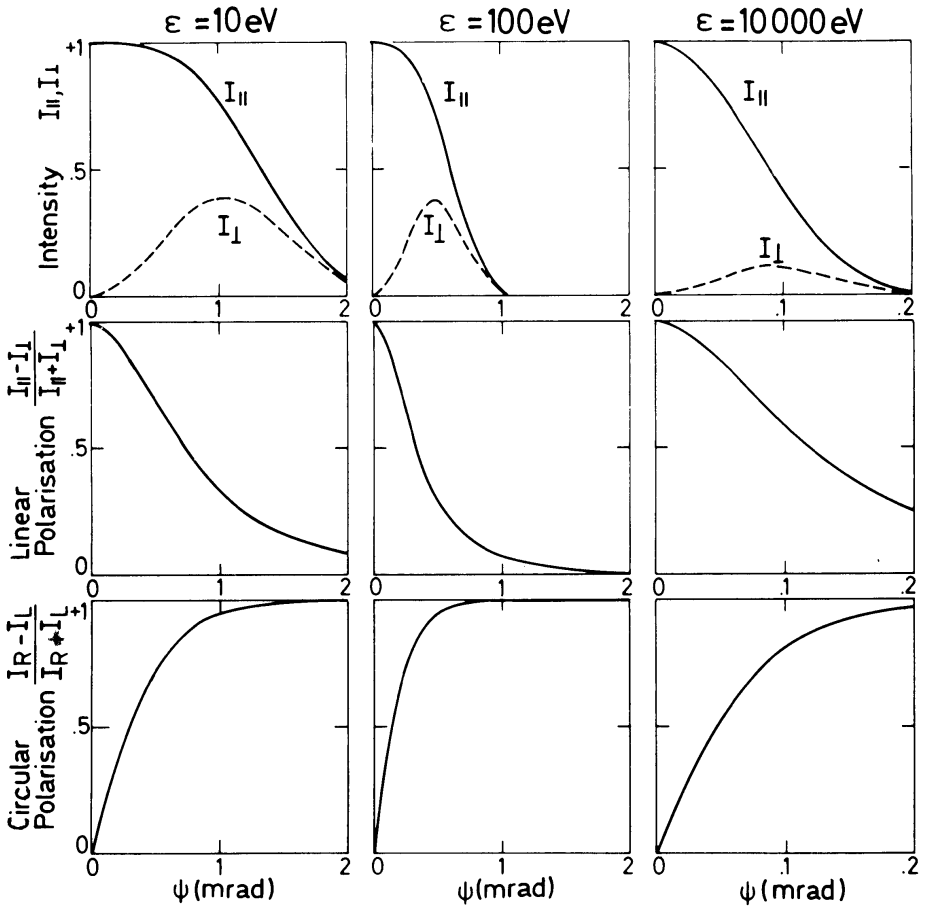


Abbildung 4.5: Die vertikale Intensitätsverteilung der Synchrotronstrahlung, emittiert von einem Dipolmagneten mit einem Ablenkradius von 12.12 m und einer Positronenenergie von 3.5 GeV. Die unterschiedlichen Emissionsverteilungen in Abhängigkeit von der Photonenenergie sind in den drei Spalten gegenübergestellt. Die erste Zeile beschreibt den vertikalen Intensitätsverlauf der beiden Polarisationskomponenten parallel und senkrecht zur Ringebene. Der daraus resultierende lineare Polarisationsgrad ist in der zweiten, der zirkulare in Zeile drei dargestellt.[KOC 83].

Ablenkradius von 12.12 m, einer Positronenenergie von 4.5 GeV, einem Beobachtungswinkel von 0.134 mrad, einer Winkelakzeptanz des Experimentes von 37.5 μrad und einer realen vertikalen Quellenausdehnung von 0.2 mm ausgegangen.

Da im Fall des Ablenkmagneten in horizontaler Richtung jeder Punkt der Kreisbahn zur Emission beiträgt, ist die horizontale gegenüber der vertikalen Verteilung des Ablenkmagneten wesentlich breiter. Die am Meßplatz A1 nutzbare horizontale Divergenz entspricht einem Öffnungswinkel von 0.6 mrad. Sie ist durch Streublenden definiert.

Als wichtigste Vertreter der *insertion devices* sind Wiggler und Undulatoren zu nennen, die auf der Überlagerung einer Vielzahl von einzelnen Dipolemissionen beruhen. Im Gegensatz zum Wiggler, bei dem die Emission der einzelnen Dipolanteile ohne feste Phasenbeziehung untereinander erfolgt, werden die Photonen eines jeden einzelnen Dipolanteils im Undulator mit einer festen Phasenbeziehung emittiert. Das Photonenspektrum zeigt für einen Wiggler eine breite Energieverteilung von mehreren hundert

bis tausend eV. Im Fall eines Undulators wird diesem Spektrum eine Reihe schmaler und intensiver Emissionslinien überlagert [WIN 94]. Für Magnetanordnungen, die zu einer Elektronenbewegung in der Ringebene führen, erhält man linearpolarisiertes Licht. Durch zusätzliche senkrechte Bewegungen kann ein nahezu vollständig zirkularpolarisiertes Licht erzeugt werden. Im Fall des *HELIOS I*(ESRF/ID12B), wie er für Messungen im weichen Röntgenbereich in dieser Arbeit verwandt worden ist, wird der Elektronenstrahl auf einer helischen Bahn bewegt, so daß ein zirkularer Polarisationsgrad von annähernd 99 % am Experiment zur Verfügung steht [ELL 94].

4.2.2 Der Meßaufbau im weichen Röntgenbereich

Die Messungen im weichen Röntgenbereich wurden am SX700 III/BESSY (Deutschland) und an der ID12B/ESRF (Frankreich) durchgeführt. Im Gegensatz zum Meßplatz ID12B/ESRF, bei dem ein helischer Undulator als Quelle zur Verfügung steht, wird am SX700 III die zirkulare Polarisation eines Ablenkmagneten genutzt. Hierzu wird der Photonenstrahl oberhalb oder unterhalb der Ringebene mit Hilfe einer Röntgenoptik ausgeblendet und auf die Probe beziehungsweise den Austrittsspalt fokussiert. Der Energiebereich von 300 eV bis 1.6 keV erfordert den Einsatz von Gittermonochromatoren. Die maximale Energieauflösung $\frac{\Delta E}{E}$ liegt bei $4 \cdot 10^{-4}$ (SX700 III) und $1 \cdot 10^{-4}$ (ID12B). Die Auflösung ist neben der Strichdichte des Gitters durch die Winkelakzeptanz bestimmt und kann bei jedem Meßplatz je nach Anwendung gewählt werden. Die typischen Strahlgrößen auf der Probe betragen 1 cm^2 (SX700 III) und 0.01 mm^2 (ID12B).

Aufgrund der geringen mittleren Absorptionslänge von Röntgenlicht mit Energien kleiner 2 keV existieren keine geeigneten Fenster, die das Probenvakuum der Meßkammer vom Ringvakuum trennen. Deshalb ist die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Probenkammer, wie sie in Abbildung 4.6 gezeigt ist, Ultra–Hoch–Vakuum ($P < 10^{-9}$ mbar) kompatibel. Sie ist am SX700 III zum Einsatz gekommen. Neben einer Vorkammer, in der die einfallende Intensität mit Hilfe des TEY–Signals eines Gold–Netzes (80 % Transmission) gemessen werden kann, stehen zwei getrennte Probenkammern mit unterschiedlichen Magnetsystemen zur Verfügung. Die erste der beiden Kammern ist mit einem 0.6 T normalleitenden Magnetsystem ausgestattet, welches ähnlich einer Helmholzanordnung aus zwei Spulensegmenten besteht, die symmetrisch zum Probenort aufgestellt werden. Zusätzliche Kompensationsspulen führen zu einem Magnetfeld, das innerhalb einer Kugel von 3 cm Durchmesser weniger als 0.1 % Abweichung zeigt. Die Austrittswahrscheinlichkeit der TEY–Elektronen, und damit die Elektronenausbeute, ist somit unabhängig von der Polung des externen Feldes (siehe Seite 44). Auf dem Probenhalter können bis zu drei Proben montiert werden, die mit Hilfe eines Bajonettverschlusses unter Vakuumbedingungen gewechselt werden können. Jeder der drei Proben ist einzeln kontaktiert, so daß eine eventuelle Beeinflussung des Meßsignals durch Streulicht ausgeschlossen werden kann. Das Referenzpotential der Elektrometer ist gegenüber Erde auf 50 V gelegt, so daß die von der Probenoberfläche emittierten Elektronen auf die Kammerwand beschleunigt werden.

Das zweite Magnetsystem erlaubt externe Magnetfelder bis maximal 3 T und einer Feldhomogenität, die, wie im Fall des Normalleiters, Abweichungen von weniger als 0.1 % innerhalb einer Kugel von 3 cm Durchmesser zuläßt. Das System basiert auf einem supraleitenden Helmholz–System. Die Kombination des Probenvakuums mit dem Isolationsvakuum des Kryosystems führt zu einer kompakten Bauweise des Magneten und damit verbunden zu einer minimalen Induktivität, was zu einer Optimierung der Umpolgeschwindigkeit führt. Die große Oberfläche des Flüssighelium–Tanks führt zu einer

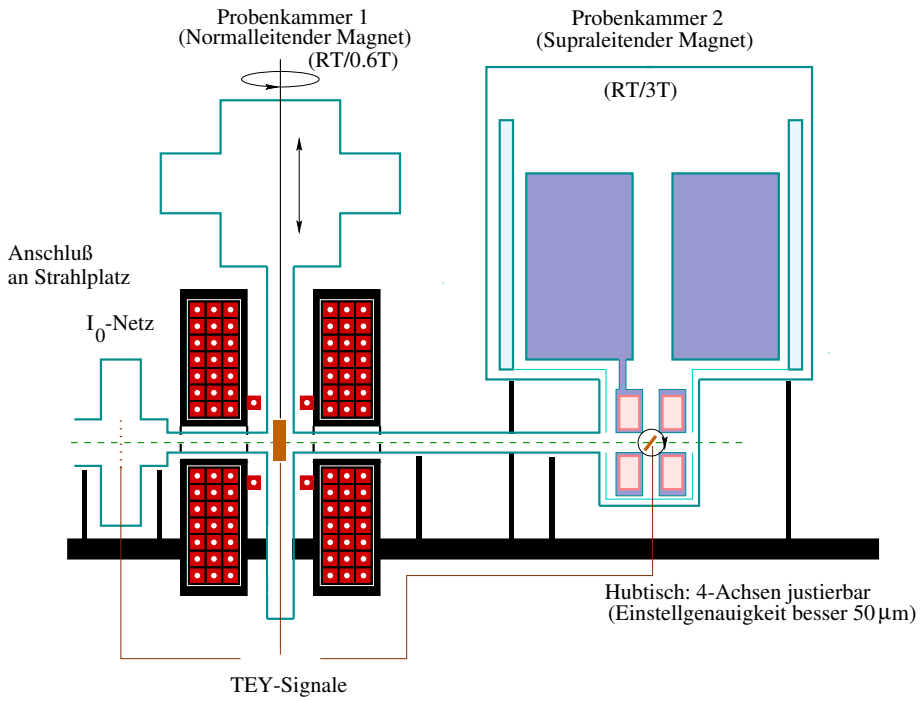


Abbildung 4.6: Ultra–Hoch–Vakuum Kammer zur Messung der dichroischen Absorption im weichen Röntgenbereich. Die Kammer besteht aus einer Vorkammer, in der die Eingangsintensität mit Hilfe eines Goldnetzes gemessen werden kann, einer ersten Probenkammer mit einem 0.6 T Elektromagnet und einer zweiten Probenkammer mit einem integrierten 3 T supraleitenden Magnetsystem. Neben einer Feinjustage der einzelnen Proben kann die gesamte Probenkammer in vier Freiheitsgraden justiert werden. Beide Magnetsysteme liefern innerhalb einer Kugel von 3 cm Durchmesser ein Magnetfeld mit weniger als 0.1 % Abweichung.

zusätzlichen Pumpleistung, so daß innerhalb 24 Stunden nach Anpumpen des Systems ein Druck von besser $1{\cdot}10^{-10}$ mbar in der Probenkammer herrscht. Dies verringert die Aufbauzeit und führt so zu einer wesentlich effizienteren Strahlzeitnutzung.

Wie in Abschnitt 4.1.2 auf Seite 44 erläutert, ist für die Anwendung der TEY–Technik essentiell, daß die Absorption an einem Ort stattfindet, dessen magnetische Feldverteilung möglichst rotationssymmetrisch im Bezug auf die Photonenausbreitungsrichtung ist. Dies führt zu einer von der Magnetfeldpolung unabhängigen Verstärkung des TEY–Prozesses. Hierzu muß das Magnetsystem so positioniert werden, daß die Symmetrieachse des Magneten mit der Strahlachse zusammenfällt. Die Probe selbst muß in die Mitte des Magnetsystems eingebaut werden. Technisch umgesetzt wird dieses Justagekonzept durch einen Hubtisch, der neben dem vertikalen und horizontalen Freiheitsgrad eine horizontale Drehung der gesamten Probenkammer um den Ort der Vorkammer und eine horizontale Translation in Richtung der Strahlachse zuläßt. Der Antrieb der drei Translationen mit Hilfe von Übersetzungsgetrieben läßt eine Einstellgenauigkeit von kleiner 50 μm zu. Die Rotation erlaubt im Rahmen von $\pm 5^o$ eine Orientierung der Magnetfeldachse zur Strahlachse. Die Proben in den beiden Probenkammern lassen sich horizontal und vertikal im Bereich von ± 0.5 mm zum Magnetfeld justieren. Eine zusätzliche Rotation, basierend auf konventionellen Vakuumdrehdurchführungen, erlaubt die Variation des Winkels zwischen Probennormale und Photonenstrahl, so daß winkelabhängige Messungen durchgeführt werden können.

Zur Justage wird die Photonenenergie so gewählt, daß die Probe keinen dichroischen Effekt zeigen kann. Nach einer Grobjustage, bei der ein maximales TEY–Signal gesucht wird, wird die Position der Probenkammer so lange verändert, bis kein dichroischer Effekt gemessen wird. In der entsprechenden Position ist die Verstärkung für beide Magnetfeldpolungen identisch.

Die TEY–Strommessung erfolgt unter Verwendung der handelsüblichen Elektrometerverstärker *Keithley 617*, wobei das Spannungssignal des Analogausganges in eine Frequenz umgewandelt (2V $\equiv$ 1MHz) und in einem Zähler des Meßplatzrechners gezählt wird. Dies erlaubt neben einer beliebig einstellbaren Integrationszeit die synchrone Datenerfassung aller im Experiment verwandter Meßsysteme, wodurch die Einflüsse von kurzzeitigen Störungen minimiert werden. Für die elektrische Verbindung zwischen Elektrometer und Probe wird ein Triax–Kabel–System verwendet, das für Messungen im Sub–Pikoampere–Bereich optimiert ist.

Im Fall der Messungen an der ID12B/ESRF wurde die dort vorhandene Probenkammer verwendet, die aus der Meßkammer und einer Präparationskammer mit Spalteinrichtung zur Herstellung reiner Oberflächen besteht. Ein normalleitender Magnet mit Eisenjoch erlaubt Messungen bei maximal 0.6 T externem Magnetfeld und einer Probentemperatur von minimal 20 K. Die Datenaufnahme erfolgt ebenfalls durch ein Elektrometer, dessen Analogausgangsspannung in eine Frequenz gewandelt und dann gezählt wird.

4.2.3 Der Meßaufbau im harten Röntgenbereich

Im Gegensatz zu den Experimenten im weichen Röntgenbereich hat es zu Beginn dieser Arbeit keine experimentellen Möglichkeiten gegeben, um Rumpfanregungsspekroskopie mit hoher Auflösung bei gleichzeitiger Bestimmung der dichroischen Absorption zu messen. Im Energiebereich von 6 keV bis 8 keV führen die typischen Bedingungen an Ablenkmagneten zu einer experimentellen Verbreiterung von 2.5 eV bis 4.5 eV. Der Grund für die starke Verbreiterung ist in der Winkelakzeptanz von fast 70 μrad zu sehen, die nötig war, um eine hinreichende Datenstatistik zu erzielen. Die hohen Anforderungen an die Genauigkeit werden besonders an den K–Kanten der Übergangsmetalle deutlich, deren dichroische Effekte typischerweise 0.1 % des Absorptionskoeffizienten betragen (siehe Abbildung 5.3 auf Seite 69). Die experimentelle Herausforderung dieser Arbeit besteht folglich sowohl in der Bereitstellung einer Röntgenquelle mit einer Bandbreite, die deutlich unter der Lebensdauerverbreiterung liegt, wie auch in einer Reduktion der systematischen Fehler, wie sie auf Seite 45 beschrieben sind. Zusätzliche Verbesserung der Datenqualität sind notwendig, um trotz des geringeren Photonenflusses eine entsprechende Datenstatistik zu gewährleisten.

Die Messungen im harten Röntgenbereich sind ausschließlich am Meßplatz A1/DESY in Deutschland entstanden. Der Meßplatz ist im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut und für die speziellen Anforderungen der Nahkantenspektroskopie ausgestattet worden. Gegenüber Standard EXAFS–Meßplätzen zeichnet sich das Experiment A1 durch die Integration zweier Magnetsysteme zur Messung der dichroischen Absorption und einer wesentlichen Verbesserung der Energieauflösung durch den optionalen Einsatz eines Vier–Kristall–Monochromators aus. Der Energiebereich, der am Meßplatz A1 zugänglich ist, liegt für das Si111 Kristallpaar zwischen 2.1 keV und 18.5 keV.

Als Quelle dient ein Standard–Dipolablenkmagnet (Ablenkradius: 12.2 m) am Speicherring DORIS III, dessen unfokussierter Synchrotronstrahl im Abstand von 30.68 m durch das Eintrittsblendensystem des Monochromators sowohl vertikal als auch hori-

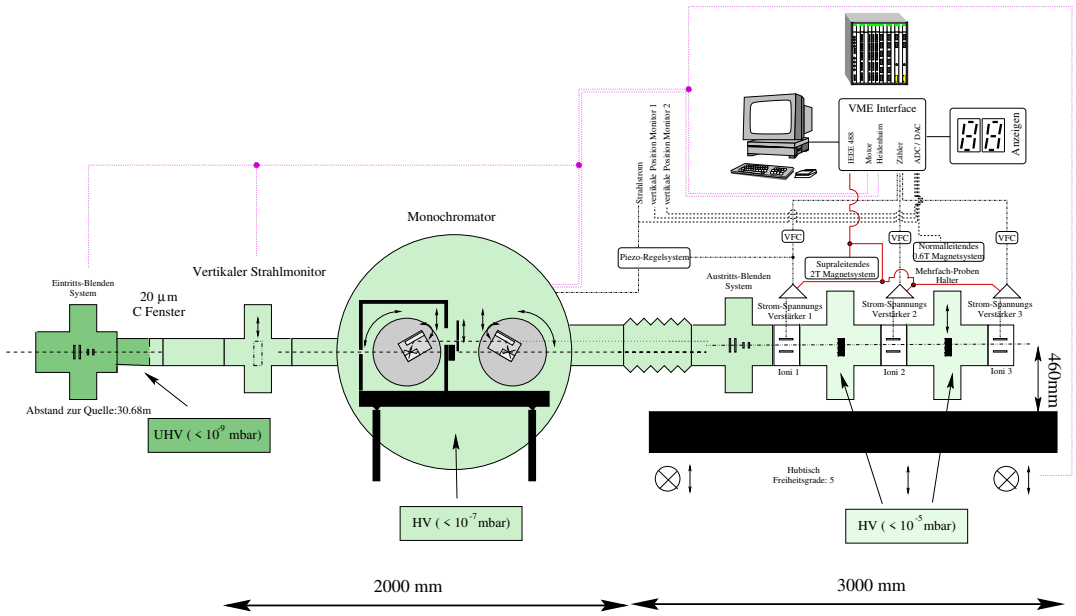


Abbildung 4.7: Schematischer Aufbau des Meßplatzes A1 an DORIS III. In einer Entfernung von 30.68 m vom Dipolmagneten ist das Eintrittsblendensystem des Monochromators aufgebaut; der Monochromator kann sowohl im Zwei–Kristall– wie auch im Vier–Kristall–Modus verwendet werden. Der Experimentierbereich ist in Probenkammer und Referenzkammer aufgeteilt, wobei sowohl ein 2 T supraleitendes Magnetsystem wie auch ein 0.6 T normalleitendes Magnetsystem verwendet werden kann. Zusätzlich ist die Computeransteuerung und die Datenaufnahme schematisch skizziert.

zontal eingeschränkt wird. Zwei Strahllagemonitore in einer Entfernung von 7.24 m und 28.49 m von der Quelle erlauben eine Bestimmung der vertikalen Strahlbewegungungen bei gleichzeitiger Absorptionsmessung. Durch den Einsatz eines weiteren vertikalen Draht–Monitors kann das Strahlprofil vermessen werden und die Strahlposition gegenüber dem Monochromator und dem Experimentiertisch bestimmt werden.

Herzstück der Anlage ist der Monochromator, der in zwei verschiedenen Modi, dem Zwei– beziehungsweise Vier–Kristall–Betrieb, verwendet werden kann. Um die Vorteile eines Vier–Kristall–Monochromators zu zeigen, soll im Folgenden die Funktionsweise der beiden Monochromatortypen erklärt werden. Grundlage jedes Kristallmonochromators ist das Braggsche Gesetz, demzufolge die Streuung von Photonen an einem Gitter zu einer konstruktiven Interferenz führt, wenn

$$\frac{\lambda}{n} = 2d_n(hkl)sin\theta$$

gilt. n wird als Ordnung bezeichnet, λ ist die Wellenlänge der Photonen, $d_n(hkl)$ der Gitterabstand der Streuebenen und θ der Winkel zwischen der Streuebene und dem einfallenden Photonenausbreitungsvektor $\vec{k}$. Trifft ein weißer Strahl unter einem definierten Winkel auf die Kristallebenen, so ist die Energie des gestreuten Strahls durch das Braggsche Gesetz definiert. Verwendet man einen zweiten Kristall, so können von dessen Oberfläche nur diejenigen Photonen gestreut werden, die das Braggsche Gesetz erfüllen. Verwendet man für beide Streuungen Ebenen mit identischem Gitterabstand, so wird der durch die Anordnung transmittierte Strahl parallel zum einfallenden Strahl mit einem Höhenversatz, der vom Bragg–Winkel und dem Abstand der bei-

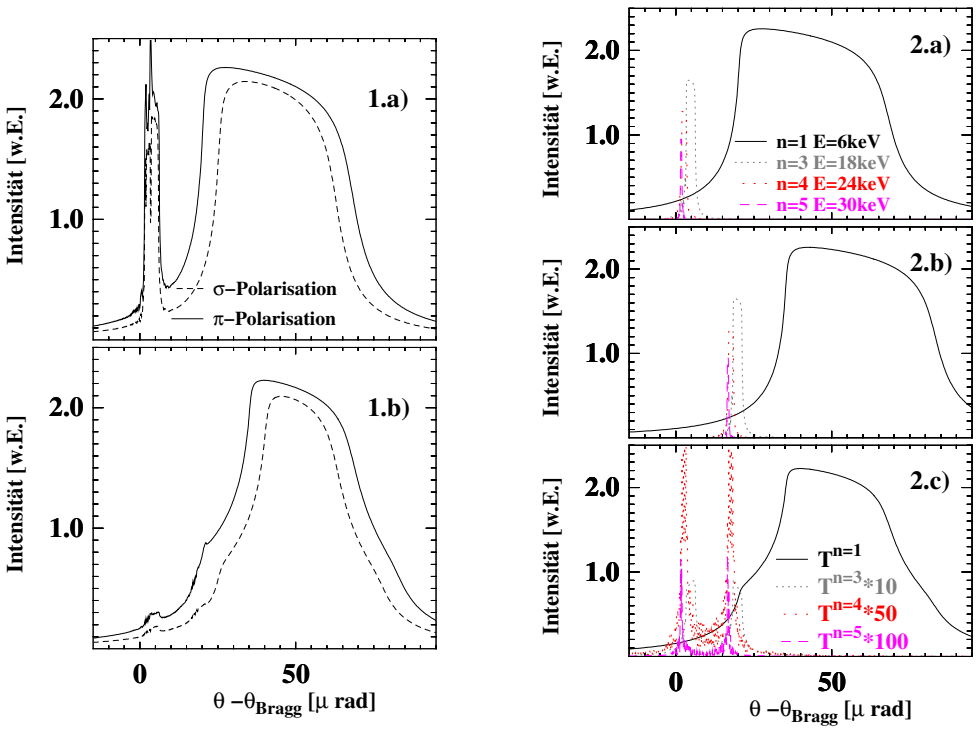


Abbildung 4.8: Die reflektierte Intensität eines vollständig monochromatisierten Strahls der Energie 6 keV, 18 keV, 24 keV, und 30 keV an einem Si111 Reflex in Abhängigkeit von dem Winkel zwischen Streuebene und einfallendem Strahl. Neben der Grundfrequenz sind auch die höherharmonischen Anteile des Spektrums berücksichtigt.
1.a) Vergleich der Rocking–Kurven eines perfekt orientierten Kristall–Paares (+- Geometrie/siehe Seite 55) für σ– (Strich–Strich) und π–Polarisation (Linie);
1.b) Vergleich der Rocking–Kurven eines Kristall–Paares (+- Geometrie/siehe Seite 55) bei einer Verstimmung von 50 % für σ– (Strich–Strich) und π–Polarisation(Linie);
2.a) Reflektierte Intensität der ersten, dritten, vierten und fünften Harmonischen des ersten Kristalls (π–Polarisation)
2.b) Reflektierte Intensität der ersten, dritten, vierten und fünften Harmonischen des zweiten Kristalls unter Berücksichtigung der Verstimmung(π–Polarisation)
2.c) Resultierende Transmission der unterschiedlichen Energien. Die dritte Harmonische ist mit einem Faktor 10, die vierte mit 50 und die fünfte mit 100 skaliert (π–Polarisation).

den Kristalle abhängt, die Anordnung verlassen. Diese Anordnung wird Zwei–Kristall–Monochromator genannt. Der Versatz zwischen einfallendem und transmittiertem Strahl ist vom Bragg–Winkel und damit von der transmittierten Photonenenergie abhängig.

Die höheren Ordnungen, also Photonen derWellenlängen λ/n mit n einer natürlichen Zahl, die an der Reflexordnung d/n reflektiert werden, werden in der bisherigen Betrachtung vernachlässigt. Trägt man die gestreute Intensität eines vollständig monochromatisierten Strahls gegenüber dem Bragg–Winkel auf, so erkennt man, daß sowohl die Breite der Kurven als auch die Lage des Schwerpunktes von der Ordnung des Reflexes, also von n abhängt. Für den Fall eines Si111 Reflexes bei einer Photonenenergie von

6 keV ist dies in Abbildung 4.8 gezeigt. Im Gegensatz zum Ein–Kristall–Monochromator, kann im Zwei–Kristall–Monochromator durch Verstimmung der beiden reflektierenden Ebenen, das heißt durch eine leichte Verkippung des ersten zum zweiten Kristall, der Anteil höherharmonischer Beimischungen am Spektrum um mehrere Größenordnungen reduziert werden. Je stärker die Verstimmung, desto geringer ist der Anteil der Beimischungen am transmittierten Spektrum. Im Experiment wird die Verstimmung so gewählt, daß 50 % der maximalen Intensität transmittiert wird; eine Simulation zeigt, daß das Verhältnis zwischen 1.ter und 3.ter Harmonischer $1{\cdot}10^{-3}$ bei einer Photonenenergie von 6 keV beträgt.

Die bisherigen Betrachtungen gelten ausschließlich für einen vollständig parallelen Photonenstrahl. Für die Erweiterung auf Strahlen mit einer endlichen Divergenz muß für jeden Winkel die entsprechende Transmission des Monochromators bestimmt werden. Die graphische Darstellung, bei der der einfallende Winkel θ gegenüber der Wellenlänge der transmittierten Photonen aufgetragen wird, wird *DuMond Diagramm* genannt (siehe Abbildung 4.9). In ihr lassen sich die Einflüsse der einzelnen Komponenten auf die Auflösungsfunktion und die spektrale Reinheit aufzeigen. Blenden in unfokussierten Experimenten beschränken den Akzeptanzwinkel und werden deshalb durch die Fläche zwischen zwei senkrechten Strichen dargestellt. Für die Streuung an Kristallen gilt das Bragg–Gesetz, so daß dies im DuMond Diagramm durch einen $sin\theta$–Zusammenhang dargestellt werden kann. Die endliche Akzeptanz wird durch eine Verbreiterung der Linie zu einem Band berücksichtigt. Der Winkel θ beschreibt den Bragg–Winkel in einem globalen Koordinatensystem, so daß unterschiedliche optische Komponenten eingetragen werden können [DUM 37].

In Abbildung 4.9 sind die drei Monochromator–Typen des Ein–, Zwei– und Vier–Kristall–Monochromators im DuMond Diagramm dargestellt. Im Fall des Ein–Kristall–Monochromators wird die Auflösung durch die Breite des Reflexes (Reflektivität) des Kristalls und weitestgehend durch den Akzeptanzwinkel, also der Blendenöffnung bestimmt. Die Unterdrückung der höherharmonischen Anteile gegenüber der Grundenergie kann durch das Verhältnis der Flächen bestimmt werden, die durch die entsprechenden Breiten der Reflexe für die unterschiedlichen Harmonischen eingeschlossen werden. Eine deutliche Verbesserung der höherharmonischen Unterdrückung wird durch Einsatz eines zweiten Kristalls erreicht. Sind die Gitterebenen der beiden Kristalle annähernd parallel ausgerichtet, bezeichnet man die Anordnung als +- Geometrie oder nicht–dispersive Anordnung. Falls die Beugungsebenen vollständig parallel orientiert sind, überlappen die erlaubten Bereiche aller Harmonischer vollständig. Variiert man den Winkel zwischen den beiden Kristallen geringfügig, so erscheinen die erlaubten Bereiche im DuMond Diagramm um den Offset-Winkel gegeneinander verschoben. Transmittiert werden all jene Photonen, deren Winkel θ und deren Energie durch die überlappende Fläche beschrieben wird. Da die Breite der Reflexe der höherharmonischen Anteile wesentlich schmalbandiger ist, ist der transmittierte Teil der Höherharmonischen deutlich gegenüber der ersten Harmonischen reduziert. In Hinblick auf die Auflösungsfunktion wird durch die Verstimmung die Auflösung bei gegebener Winkelakzeptanz geringfügig verbessert. Sowohl dem Ein– wie dem Zwei–Kristall–Monochromator ist gemeinsam, daß die Auflösung des Experimentes stark von der Divergenzverteilung der Quelle abhängt. Falls sich die Lage der Quelle gegenüber dem Spaltsystem verändert, was im DuMond Diagramm durch einen Offsetwinkel auf der Winkelskala berücksichtigt wird, ändert sich die mittlere Energie.

Der Vier–Kristall–Monochromator wird im DuMond Diagramm durch eine Überlagerung eines zweiten Zwei–Kristall–Monochromators dargestellt. Beide sind in ++ Geometrie angeordnet, so daß die Oberflächen des zweiten und dritten Kristalls einen

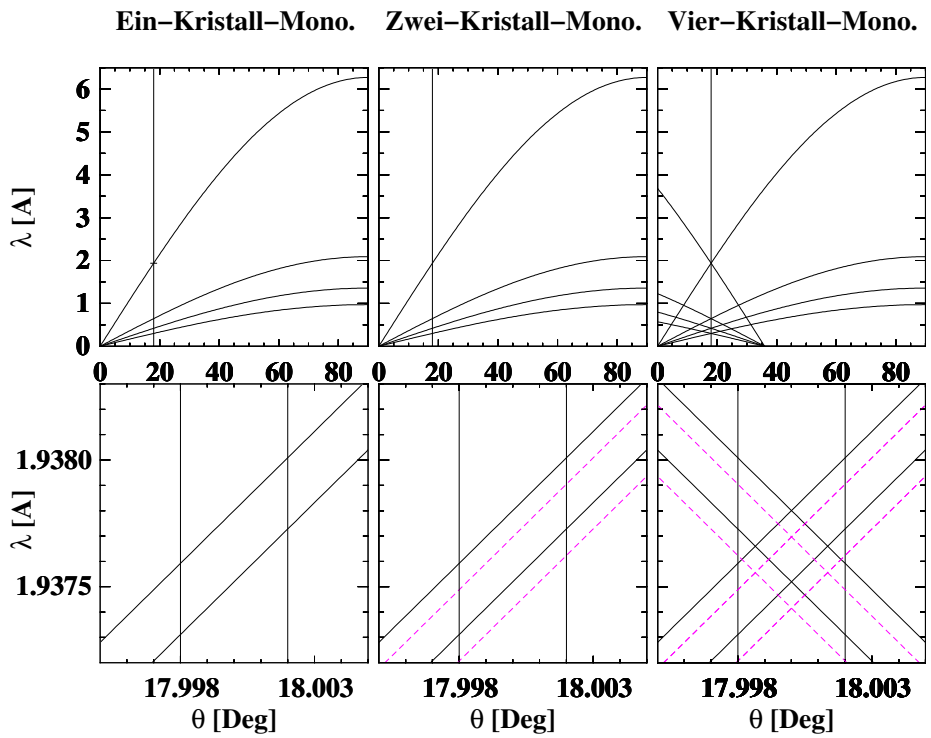


Abbildung 4.9: Der Zusammenhang zwischen Divergenz und Energie des transmittierten Stahles ist für den Ein–Kristall–Monochromator (linke Seite), den Zwei–Kristall–Monochromator in nichtdispersiver Geometrie (Mitte) und den Vier–Kristall–Monochromator in dispersiver Geometrie (rechte Seite) aufgezeigt. Neben einem Überblick über den gesamten Winkelbereich (erste Zeile) zeigt die zweite Zeile eine Vergrößerung im Bereich von 18^o. Die unterschiedlichen Reflexe eines Kristallpaares sind jeweils mit durchgezogenen Linien und gestrichelten Linien gekennzeichnet.

Winkel von $180^o - 2 \cdot \alpha$ einschließen. Der gemeinsame Überlapp der Flächen, die jeweils die Reflexbreite der vier Kristalle beschreiben, gibt die für die Transmission notwendigen Bedingungen an Abstrahlwinkel und Energie der Photonen wieder. Falls die Divergenz nicht durch Blenden zusätzlich eingeschränkt wird, ist somit die Auflösung und die mittlere Energie nur durch die Stellung der vier Kristalle untereinander gegeben und weitestgehend unabhängig von der Quelle. Eine Fluktuation der Quellposition bewirkt in diesem Fall anstelle einer Energieänderung eine Fluktuation der Intensität und der Polarisation. Da die Breite der Reflexe mit zunehmender Ordnung reduziert ist und die Winkellage gegenüber der ersten Harmonischen energetisch verschoben ist (siehe Abbildung 4.8), bewirkt eine Verstimmung des zweiten oder vierten Kristalles eine Reduktion der höherharmonischen Anteile. Die Schwächung der dritten Harmonischen gegenüber der Grundenergie beträgt bei den üblichen Einstellungen $1{\cdot}10^{-6}$ [KRA 95].

In der technischen Umsetzung werden als energieselektive Einheit zwei symmetrisch geschnittene Nutenkristalle verwendet, deren reflektierende Gitterebenen durch ein Festkörpergelenk um maximal $\pm 160\,\mu$rad gegeneinander verstimmt werden können. Trotz der Nachteile des symmetrischen Schnittes in Hinblick auf die Anforderungen an die Justierung und die Wärmebelastung, ist diese Geometrie gewählt worden, da nur so der Energiebereich von 2.1 keV bis 18.5 keV ($70^o < \alpha_{Bragg} < 6^o$) mit einem Nutenkristall-

paar abgedeckt werden kann. Der geforderte Energiebereich führt zu einer Gesamtlänge eines Nutenkristalls von 10 cm und einem Abstand der beiden reflektierenden Flächen von 10 mm. Die Streuebene liegt stets senkrecht zur Ringebene, da die vertikale Ausdehnung der Quelle deutlich kleiner als die horizontale ist (siehe Kapitel 4.2.1 auf Seite 49). Aufgrund der relativ geringen Wärmeleistung von maximal 50 W auf einer Kristallfläche von mehr als $2\,cm^2$ ist eine indirekte seitliche Kühlung der beiden Kristallpaare ausreichend. Der Wärmefluß wird weitestgehend parallel zur reflektierenden Oberfläche abgeführt, was zu einer minimalen lokalen Verformung der Oberfläche des ersten Kristalles in der Streuebene führt. Eine grobe Abschätzung der maximal zu erwartenden lokalen Temperaturerhöhung ergibt etwa 20^oC bis 30^oC bezogen auf den zweiten Kristall. Im Betrieb zeigt sich, daß nach einer Injektion eine Thermalisierung des Gesamtsystems nach etwa zwei bis drei Minuten eintritt. Eine Justage des Piezosystems, wie es unten beschrieben wird, ist nach Injektionen nicht notwendig.

Die beiden Kristallpaare sind jeweils auf einem handelsüblichen Drehkreis der Firma Huber mit der Typenbezeichnung 410 montiert. Der Antrieb erfolgt durch Zweiphasen–Schrittmotore. Zur Messung des Winkels der beiden Kristallpaare ist an jeder Drehachse ein Inkremental–Winkelgeber (ROD 800) der Firma Heidenhain montiert, der bezüglich eines Referenzpunktes eine Winkelbestimmung von besser 0.1 μrad erlaubt. Da die Energie der monochromatisierten Strahlung durch die Spiegelebene der beiden Kristallpaare definiert ist, muß der Winkel beim Verfahren präzise eingestellt werden. Als obere Schranke der tolerierbaren Abweichungen kann 10 % der Breite der Einkristallreflexionskurve angesehen werden. Für Photonen der Energie zwischen 6 keV und 10 keV und dem Si111–Reflex liegt die Halbwertsbreite des Reflexes bei 50 μrad, so daß die Justage der beiden Kristallpaare in einer Genauigkeit von circa $\pm 5\,\mu$rad erfolgen muß. Zur Änderung der Energie wird der aktuelle Winkel mit Hilfe des Inkremental–Winkelgebers ermittelt und der Winkel um die Differenz zum Sollwert mit Hilfe des Schrittmotors verändert. Dieser Prozeß wird solange wiederholt, bis die gemessene Abweichung zum Sollwert kleiner $\pm 3.5\,\mu$rad ist. Eine genauere Positionierung ist derzeit aufgrund von mechanischen Relaxationen innerhalb der Drehachsen, die zu einer zeitlichen Variation des Winkels führt, nicht möglich. Um den verbleibenden Fehler in der Justage der beiden Drehachsen näherungsweise auszugleichen, wird die Verstimmung des dritten gegenüber dem vierten Kristall mit Hilfe einer *MOSTAB*–Regelung, die in [KRO 83] beschrieben ist, so durchgeführt, daß die Transmission des Monochromators konstant ist.

Hinsichtlich der Piezo–Regelung ist das Auftreten mechanischer Resonanzen für Schwingungen zwischen dem ersten und zweiten, beziehungsweise zwischen dem dritten und vierten Kristall von besonderer Bedeutung. Im Gegensatz zu einzelnen Kristallen, die jeweils durch eine Mechanik positioniert werden, läßt sich im Fall von Nutenkristallen die Resonanzfrequenz analytisch berechnen. Das Kristalldesign der verwendeten Kristalle ist so gewählt, daß die Resonanzfrequenz bei 400 Hz liegt. Da die Zeitkonstante der *MOSTAB*–Regelung mit circa 0.3 s deutlich höher liegt, kann keine Resonanzkatastrophe auftreten. Gleichzeitig ist die Zeitkonstante der Regelung auf die der Stromverstärker (circa 0.1 s) angepaßt.

Im DuMond Diagramm bedeutet die Regelung auf konstante Transmission, daß die Fläche des Überlappes aller vier Kristalle so verändert wird, daß der transmittierte Fluß konstant ist. Verschiebt man eines der beiden Kristallpaare um einen kleinen Winkel, um die Dejustage zu simulieren (siehe Abbildung 4.9), so ändert sich die mittlere Energie. Zusätzlich ändert sich der transmittierte Fluß, da die Photonenverteilung im einfallenden Strahl von einer konstanten Verteilung abweicht und näherungsweise durch eine Gauß–Kurve beschrieben werden kann. Verändert man nun den Überlapp der vier Kristalle so,

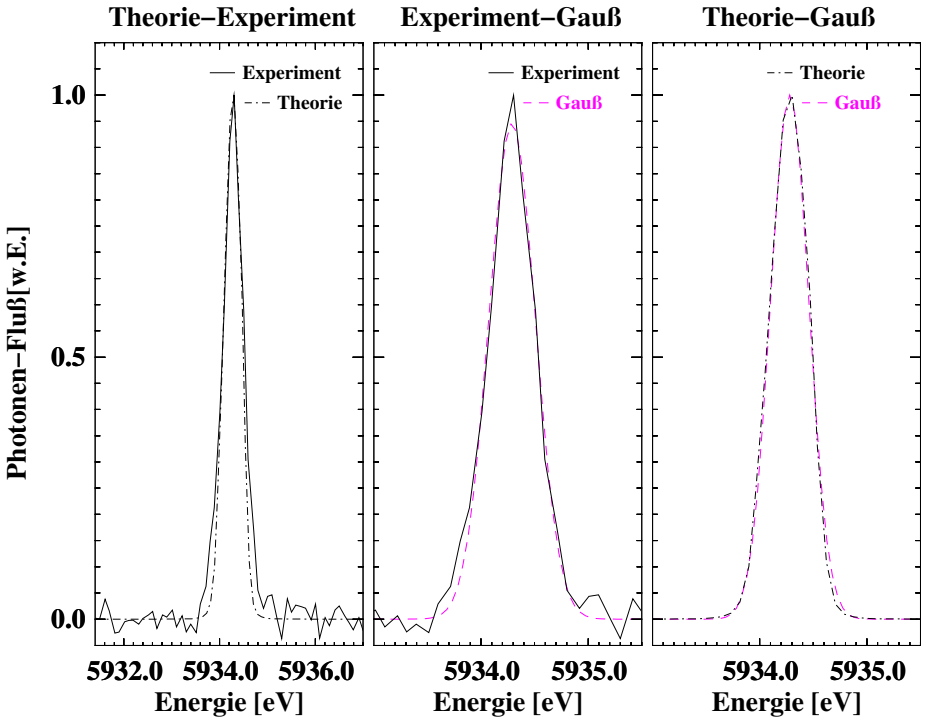


Abbildung 4.10: Vergleich der experimentell bestimmten Auflösungsfunktion (durchgezogene Linie) im Vier–Kristall–Modus mit der Faltung zweier Einkristallreflexionskurven (Punkt-Strich) (Links); die mathematischen Anpassungen von Gauß–Funktionen (Strich–Strich) sind für die experimentelle (Mitte/Linie) und für die theoretische Auflösungsfunktion (Rechts/Linie)jeweils gezeigt. Die Auflösungsfunktion wurde näherungsweise mit Hilfe einer weiteren Streuung an einem Si333-Reflex mit einem Bragg–Winkel von $90^o \pm 1^o$ gemessen. Für die theoretische Kurve wurde angenommen, daß zwei Kristalle in ++ Geometrie so justiert werden, daß maximale Transmission beobachtet wird. Die Berechnungen wurden mit Hilfe des Programmpakets *xop* durchgeführt.

daß der Fluß konstant ist, wird die Energieänderung geringer. Genaue Aussagen über die Änderungen der mittleren Energie, die Beeinflussung der Polarisation durch mechanische Abweichungen und Bewegungen der Quelle können nur durch numerische Simulation bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der mechanischen Fehlertoleranz ergeben die Simulationen bei einer Photonenenergie von 5934 eV maximale Abweichungen der Energie von weniger als 0.02 eV bei einer Energieauflösung von 0.44 eV ohne Verwendung der Piezo–Regelung. Durch die Verwendung der Piezo–Regelung kann die Änderung der Energielage auf circa 0.005 eV reduziert werden. Der relative Fehler bezogen auf die Halbwertsbreite der Auflösungsfunktion kann somit von 4 % auf 1 % reduziert werden. Eine Messung der Energieverteilung, die durch den Monochromator transmittiert wird, kann durch Einsatz eines weiteren Monochromators erfolgen. Dieser besteht aus einem einzelnen Si333 Kristall mit einem Bragg–Winkel, der annähernd 90^o entspricht. Unter Vernachlässigung der endlichen Divergenz des Strahles ergibt sich für seine Energieauflösung eine Halbwertsbreite von 40 meV, so daß die Bandbreite näherungsweise als unendlich schmal angesehen werden kann. Um den Einfluß der Monochromatorstabilisierung zu messen, wurde der Analysatorkristall auf einen konstanten Winkel eingestellt

und der Monochromator in der Energie variiert. Die Parameter für das Blendensystem und die Piezoregelung entspechen dabei den üblichen Experimentierbedingungen. Wie Abbildung 4.10 zeigt, wird die experimentell ermittelte Auflösungsfunktion gut durch die theoretische Beschreibung des Monochromators wiedergegeben. Für die Verstimmung des zweiten und dritten Kristalles werden 10 μrad, für die Dejustage der beiden Kristallpaare zueinander 2.5 μrad angenommen. Sowohl die theoretische als auch die experimentelle Kurve lassen sich durch eine Gauß–Kurve gut beschreiben. Im Vergleich zur berechneten Halbwertsbreite von 0.44 eV ist die gemessene Halbwertsbreite 0.49 eV.

Die Eintritts– und Austrittsblenden des Systems sind so eingestellt, daß eine Winkelverteilung von circa 100 μrad akzeptiert wird. Dies gewährleistet, daß die Blenden als Streublenden dienen und damit den Untergrund erniedrigen, aber nicht den Akzeptanzbereich des Vier–Kristall–Monochromators einschränken. Würde der Akzeptanzbereich eingeschränkt, so führt dies nicht zu einer Verbesserung der Energieauflösung, sondern reduziert den transmittierten Fluß (siehe Abbildung 4.9).

Wie bereits in Abbildung 4.8 gezeigt, ist die Einkristallreflexionskurve für einen Kristall stark von der Polarisation des Lichtes abhängig. Als Folge der unterschiedlichen Streuung der σ– (Polarisationsvektor senkrecht zur Streuebene) beziehungsweise π–Polarisation (Polarisationsvektor in der Streuebene) wird sich der zirkulare Polarisationsgrad der Photonen nach Durchlaufen des Monochromators ändern. Eine analytische Beschreibung des resultierenden Polarisationsgrades $P^{zirkular}$ im Fall eines Zwei–Kristall–Monochromators kann mit

$$P^{zirkular} = P_0^{zirkular} \cdot \left(\frac{2 \cdot cos(2\theta)}{1 + cos(2\theta)} \right)^2 \cdot \Pi_i g_i \tag{4.8}$$

angegeben werden [KNU 95]. $P_0^{zirkular}$ beschreibt den Polarisationsgrad der einfallenden Strahlung, θ den Bragg–Winkel und g_i einen Korrekturfaktor für jeden Kristall, der im Fall perfekter Kristalle 1 annimmt. Für Kristalle mit Mosaikizität, also mit Einzelkristalliten, die jeweils geringfügig gegeneinander verkippt sind, kann g_i zwischen 1 und 1.2 variieren. Da im Fall des Vier–Kristall–Monochromators die Streuebene des ersten Kristallpaares identisch mit der des zweiten Paares ist, kann der voraussichtliche Polarisationsgrad mit

$$P^{zirkular} = P_0^{zirkular} \cdot \left(\frac{2 \cdot cos(2\theta)}{1 + cos(2\theta)} \right)^4 \cdot \Pi_i g_i \tag{4.9}$$

angegeben werden. Für die Berechnungen im Folgenden wird g_i=1 angenommen.

Zur Minimierung der Streu– und Untergrundstrahlung im Experimentierbereich trägt wesentlich die Strahlenschutzabschirmung des ersten Kristalles bei. Das Austrittsfenster dieser Abschirmung beträgt 3x20 mm^2. Um die Energieabhängigkeit des Höhenversatzes des transmittierten Strahles auszugleichen, wird die vertikale Position in Abhängigkeit von der Photonenenergie angepaßt. Eine zusätzliche Verbesserung wurde durch Elimination von Luftstreuung und Absorption durch die Integration der Magnetsysteme in das Experimentevakuum erzielt. In Verbindung mit nur 4x20 mm^2 großen Ein– und Austrittsfenstern der Ionisationskammern wird der Anteil des Streuuntergrundes am Signal der zweiten und dritten Ionisationskammer reduziert. Zusätzlich wird die Absorption in Luft und Fenstermaterialien verhindert. Im Energiebereich zwischen 5 keV und 8 keV wird so die Untergrundabsorption um 7 μd bis 1.5 μd pro Meter Luftstrecke reduziert. Zusätzliche Verbesserungen im Bereich der Detektor–Elektronik erlauben den Nachweis von Ionisationskammerströmen von Sub–Picoampere.

Um den dichroischen Effekt einer Probe zu messen, müssen die beiden Absorptionskoeffizienten $\mu^{\pm}$ bestimmt werden. In dieser Arbeit wurde der Polarisationsgrad ausschließlich durch Ausblendung des Photonenstrahles 134 μrad oberhalb der Ringebene erzielt. Da ein schneller Wechsel der Polarisation nicht möglich ist, wurde das externe Magnetfeld umgepolt. Die geringsten systematischen Fehler treten auf, wenn pro Meßpunkt ein Zyklus von acht Einzelmessungen $\mu^+, \mu^-, \mu^-, \mu^+, \mu^+, \mu^-, \mu^-, \mu^+$ durchgeführt wird, so daß das Magnetfeld pro Meßpunkt viermal umgepolt werden muß. Die Mittelung über mehrere Messungen μ^+ und μ^- pro Energiepunkt minimiert den Einfluß von geringfügigen Änderungen der Strahlposition auf der Probe, von Energieschwankungen und dem Einschwingverhalten der Meßelektronik nach Anfahren eines Energiewertes. Die Meßzeit pro Absorptionsmessung muß ein Vielfaches der reziproken Netzfrequenz und der Regelungszeitkonstante des Positronenstrahls sein. Typische Meßzeiten liegen bei 6 s pro Absorptionsmessung. Das Umpolen des maximalen Magnetfeldes inklusive der notwendigen Wartezeiten erfolgt in maximal 30 s, so daß pro Energiepunkt ungefähr 3 Minuten zu veranschlagen sind. Für eine typische Feldstärke von 1 T reduziert sich diese Zeit auf circa 2 Minuten pro Energiepunkt. Innerhalb einer Ringfüllung kann ein Spektrum mit 300 bis 400 Meßpunkten gemessen werden. Die ungewöhnlich langen Meßzeiten pro Energiepunkt resultieren in erster Linie aus der Zeit, die nötig ist, supraleitende Magnetsysteme umzupolen. Sie läßt sich prinzipiell nicht wesentlich reduzieren. Für den experimentellen Aufbau bedeutet dies, daß sich innerhalb einer Zeitspanne von 3 Minuten keine Änderung des Gesamtsystems ergeben darf, die eine Absorptionsänderung von 10^{-5} der Gesamtabsorption zur Folge hat.

4.3 Die Energiekalibrierung und Datennormierung

Da zur Interpretation der Rumpfanregungsspektroskopie sowohl die energetische Lage der unterschiedlichen Übergänge wie auch ihre relative Stärke zueinander notwendig sind, kommt der Energiekalibrierung und Normierung wesentliche Bedeutung zu. Aufgrund des angewandten Meßverfahrens, bei dem sowohl $\mu^+(E)$ als auch $\mu^-(E)$ bei einer Monochromatoreinstellung bestimmt wird, werden die Kalibrierungen und Normierungen an den gemittelten und dichroischen Spektren und nicht an den Größen $\mu^+(E)$ und $\mu^-(E)$ durchgeführt. Eine Abschätzung des systematischen Fehlers ergibt die zweifache Messung der dichroischen Absorption, wobei im ersten Fall $\mu^+(E)$ und im zweiten Fall $\mu^-(E)$ zuerst bestimmt wird. Die Abweichungen der beiden dichroischen Absorptionen sind ein Maß für die statistischen und systematischen Fehler. Diese sind zu den jeweiligen Messungen angegeben.

4.3.1 Die gemittelte Absorption

Im Gegensatz zum weichen Röntgenbereich, bei dem eine Kalibrierung der Energie nur durch Messung einer Vergleichsprobe am Anfang und Ende der Meßzeit erfolgt, ist für den harten Röntgenbereich eine simultane Messung einer Referenzprobe durchgeführt worden. Als Referenzproben dienen die chemisch innerten Systeme Re_2O_3 und $Re_3Fe_5O_{12}$ mit Re=Eu und Ho. Die Energiekalibrierung im harten Röntgenbereich erfolgt in drei Schritten:

- *Die Festlegung des Energie–Nullpunktes durch Messung der Eisen K–Kante an einer Eisenfolie mit 3 μm Dicke;* das Maximum der ersten Ableitung ist zu 7110.75 eV kalibiert [KRA 95].

- *Die relative und absolute Kalibrierung der verschiedenen Referenzspektren*; im Vier–Kristall–Modus wird das Referenzspektrum unter gleichzeitiger Messung der Eisenfolie bestimmt. Da die unterschiedlichen Absorptionskanten der in dieser Arbeit verwendeten Substanzen maximal 3.5 keV getrennt sind, kann dies mit einer Piezo–Einstellung der Monochromatorverstimmung erfolgen. Die relativen Fehler der Energiekalibrierung zwischen den einzelnen Referenzspektren betragen nach Berechnungen, wie sie im Kapitel 4.2.3 gezeigt sind, maximal 0.1 eV. Die so ermittelten Spektren werden im Folgenden als Vergleichsspektren benützt.

- *Die Kalibierung der dichroischen und gemittelten Spektren der Probe;* hierzu wird zeitgleich das Vergleichsspektrum einer Referenzprobe ermittelt. Die Energieachse des Referenzspektrums, des Spektrums der Vergleichsprobe und der Probe werden in Bragg–Winkel transformiert. Der Offsetwinkel des Vergleichsspektrums und des Probenspektrums wird solange variiert, bis die Differenz zwischen Vergleichsspektrum und Referenzspektrum minimal ist. Nachdem der Bragg–Winkel kalibriert ist können die Bragg–Winkel in die Photonenenergie rücktransformiert werden. Auf diese Art wird unter üblichen Bedingungen eine relative Genauigkeit zwischen Referenz– und Vergleichsspektrum von circa 50 meV erreicht. Erfolgt die Kalibrierung der Photonenenergie ohne Transformation, so wird das Bragg–Gesetz linearisiert, was zu einer Verzerrung der Spektren führt. Im Fall eines Si111–Monochromators, einer Energie von 6 keV und einer Verschiebung von 5 eV ergibt sich über einen Energiebereich von 100 eV eine Verzerrung von 1.8 eV, was die Energieauflösung des Monochromators um das Vierfache übersteigt.

Wie in Gleichung 4.4 (Kapitel 4.1.1) gezeigt, setzt sich das Meßsignal sowohl im weichen als auch im harten Röntgenbereich aus einer Summe unterschiedlicher Beiträge zusammen, die entweder näherungsweise konstante Beiträge liefern, oder aber durch einen Victoreen–Zusammenhang beschrieben werden können. Eine Separation des resonanten Anteils erfolgt durch Subtraktion des Untergrundes. Dieser wird durch mathematische Anpassung einer Modellfunktion im Vorkantenbereich bestimmt. Eine mathematisch exakte Beschreibung wird durch einen Victoreen–Ansatz gegeben (siehe Gleichung 4.5). Es zeigt sich, daß für Vergleiche zwischen L_3– und L_2–Absorption eine Anpassung eines linearen Untergrundes besser geeignet ist. Zum einen ergeben sich innerhalb des interessierenden Energiebereiches von circa 50 eV nur geringfügige Unterschiede zur Victoreen–Funktion, zum anderen wird die lineare Anpassung an der L_2–Kante deutlich weniger durch die L_3–Kanten–EXAFS–Strukturen beeinflußt. Der Untergrund wird durch Extrapolation der Funktion bestimmt, die durch Anpassung im Bereich von 100 eV bis etwa 30 eV vor dem Einsetzen der resonanten Absorption ermittelt wird.

Im harten Röntgenbereich erlaubt die Energieseparation der unterschiedlichen Kanten die Normierung der Spektren auf eine einheitliche Absorptionsdicke, wodurch der quantitative Vergleich der Spektren untereinander erleichtert wird. Das Produkt aus Absorptionskoeffizient und Absorberdicke der L_3– und K–Absorption $\mu_0\left(\tilde{E} >> E_{res}\right) \cdot d$ wird für Energien $\tilde{E} >> E_{res}$ von 80 eV bis 150 eV über der Resonanzenergie gleich 1 gesetzt. Die Mittelung über einen Energiebereich von etwa 70 eV mit 30 bis 40 Meßpunkten reduziert die Abhängigkeit der Normierung von den EXAFS–Strukturen der unterschiedlichen Probensysteme. Die L_2– und L_1–Absorption wird mit dem zur L_3–Absorption identischen Normierungsfaktor multipliziert, so daß das ursprüngliche Verhältnis der Übergänge zueinander erhalten bleibt. Im weichen Röntgenbereich ist auf eine Normierung verzichtet worden.

4.3.2 Die dichroische Absorption

Da die dichroische Absorption durch Subtraktion der experimentell bestimmten Absorptionskoeffizienten $\mu^+(E)$ und $\mu^-(E)$ ermittelt wird, und die nicht resonanten Untergrundsbeiträge annähernd magnetfeldunabhängig sind, tritt im Fall der dichroischen Absorption kein Untergrund auf. Die Normierung der dichroischen Spektren kann in drei Einzelschritte aufgeteilt werden:

- *Normierung auf Absorptionsdicke*; entsprechend der Normierung der gemittelten Absorption muß das dichroische Spektrum mit dem identischen Faktor normiert werden.

- *Normierung auf vollständige Photonenpolarisation*; wie die vorhergehende Diskussion gezeigt hat, sind die absorbierten Photonen nicht vollständig zirkularpolarisiert. In allgemeiner Form läßt sich das elektrische Feld $\mathbf{E}$ als Summe rechts– und linkszirkularpolarisierter Strahlung beschreiben $\mathbf{E} = \mathrm{a}\cdot\hat{\boldsymbol{\epsilon}}^{+1} + \mathrm{b}\cdot\hat{\boldsymbol{\epsilon}}^{-1}$ [JAC 74]. Die Gewichtungsfaktoren a und b sind komplexe Größen. Ihr Betragsquadrat gibt die Intensität der jeweiligen Polarisationsrichtung mit den Einheitsvektoren $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}^{\pm 1}$ an. Das Matrixelement aus Gleichung 3.11 von Seite 17 nimmt folglich die Form

  $$M_{fi} = \left\langle \Psi_f | e^{i\mathbf{kr}} \left(a\hat{\boldsymbol{\epsilon}}^{+} \cdot \nabla + b\hat{\boldsymbol{\epsilon}}^{-} \cdot \nabla \right) | \Psi_i \right\rangle \tag{4.10}$$

  an. In der Dipolnäherung ergibt sich für die experimentell ermittelte Absorption $\mu^{+/-}_{exp}\mathrm{d}$ einer Magnetpolung

  $$\mu^{+/-} \cdot d_{exp} = \frac{|a|^2}{I_0}\mu^{+/-}d + \frac{|b|^2}{I_0}\mu^{-/+}d. \tag{4.11}$$

  Die Dichroische Absorption $\mu_c\cdot\mathrm{d}_{exp}$ ist nach Gleichung 4.3 auf Seite 41

  $$\mu_c \cdot d_{exp} = \frac{\left(|a|^2 - |b|^2\right)}{I_0}\mu_c \cdot d. \tag{4.12}$$

  Berücksichtigt man, daß $I_0 = |a|^2 + |b|^2$ gilt, entspricht der Normierungsfaktor dem zirkularen Photonenpolarisationsgrad, wie er in Gleichung 4.6 definiert ist. Im Fall einer endlichen zirkularen Polarisation kann die dichroische Absorption durch die Normierung

  $$\mu_c \cdot d = \frac{1}{P^{zirkular}} \cdot \mu_c \cdot d_{exp} \tag{4.13}$$

  bestimmt werden.

- *Normierung auf vollständige Magnetisierung*; die endlichen Temperaturen und externen magnetischen Felder, die im Experiment zur Verfügung stehen, führen zu einer unvollständigen Orientierung des elektronischen Systems entlang des externen Magnetfeldes. Gegenüber der Sättigungsmagnetisierung ist das beobachtete dichroische Signal reduziert. Im Gegensatz zu den ersten beiden Punkten, die durch Eigenschaften des experimentellen Aufbaues bestimmt werden, bezieht sich die Normierung auf vollständige Magnetisierung auf die magnetischen Eigenschaften der Probe selbst.

Die in dieser Arbeit gezeigten dichroischen Daten sind auf vollständige Photonenpolarisation normiert. Eventuelle Normierungen auf vollständige Magnetisierung ist im Einzelfall erläutert und mit den entsprechenden Literaturzitaten vermerkt.

Kapitel 5

Ein ferromagnetischer Isolator: Die Selten–Erd–Eisen–Granate

Der nachfolgende Abschnitt ist der Frage gewidmet, wie die Spektroskopie Modellvorstellungen über die Kopplung magnetischer Momente verifizieren kann. Inwieweit das Modell des Superaustausches bestätigt wird, steht im Zentrum der nachfolgenden Diskussion. Ein wesentlicher Aspekt ist der Grad der Lokalisierung der verschiedenen magnetischen Momente und deren Kopplung über direkte oder indirekte Austauschmechanismen. Durch die starke Lokalisierung elektronischer Zustände in Isolatoren sind diese geeignete Modellsysteme. Als typische Vertreter ferrimagnetisch ordnender Isolatoren werden die Selten–Erd–Eisen–Granate $Eu_3Fe_5O_{12}$ und $Ho_3Fe_5O_{12}$ untersucht. Es kann exemplarisch an den beiden Systemen das unterschiedliche magnetische Verhalten der Eisen– und Selten–Erd–Ionen und seine Entsprechung in der Absorptionsspektroskopie untersucht werden.

5.1 Einführung und Grundlagen

Frühe Neutronen–Streudaten und Röntgen–Strukturanalysen [GEL 57, GEL 59, NIE 58] zeigen, daß sich der Granat–Kristall aus drei Untergittern zusammensetzt. Drei der fünf Fe–Atome sind tetraedrisch, zwei oktaedrisch von Sauerstoff umgeben; die Eu–Atome bilden ein eigenes Untergitter, wobei jedes Atom von einem Quasi–Dodekaeder aus O–Atomen umgeben ist. Wie in Abbildung C.1 (Anhang) gezeigt, haben die jeweiligen Untergitter kubische Struktur. Die Gesamtsymmetrie wird durch die O_h^{10}–Ia3d Raumgruppe beschrieben. Die primitive Einheitszelle wird von acht Formeleinheiten gebildet. Die Orientierung der Oktaeder, Tetraeder und Quasi–Dodekaedern sind in Abbildung C.2 (Anhang) gezeigt. Die Tetraeder, Oktaeder und Pseudododekaeder liegen demgemäß in unterschiedlichen Orientierungen vor und bilden jeweils unterschiedlich große Winkel zwischen den einzelnen Symmetrieachsen. Die Unterteilung des Kristalls in die drei Untergitter führt zu der Schreibweise $Eu_3Fe_3Fe_2O_{12}$.

Aus Neutronen–Streudaten ist bekannt, daß die beiden Fe Untergitter stark antiferromagnetisch koppeln [AND 64]. Messungen an $Y_3Fe_5O_{12}$, bei dem das Y–Gitter kein magnetisches 4f–Moment enthalten kann, zeigt ein Sättigungsmoment von $4.6\,\mu_B$ pro Formeleinheit [AND 64, GEL 66]. Im dreiwertigen Fe^{3+} ist das 3d–Niveau mit 5 Elektronen besetzt. Folgt man den Hundschen atomaren Regeln, so erhält man den sogenannten High–Spin Zustand, bei dem alle Spins parallel orientiert sind und damit der Gesamtbahndrehimpuls gleich Null ist. Das Moment pro Atom beträgt deshalb $5\,\mu_B$;

eine Erklärung für die Abweichung wird in Kapitel 5.2 gegeben. Da die drei Tetraeder–Fe zu den zwei Oktaeder–Fe antiparallel orientiert sind, ergibt sich ein Netto–Moment pro Formeleinheit von $5\,\mu_B$. Im Fall des $Eu_3Fe_5O_{12}$ sollte sich ähnlich dem $Y_3Fe_5O_{12}$ ein verschwindendes Europium–Untergitter Moment ergeben. Nach den Hundschen Regeln ergibt sich eine parallele Orientierung der sechs 4f–Elektronen, so daß der ionische Eu^{3+}–Zustand durch $^7F_0$ beschrieben wird. Da J=0 ist, muß folglich das magnetische Moment pro Europium–Ion $0\,\mu_B$ sein. Magnetometermessungen zeigen jedoch ein Sättigungsmoment pro Formeleinheit von $2.78\,\mu_B$ für $Eu_3Fe_5O_{12}$ [GEL 63]. Inwieweit Änderungen der formalen Wertigkeit von Europium, Anregungen oder Fehlstellen in der Kristallstruktur zu der Abweichung führen, wird auf Seite 79 und folgende diskutiert.

Trotz der außerordentlich komplexen Kristallstruktur lassen sich grundlegende Aussagen über das elektronische Verhalten und den Magnetismus machen. Geht man formal von einer ionischen Bindung im Kristall aus, so kann der jeweilige Ladungszustand durch $Eu_3^{3+}Fe_3^{3+}Fe_2^{3+}O_{12}^{2-}$ beschrieben werden. Wie die Tabelle C.1 und Abbildung C.3 aus dem Anhang (siehe die Seiten XI und XII) zeigen, sind die Fe– und Eu–Ionen jeweils vollständig von O–Ionen umgeben. Die sich daraus ergebenden großen Fe–Fe und Fe–Eu Abstände führen zu einer starken Lokalisierung der jeweiligen $3d^{Fe}$ und $4f^{Eu}$ Orbitale. Zur Untersuchung dieser Zustände kann folglich von einem lokalen ionischen Modell ausgegangen werden, bei dem die jeweiligen ionischen Zustände durch die oktaedrischen, tetraedrischen und quasi–dodekaedrischen Kristallfelder gegeben sind. Die atomare Multiplett–Struktur muß folglich in einem Vielteilchenbild beschrieben werden (siehe Seite 7). Neben den lokalisierten ionischen Zuständen, die das lokalisierte magnetische Moment bilden, gibt es stark delokalisierte Zustände, die s– und p–Charakter zeigen. Sie bilden das unbesetzte Leitungsband des Isolators. Ihre Rolle für die magnetische Kopplung wird in den nachfolgenden Abschnitten untersucht. Die starke Delokalisierung erlaubt die Behandlung im Einteilchenbild.

Entsprechend der LCAO–Theorie lassen sich unter Verwendung der lokalen Symmetrie die Zustände der einzelnen Fe^{3+}–Ionen in Oktaeder– und Tetraeder–Symmetrie angeben. In beiden Symmetrien spalten die entarteten atomaren d–Zustände in zweifach entartete e_g und dreifach entartete t_{2g}–Zustände auf. Für den Tetraeder liegen die e_g–, für den Oktaeder die t_{2g}–Zustände energetisch günstiger. Wie die nachfolgende Analyse der dichroischen Spektren zeigen wird, ist die intraatomare Wechselwirkung gegenüber der Kristallfeld–Aufspaltung dominierend, so daß sich ein High–Spin–Zustand einstellt, bei dem alle fünf d–artigen Elektronen mit paralleler Spin–Einstellung vorliegen. In der Literatur wird für Eisen–Sauerstoff–Oktaeder die Kristallfeldaufspaltung mit etwa 1.8 eV, die Tetraeder–Aufspaltung mit -1.2 eV angenommen [GRO 00]. In einem Vielteilchenbild wird der ionische Fe_{HS}^{3+}–Zustand durch den $^6S_{5/2}$ Term beschrieben.

Aufgrund der starken Abschirmung der 4f–artigen Zustände der Selten–Erd–Ionen können bei der Beschreibung die Kristallfeld–Einflüsse vernachlässigt werden. Die starke intraatomare Coulomb–Wechselwirkung erfordert die Beschreibung im Vielteilchenbild. Für Europium ergibt sich nach den Hundschen Regeln ein Grundzustand $^7F_0$ für Holmium $^5I_8$.

Hinweise auf die Zulässigkeit der Beschreibung in einem Cluster–Modell, bei dem die magnetischen Ionen mit ihrer Sauerstoff–Umgebung berücksichtigt werden, können in der Unabhängigkeit des magnetischen Verhaltens der Fe–Untergitter von dem der Selten–Erd–Untergitter gesehen werden. So zeigt das Sättigungsmoment für alle Eisengranat-Systeme das gleiche thermische Verhalten [AND 64] und [HEL 94]. Für alle Granat–Systeme liegt unabhängig vom Selten–Erd–Ion die Curie–Temperatur bei (560±10) K [WOH 80].

Im Gegensatz zu den stark lokaliserten Zuständen, die bisher beschrieben worden sind, ist unklar, wie weit die 5d–Zustände des Re^{3+}–Ions als lokalisiert beziehungsweise delokalisiert betrachtet werden können. Im Fall einer geringfügigen Wechselwirkung zwischen den 4f–artigen und 5d-artigen Zuständen können die Zustände in einem Einteilchenmodell beschrieben werden. Es ergibt sich aufgrund der leichten Verzerrung des Quasidodekaeders eine dreifache Aufspaltung der 5d–artigen Zustände in a_1–, a_2– und a_3–Symmetrien. Berücksichtigt man die interatomare Hybridisierung mit den 2p–artigen Sauerstoff–Zuständen, so erhält man einen Beitrag zum unbesetzten Leitungsband. Geht man jedoch von einer starken Wechselwirkung der 4f– und 5d-artigen Zustände aus, so muß die Absorption im Vielteilchenmodell beschrieben werden. Zur Beschreibung des ionischen Zustandes muß neben der 5d–Besetzung die 4f–Besetzung berücksichtigt werden. Näherungsweise kann von einer LS–Kopplung innerhalb jeder Schale ausgegangen werden, wohingegen die Kopplung der Schalen untereinander durch die JJ–Kopplung beschrieben wird. Der Einfluß des Festkörpers kann in diesem Modell durch das *Anderson impurity model* (siehe Seite 28) berücksichtigt werden. Eine Diskussion dieses Problems findet sich in Kapitel 5.4.2.

Für die s– und p–artigen Zustände der unterschiedlichen Elemente kann angenommen werden, daß sie stark delokalisiert vorliegen. Das Einteilchenmodell bildet folglich eine gute Beschreibung. Eine Ausnahme bilden intraatomare Mischungen mit lokalisierten $3d^{Fe}$–Zuständen, wie sie an der Eisen K–Absorption beobachtet werden. Die Beschreibung dieser Zustände ist in Kapitel 5.3.1 erläutert.

5.2 Das lokalisierte magnetische Moment des Eisens

Zwei der drei magnetischen Untergitter, wie sie in Abschnitt 5.1 erläutert sind, werden durch lokalisierte 3d–Eisenmomente gebildet. Ihre Charakterisierung mit Hilfe der dichroischen $L_{2,3}$–Absorption ist Gegenstand dieses Abschnittes.

Die Eisen $L_{2,3}$–Absorption von $Eu_3Fe_5O_{12}$ ist in Abbildung 5.1 der von Eisen–Metall gegenübergestellt. Bei einer Probentemperatur von circa 60 K und einer externen magnetischen Induktion von 1 T ist das $Eu_3Fe_5O_{12}$–Spektrum am Meßplatz SX700/III (BESSYI) bei einem Austrittsspalt von 20 μm ($\Delta E/\mathrm{E} = 8{\cdot}10^{-4}$) gemessen worden. Als Probe dient ein gemörsertes polykristallines Pulver, das mit Hilfe einer Kohlenstoff–Alkohol–Emulsion auf einen Kupfer–Träger aufgebracht ist. Die ausgehärtete Kohlenstoff–Schicht stellt neben der mechanischen Fixierung des Pulvers sicher, daß ein optimaler Ladungsausgleich während der Messung erfolgen kann. Aufladungseffekte, die trotz dieser Beschichtung auftreten, führen zu einer Reduktion des TEY–Signals mit zunehmender Absorption. Da die Bestimmung des Absorptionshubes somit mit großen Fehlern behaftet ist, ist auf eine Normierung des Kantenhubes verzichtet worden. Eine Normierung der dichroischen Absorption kann ebenfalls nicht vorgenommen werden, da, wie die Diskussion der Daten zeigt, sich das Signal durch eine Überlagerung der beiden magnetischen Untergitter zusammensetzt. Zeigen diese beiden Untergitter unterschiedliches Temperatur– oder Magnetfeldverhalten, so ist davon auszugehen, daß sich nicht nur die Skalierung der beobachteten Spektren, sondern auch ihre Form ändert.

Als Vergleichsprobe dient eine Fe–Metallschicht von 24 Å Dicke, welche auf einer 300 Å dicken Goldschicht aufgewachsen und mit 30 Å Aluminium abgedeckt ist. Die Spektren sind ebenfalls am SX700/III (BESSYI) unter Verwendung des 20 μm Austrittsspalts $\Delta E/\mathrm{E} = 8{\cdot}10^{-4}$ entstanden. Die Probennormale und die externe magneti-

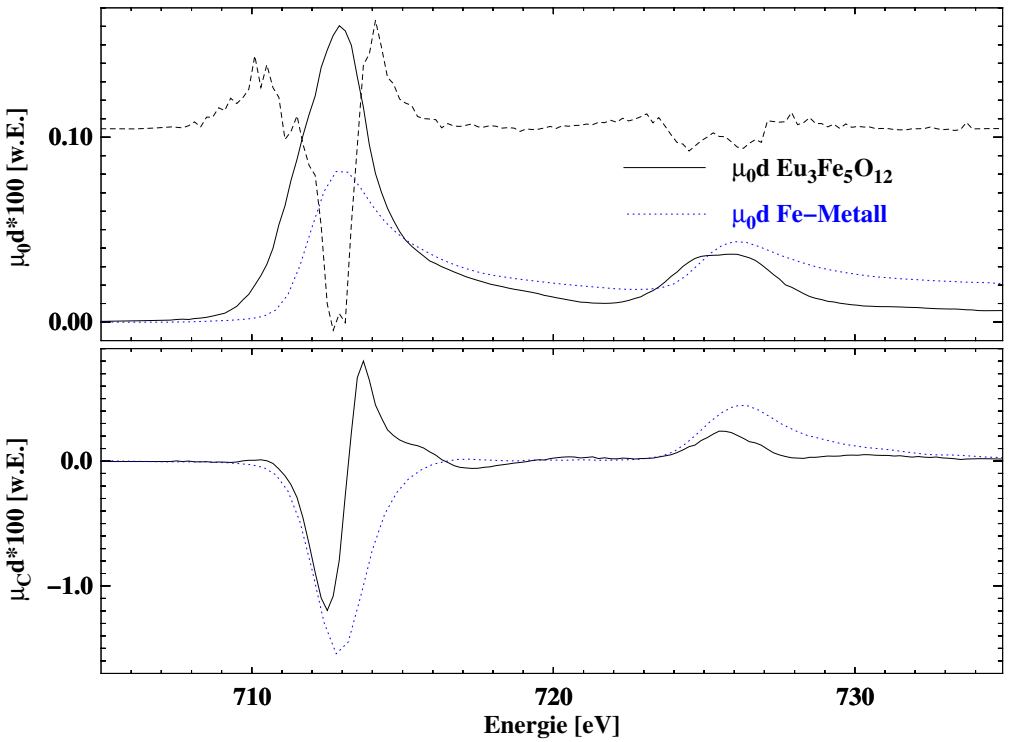


Abbildung 5.1: Vergleich der Fe $L_{2,3}$–Absorption gemessen an $Eu_3Fe_5O_{12}$ und Fe–Metall; *oben:* die gemittelte Absorption von $Eu_3Fe_5O_{12}$ (Linie) ist der zweiten Ableitung (Strich–Strich) des Absorptionskoeffizienten und der gemittelten Absorption von Fe–Metall (Strich–Punkt) gegenübergestellt. Die Skalierung der zweiten Ableitung ist willkürlich. *Unten:* Analog ist die dichroische Absorption von $Eu_3Fe_5O_{12}$ (Linie) mit der von Fe–Metall (Strich–Punkt) verglichen.

sche Induktion (0.3 T) nehmen einen Winkel von 30^o ein. Die Probentemperatur beträgt ungefähr 250 K. Die dichroische Absorption ist auf vollständige Magnetisierung (T=0 und B=∞) normiert. Die Normierung der gemittelten Absorption ist so angepaßt, daß die dichroische Absorption des $Eu_3Fe_5O_{12}$–Spektrums gut vergleichbar ist. Die relative Energiekalibrierung des metallischen Spektrums zum $Eu_3Fe_5O_{12}$–Spektrum ist innerhalb ΔE=$\pm$0.1 eV definiert. Der statistische Fehler pro Meßpunkt ist kleiner 1 Promill, bezogen auf den gemessenen Absorptionskoeffizienten. Die Abweichungen von zwei Messungen, die unabhängig voneinander bestimmt worden sind, sind kleiner $5{\cdot}10^{-3}$ $\mu_0(E)$d. Eine Abschätzung der systematischen Fehler, die auf Aufladungseffekte der Probe zurückzuführen sind, ist nicht möglich.

Ein Vergleich zwischen metallischer und $Eu_3Fe_5O_{12}$–Messung zeigt sowohl für das gemittelte wie auch für das dichroische Spektrum signifikante Unterschiede. Die weiße Linie des Granat–Spektrums ist deutlich stärker ausgeprägt und zeigt zusätzliche Strukturen, die besonders an der L_2–Absorption zu erkennen sind. Im Fall der dichroischen Absorption weicht das Granat–Spektrum stark vom metallischen ab.

Eine Erklärung für diese Spektrenform kann durch Superposition zweier Spektren gefunden werden, die jeweils repräsentativ für die Oktaeder– und Tetraeder–Plätze sind. Grundlage des in Abbildung 5.2 gezeigten Vergleiches sind mit Hilfe der atomaren Multiplett Theorie berechnete dichroische Effekte von Eisen in Sauerstoff–Tetraeder (Kri-

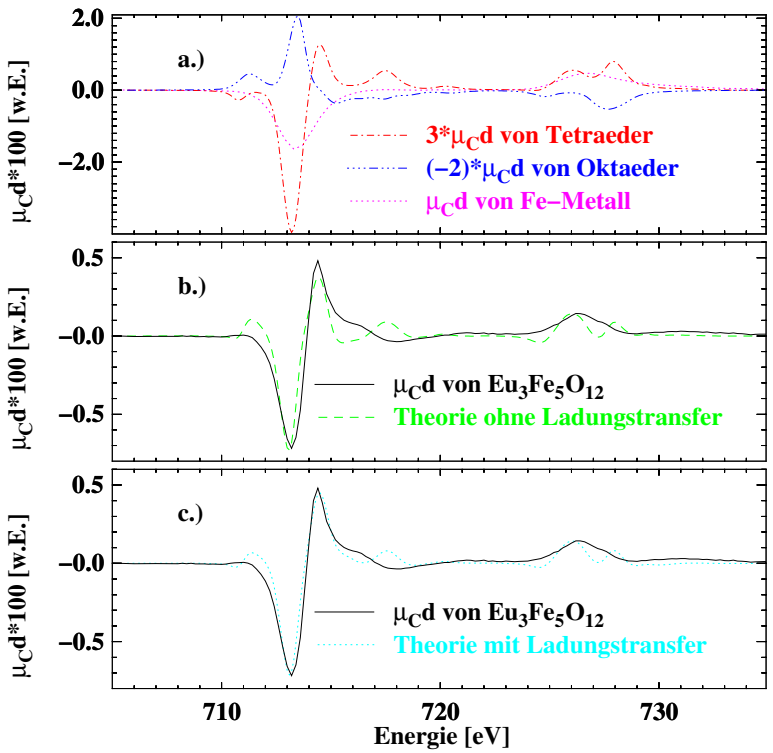


Abbildung 5.2: Vergleich der dichroischen $L_{2,3}$ Absorption von $Eu_3Fe_5O_{12}$ mit einem theoretischen Modell, basierend auf atomaren Multiplett–Berechnungen; **a.)** der mit Hilfe der atomaren Multiplett–Theorie (ohne Ladungstransfer) berechnete dichroische Effekt der drei Tetraeder–Plätze (Strich-Punkt) ist dem der zwei Oktaeder–Plätze (Punkt-Punkt-Punkt-Strich) gegenübergestellt. Die antiferromagnetische Orientierung der Oktaeder–Plätze ist durch den Vorzeichenwechsel berücksichtigt. Um den Effekt des Ladungstransfers zu verdeutlichen, ist dem oktaedrischen Spektrum ein experimentelles Eisen–Metall–Spektrum (Punkt) gegenübergestellt. **b.)** Das gemessene Spektrum (Linie) ist mit der Kombination aus $3*(\mu_C d)^{tet}$-$2*(\mu_C d)^{okt}$ (Strich–Strich)verglichen. **c.)** Das gemessene Spektrum (Linie) ist wie in b.) mit der Kombination aus $3*(\mu_C d)^{tet}$-$2*(\mu_C d)^{okt}$ (Punkt–Punkt) verglichen, jedoch wird für den Tetraeder–Platz ein Ladungstransfer vom Sauerstoff zugelassen (Nähere Erläuterungen siehe Text) [GRO 00, ELP 93].

stallfeld qD = -1.2 eV) und Sauerstoff–Oktaeder (Kristallfeld qD = 1.8 eV) [GRO 00]. Die Energie–Kalibration des gemessenen Spektrums ist gegenüber den theoretischen Daten angepaßt worden. In Abbildung 5.2**a.)** sind die nach der atomaren Multiplett–Theorie zu erwartenden dichroischen Effekte für die beiden Eisen–Untergitter getrennt gezeigt. Zusätzlich ist dem Oktaeder–Spektrum das gemessene Eisen–Metall–Spektrum aus Abbildung 5.1 gegenübergestellt. Das oktaederische Kristallfeld des Eisen–Metall (Kristallfeld qD = 2 eV) führt nach [LAA 91] zu einem vergleichbaren Spektrum, wie es am Sauerstoff–Oktaeder zu erwarten ist. Die Abweichungen zwischen dem theoretischen Modell und dem gemessenen Eisen–Metall Spektrum sind sowohl auf den Einfluß der zunehmenden Delokalisierung als auch auf die erhöhte Abschirmung durch Valenzelektronen im Metall zurückzuführen. Beide Effekte führen zu einer Reduktion der Aufspaltungen, die durch Coulomb– und Austausch–Wechselwirkung bewirkt werden [WER 00].

In Abbildung 5.2.**b.)** wird dem gemessenen Spektrum des $Eu_3Fe_5O_{12}$ die simulierte dichroische Absorption aus dem theoretischen Modell gegenübergestellt. Es wird die stöchiometrische Zusammensetzung (3/2) der beiden Untergitter und die antiferromagnetische Orientierung des Oktaeder–Gitters berücksichtigt. In Abbildung 5.2.**c.)** wird im theoretischen Modell zusätzlich ein Ladungstransfer im Tetraeder–Untergitter zugelassen. Hierzu wird näherungsweise ein Spektrum mit Fe^{2+}–Konfiguration in Tetraeder–Konfiguration [ELP 93] zum simulierten Effekt addiert. Wie der Vergleich zeigt, ergibt sich hiermit eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Bei den jeweiligen Vergleichen ist die Amplitude des dichroischen Effektes an die theoretischen Daten angeglichen worden. Im Fall des Vergleiches aus **b.)** kann der Normierungsfaktor mit 1.7 ± 0.2 angegeben werden, was einer Gesamtmagnetisierung der beiden Untergitter von 60 % gegenüber der vollständigen Magnetisierung entspricht. Der relativ große Fehler ist auf den Vergleich der gemittelten Absorption mit der Simulation zurückzuführen. Literaturwerte [AND 64] für das Gesamtmoment des $Y_3Fe_5O_{12}$–Systems sagen ein Magnetisierungsverhältnis von 70 % voraus, was in guter Übereinstimmung zu der hier gezeigten Simulation ist.

Durch gewichtete Überlagerung der entsprechenden Multiplett–Konfigurationen und Anpassung der Gewichtungsfaktoren an das gemessene dichroische Spektrum ist die Magnetisierung der jeweiligen magnetischen Untergitter bestimmt worden. Da die relative Magnetisierung der beiden Untergitter ermittelt wird, kann auf die Normierung der dichroischen Absorption verzichtet werden. Innerhalb der systematischen Fehler läßt sich für beide Eisen–Untergitter dasselbe magnetische Moment pro Ion feststellen. Zusätzlich kann prinzipiell mit dieser Vorgehensweise der zweiwertige Eisenanteil bestimmt werden. Neben der Wertigkeit zeigt die gute Übereinstimmung zwischen Cluster–Rechnungen und dichroischer Absorption den hohen Grad der Lokalisierung der 3d–artigen Zustandsdichte. Aufgrund der typischen Multiplett–Struktur folgt, daß der elektronische Grundzustand weitestgehend durch den High–Spin Zustand beschrieben werden kann. Die Beimischungen, bei denen das Eisen–Ion in einer Fe^{2+}–Konfiguration vorliegt, führen zu einer Reduktion des beobachtbaren magnetischen Momentes; dies ist konsistent mit dem am $Y_3Fe_5O_{12}$–Granat gemessenen magnetischen Sättigungsmoment (T=4.3 K) von $4.6\,\mu_B$ gegenüber den erwarteten $5\,\mu_B$.

5.3 Die Polarisation des Leitungsbandes: Der Superaustausch

Die Interpretation der Eisen $L_{2,3}$–Absorption zeigt, daß stark lokalisierte d–artige Momente vorliegen, die jeweils in zwei magnetischen Untergittern antiparallel zueinander orientiert sind. Ein geringfügiger Anteil von zweiwertigem Eisen ist ein erster Hinweis auf das Kopplungsverhalten der beiden Untergitter. Inwieweit eine Hybridisierung der Eisen 4p– und 3d–artigen Zustände, oder aber eine Hybridisierung mit den Sauerstoff p–artigen Zuständen die Kopplung vermittelt, soll im Folgenden untersucht werden.

5.3.1 Die Eisen K–Absorption

Das Polarisationsverhalten und die Hybridisierung der p–artigen Zustände des Eisens kann mit Hilfe der Eisen K–Absorption untersucht werden. Die entsprechenden unbesetzten Zustände sind stark delokalisiert und bilden mit anderen s– und p–artigen

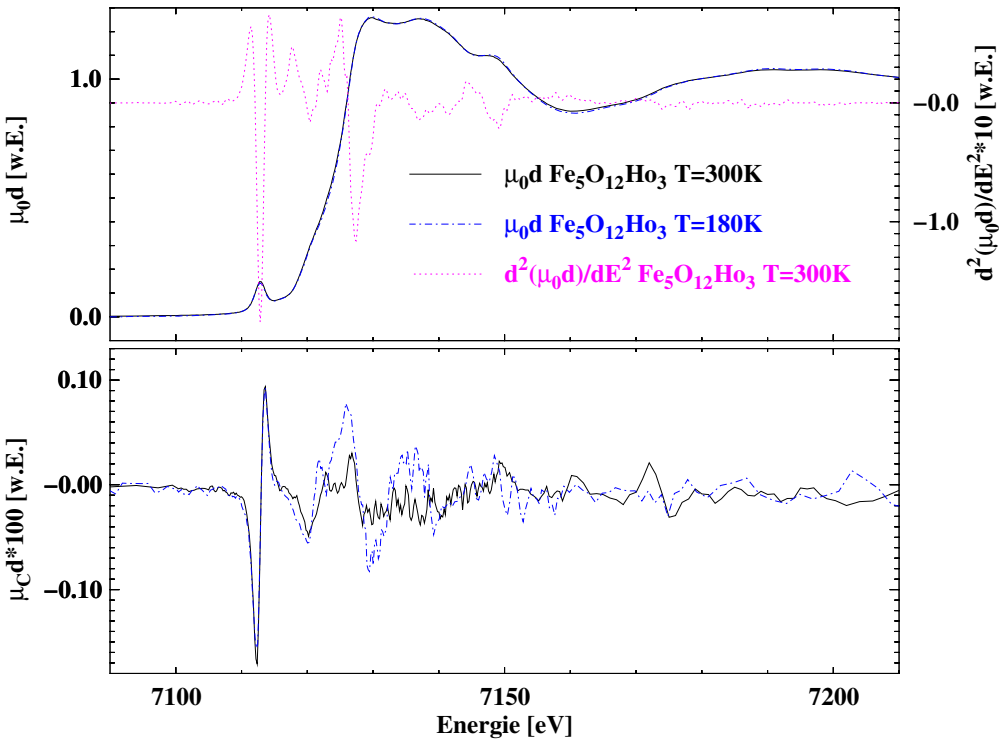


Abbildung 5.3: Die gemittelte (oben) und dichroische (unten) Fe K–Absorption in $Ho_3Fe_5O_{12}$ ist für 300 K (durchgezogene Linie) und 180 K Probentemperatur (Punkt–Strich) verglichen. $Eu_3Fe_5O_{12}$ eignet sich für die Analyse der K–Absorption nicht, da der geringe energetische Abstand zwischen der Europium L_3– und Eisen K–Absorption zu einer Überlagerung der Strukturen führt. Neben der gemittelten Absorption zeigt das obere Bild die zweite Ableitung der gemittelten Absorption bei einer Probentemperatur von 300 K. Während die gemittelte Absorption nur geringfügige Veränderungen erkennen läßt, ergibt sich für die dichroische Absorption im Kantenbereich eine starke Abhängigkeit von der Temperatur (Erläuterungen finden sich im Text).

Sauerstoff–, Eisen– und Selten–Erd–Orbitalen das unbesetzte Leitungsband. Dieses ist für die indirekte Austausch–Wechselwirkung verantwortlich.

Zum Vergleich zwischen atomaren Multiplett–Rechnungen mit experimentellen Daten eignet sich $Eu_3Fe_5O_{12}$ nicht, da das dichroische Signal der K–Absorption von den magnetischen EXAFS der Europium L_3–Absorption überlagert ist. Zusätzlich führt die erhöhte Absorption des Europiums zu statistischen und systematischen Fehlern. Deshalb ist zur Analyse der K–Absorption $Ho_3Fe_5O_{12}$ verwendet worden. Aufgrund der Dominanz der beiden Eisen–Untergitter wird davon ausgegangen, daß die Form des dichroischen Effektes unabhängig von dem Selten–Erd–Ion ist [HAR 96], so daß die Ergebnisse auf $Eu_3Fe_5O_{12}$ und die übrigen Selten–Erd–Eisen–Granatverbindungen übertragen werden können.

Die in Abbildung 5.3 gezeigte gemittelte und dichroische Eisen K–Absorption ist an einer $Ho_3Fe_5O_{12}$–Pulverprobe am Strahlplatz A1 (HASYLAB) unter Verwendung des Vier–Kristall–Monochromators gemessen worden. Die erzielte energetische Auflösung beträgt circa 0.6 eV. Die Probentemperatur hat 300 K±5 K beziehungsweise 180 K±15 K betragen, so daß in beiden Fällen das Tetraeder–Untergitter parallel zum externen Feld

orientiert ist [GEL 57, GEL 59, NIE 58]. Die externe magnetische Induktion im Fall der 300 K–Messung beträgt 0.6 T, was zu einer vollständigen Ausrichtung führt. Um eine vergleichbare Ausrichtung der Momente bei 180 K zu erreichen, wird eine magnetische Induktion von 1 T angelegt (Siehe Seite 88). Der Kantenhub ist auf $\mu_0 d = 1$ und die dichroische Absorption auf vollständige Photonenpolarisation normiert worden. Die energetische Lage der beiden Vergleichsspektren ist mit Hilfe einer Referenzprobe (siehe Seite 53) relativ zueinander bestimmt worden ($\Delta E < 0.02\,\mathrm{eV}$). Der maximale statistische Fehler pro Meßpunkt ist kleiner $2{\cdot}10^{-4}$ bezogen auf den gemessenen Absorptionskoeffizienten. Der systematische Fehler, der aus dem Vergleich von vier unabhängigen Messungen abgeschätzt werden kann, liegt innerhalb dieser Fehlergrenze.

Die gemittelte Absorption in Abbildung 5.3 (Linie) zeigt für beide Temperaturen geringfügige Unterschiede. Charakteristisch ist die ausgeprägte Absorption im Vorkantenbereich, die von einer für Oxyde typischen Doppelstruktur der weißen Line gefolgt wird. Nach einem weiteren Übergang bei 7150 eV wird die Absorption durch die Oszillationen der EXAFS–Struktur geprägt. Zusätzlich fällt beim Übergang zwischen Vorkantenabsorption und weißer Linie eine Schulter bei etwa 7118 eV auf. Alle besprochenen Strukturen finden ihre Entsprechung in der zweiten Ableitung des Absorptionskoeffizienten (Punkt). Das dichroische Signal ist durch eine dispersive Struktur, die zur Vorkantenabsorption korrespondiert, bestimmt und für beide Temperatur–Messungen im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch. Während im Fall der 300 K–Messung alle weiteren Strukturen um eine Größenordnung (Faktor 0.1) schwächer ausgeprägt sind und jeweils mit Übergängen der gemittelten Absorption zusammenfallen, treten im gekühlten Fall die Strukturen, die mit den resonanten Übergängen der weißen Linie einhergehen, verstärkt auf.

Da die dichroische K–Absorption im wesentlichen durch die intraatomaren Austausch–Wechselwirkungen der 4p–artigen Zustände mit den stark polarisierten 3d–artigen Zuständen hervorgerufen wird, muß in erster Näherung nur die Absorption des tetraedrischen Eisen–Ions berücksichtigt werden. Im Gegensatz zu der zentrosymmetrischen oktaedrischen erlaubt die nicht zentrosymmetrische tetraedrische Struktur eine intraatomare Mischung der 3d– und 4p–artigen Zustände. Die berechnete gemittelte (oben) und dichroische Absorption (unten) eines Eisen-Ions in tetraedrischer Umgebung [HAR 96] ist in Abbildung 5.4 gezeigt. Grundlage der Rechnungen ist das in Abbildung 3.3 auf Seite 29 im Theorieteil beschriebene *Anderson impurity model*. Abgesehen von der intraatomaren Mischung der 4p– und 3d–artigen Zustände ist auf der linken Seite von keiner weiteren energetischen Aufspaltung der 4p–artigen atomaren Zustände ausgegangen worden. Auf der rechten Seite der Abbildung ist dem Effekt einer energetischen Aufspaltung der 4p–artigen Zustände von 16 eV zu einem Leitungsband Rechnung getragen worden. Diese energetische Aufspaltung entspricht der Ladungstransfer–Energie wie sie in Abbildung 5.5 eingeführt wird ($\Delta_{Pp} = E_{mittel}\,(3d^6 4p^1 L) - E_{mittel}\,(3d^6)$; vergleiche auch Kapitel 3.2.3 auf Seite 28).

Zum Vergleich sind den theoretischen Daten des Eisen–Tetraeder–Clusters die Messungen bei einer Probentemperatur von 180 K (linke Seite) und 300 K (rechte Seite) gegenübergestellt. Um neben der dichroischen auch die gemittelte Absorption vergleichen zu können, sind an die gemessenen Spektren je eine Modell–Funktion angepaßt worden. Sie setzt sich aus einer arctan–Funktion zur Modellierung der nichtresonanten Übergänge und vier verschiedenen Gauß–förmigen Funktionen zusammen, die jeweils die unterschiedlichen resonanten Beiträge repräsentieren. Gezeigt ist die Differenz zwischen dem gemittelten Absorptionsspektrum und der Modellfunktion für nicht resonante Anteile (Strich–Strich) und die vier resonanten Anteile, bezeichnet mit **a**, **b**, **c** und **d(?)**.

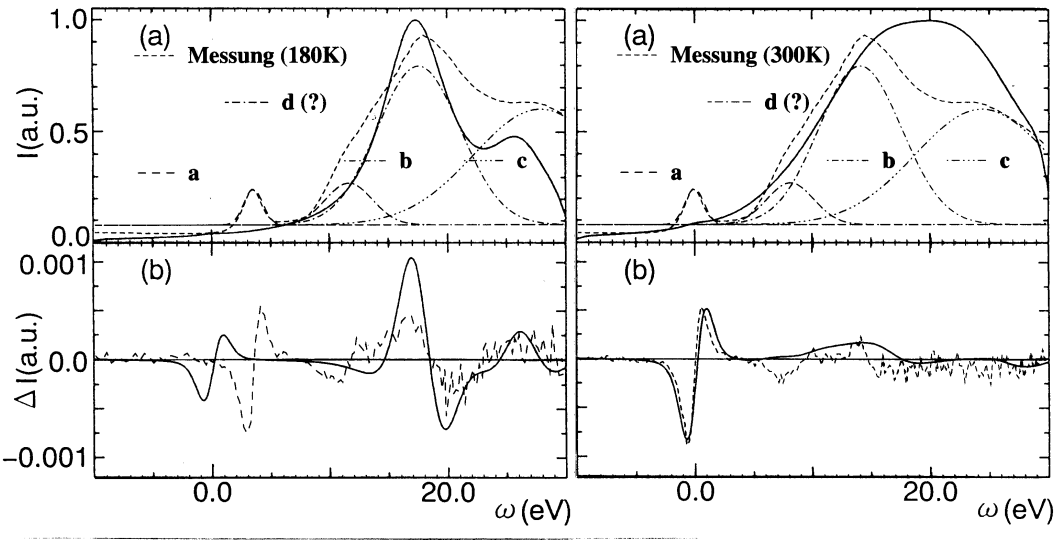


Abbildung 5.4: Berechnungen der resonanten gemittelten (a) und dichroischen Absorption (b) eines Eisen–Ions in tetraedrischer Umgebung [HAR 96]; auf der linken Seite ist die Absorption für atomare 4p–Zustände berechnet (Linie) und mit dem resonanten Anteil der Messung bei 180 K verglichen. Auf der rechten Seite ist eine energetische Aufspaltung der 4p–Zustände angenommen, die zu einer Gauß–förmigen Zustandsdichte führt. Zum Vergleich wird die 300 K–Messung gezeigt.
Um die resonanten Zustände vom nichtresonanten Untergrund zu trennen, ist die gemittelte Absorption in beiden Fällen durch eine Anpassung von vier Gauß–förmigen Übergängen und einer arctan–Funktion beschrieben worden. Die Übergänge sind mit **a**, **b**, **c**, und **d(?)** bezeichnet. Zusätzlich ist die gemessene Absorption abzüglich des nichtresonanten Anteils mit **Messung** gekennzeichnet. Die Wahl des Energie–Nullpunktes und weitere Erläuterungen finden sich im Text.

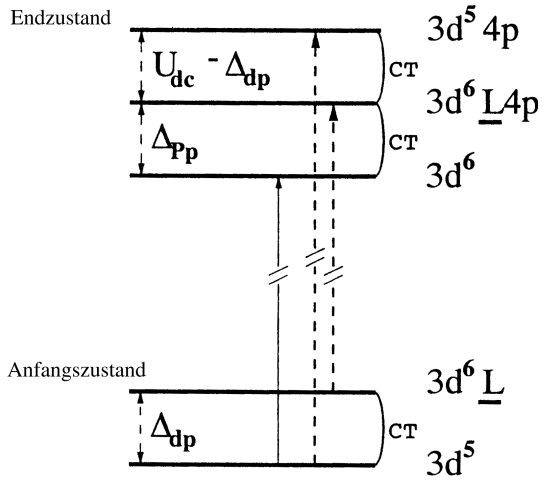


Abbildung 5.5: Der Grundzustand wird als Entwicklung atomarer Zustände dargestellt. Er setzt sich aus den lokalisierten $3d^5$ und den durch Elektronentransfer vom O entstandenen $3d^6L$ zusammen. Aufgrund der Dipol–Auswahlregeln in T_d–Symmetrie ist neben den Übergängen in $3d^6L4p$ und $3d^54p$ auch der Übergang nach $3d^6$ erlaubt. Dieser beschreibt im atomaren Bild einen p→d. Nähere Erklärungen finden sich im Text. [HAR 96].

Der Energie–Nullpunkt ist auf der linken Seite so gewählt, daß die resonante Absorption der weißen Linie mit dem theoretischen Modell übereinstimmt, wohingegen auf der rechten Seite die Vorkantenstruktur als Bezugspunkt dient.

Um den Ladungstransfer zwischen Sauerstoff–Nachbarn und Eisen–Ion, der nach dem

Modell des Superaustausches (siehe Seite 10) für die magnetische Kopplung verantwortlich ist, in der Absorption berücksichtigen zu können, dienen im *Anderson impurity model* die Tetraeder–Cluster als Grundlage der Beschreibung. Als Basisfunktionen des Anfangszustandes, der sich aus den beiden Konfigurationen $3d^5$ und $3d^6L$ (Ladungstransfer) zusammensetzt, lassen sich in der Einteilchen–Notation die Funktionen $|a1\rangle = |\Phi_{\xi,\uparrow}, \Phi_{\eta,\uparrow}, \Phi_{\zeta,\uparrow}, \Phi_{u,\uparrow}, \Phi_{v,\uparrow}\rangle$, $|a2\rangle = \left|\Phi_{\xi,\downarrow}, 2p^O_{L1,\downarrow}\right\rangle \times |a1\rangle$, $|a3\rangle = \left|\Phi_{\eta,\downarrow}, 2p^O_{L2,\downarrow}\right\rangle \times |a1\rangle$, $|a4\rangle = \left|\Phi_{\eta,\downarrow}, 2p^O_{L1,\downarrow}\right\rangle \times |a1\rangle$ und $|a5\rangle = \left|\Phi_{\xi,\downarrow}, 2p^O_{L2,\downarrow}\right\rangle \times |a1\rangle$ angeben (Notation siehe Anhang Seite I). $|a1\rangle$ bildet den High-Spin Grundzustand, bei dem alle fünf Elektronen–Spins parallel orientiert sind. $|a2\rangle$ bis $|a5\rangle$ stellen die möglichen interatomaren Hybridisierungen zwischen den 2p–Sauerstoff und den 3d–Eisen–Orbitalen dar. Der Zustand $\left|2p^O_{L1/2,\downarrow}\right\rangle$ symbolisiert jeweils das entsprechende Loch am Sauerstoff. Interatomare Hybridisierungen, die nicht zum dichroischen Signal beitragen können, bleiben unberücksichtigt. Berücksichtigt man die Mischung der unterschiedlichen Zustände und die Spin–Bahn–Wechselwirkung, so ergibt sich $|a\rangle = N\left\{2V|a1\rangle + \lambda\left(|a2\rangle + |a3\rangle\right) - iA\lambda\left(|a4\rangle - |a5\rangle\right)\right\}$ als Grundzustand. N ist eine Normierungskonstante, V der Eigenwert des Hybridisierungsproblems (siehe Seite 6), $\lambda = \Delta_{dp}/2\left(1 - \sqrt{1 + 8V^2/\Delta^2_{dp}}\right)$ und $A = \xi_d/2\left(\Delta_{dp} - \lambda\right)$. Δ_{dp} ist die Ladungstransferenergie, die durch $\Delta_{dp} = E_{mittel}\left(3d^6L\right) - E_{mittel}\left(3d^5\right)$ definiert ist. In Abbildung 5.5 bildet $|a1\rangle$ das unterste Niveau, die Summe aus $|a2/a3/a4/a5\rangle$ das obenliegende Niveau des Anfangszustandes [HAR 96]. Der Anfangszustand wird folglich aus zwei unterschiedlichen Ladungszuständen Fe^{3+} und Fe^{2+} gebildet. In ähnlicher Weise werden die Endzustände $3d^6$, $3d^6L4p$ und $3d^54p$ konstruiert. Die wesentlichen Endzustände können in 8 Basisfunktionen unterteilt werden:

$|f1\rangle = |\Phi_{\xi,\downarrow}, 1s_L\rangle \times |a1\rangle$, $|f2\rangle = |\Phi_{\eta,\downarrow}, 1s_L\rangle \times |a1\rangle$, $|f3\rangle = \left|P^{Fe}_x, 1s_L\right\rangle \times |a2\rangle$, $|f4\rangle = \left|P^{Fe}_y, 1s_L\right\rangle \times |a3\rangle$, $|f5\rangle = \left|P^{Fe}_x, 1s_L\right\rangle \times |a4\rangle$, $|f6\rangle = \left|P^{Fe}_y, 1s_L\right\rangle \times |a5\rangle$, $|f7\rangle = \left|P^{Fe}_x, 1s_L\right\rangle \times |a1\rangle$, $|f8\rangle = \left|P^{Fe}_y, 1s_L\right\rangle \times |a1\rangle$ (siehe [HAR 96]). Die verschiedenen Übergänge lassen sich in drei verschiedene Gruppen unterteilen (**a**, **b** und **c**). Der Vorkantenbereich **a** ist durch Übergänge der Form $3d^5 \rightarrow 1s^13d^6$, das erste Maximum der weißen Linie **b** durch $3d^6L \rightarrow 1s^13d^64p^1L$ und das zweite Maximum **c** durch $3d^5 \rightarrow 1s^13d^54p^1$ bestimmt. Das erste Maximum wird folglich durch Übergänge gebildet, bei denen im Endzustand ein Elektronentransfer vom Liganden erfolgt ist. In der Notation wird dies durch L ausgedrückt. Die energetische Lage der jeweiligen Übergänge ist wesentlich durch die Besetzung des 3d–Zustandes gegeben. Die Rumpfloch–3d–Wechselwirkung ($U_{cd} = 8.43$) führt zu einer deutlichen Absenkung der Absorptionsenergie für Endzustände mit $3d^6$– gegenüber $3d^5$–Konfigurationen. Der Vorkantenbereich wird durch Übergänge der Form $s \rightarrow d$ gebildet, die aufgrund der lokalen Symmetrie Dipol–erlaubt sind. Sie zeichnen sich durch einen starken dichroischen Effekt aus, dessen Struktur weiter unten erläutert wird.

In Hinblick auf die magnetische Kopplung ist die Zweiteilung der weißen Linie in **b** und **c** von besonderem Interesse. Ihre Ursache liegt in der unterschiedlichen Besetzungszahl der 3d–artigen Orbitale des absorbierenden Ions im Endzustand. Da das theoretische Modell keinen Ladungstransfer vom benachbarten Sauerstoff–Ion während des Absorptionsprozesses berücksichtigt, kann auf die Besetzungsverteilung des Anfangszustandes geschlossen werden. In einem zeitabhängigen Modell kann die Mischung des Anfangszustandes aus unterschiedlichen 3d–Besetzungen als Elektronentransfer vom Sauerstoff–Ion zum Eisen interpretiert werden. Er ist nach Kapitel 2.2.2 auf Seite 10 für die magnetische Kopplung im Fall des Superaustausches verantwortlich. Wie der Vergleich der Tieftemperatur–Messung mit dem theoretischen Modell zeigt, wird die

Struktur des dichroischen Signals gut wiedergegeben. Mit zunehmender Probentemperatur wird die Amplitude des dichroischen Signals jedoch reduziert.

Gegenüber dem theoretischen Modell ergeben sich für die beobachteten energetischen Aufspaltungen der drei Beiträge **a**, **b** und **c** leicht geänderte Werte. Die energetische Aufspaltung zwischen den Übergangsfamilien **a** und **b** beträgt 14.1 eV gegenüber einer berechneten Aufspaltung von 14.5 eV. Sie entspricht gemäß dem theoretischen Modell der Energiedifferenz $\Delta_{Pp} - \Delta_{dp}$ mit den Ladungstransferenergien $\Delta_{Pp} = E_{Mittel}\,(3d^6 4p^1 L) - E_{Mittel}\,(3d^6) = 16\,\mathrm{eV}$ und $\Delta_{dp} = E_{Mittel}\,(3d^6 L) - E_{Mittel}\,(3d^5) = 1.5\,\mathrm{eV}$. Die Energiedifferenz der beiden Übergangsfamilien **b** und **c** beträgt 10.3 eV und entspricht nach dem theoretischen Modell $\Delta E = U_{dc} - \Delta_{dp}^{Rumpfloch} + \Delta_{dp}$. Falls Δ_{dp} unabhängig vom Rumpfloch ist, gilt $\Delta_{dp}^{Rumpfloch} = \Delta_{dp}$ und die beobachtete Energiedifferenz entspricht der Rumpfloch–3d–Wechselwirkung U_{cd}. Sie weicht vom theoretischen Wert von 8.4 eV um 1.9 eV ab. Gültig ist die Annahme jedoch nur, wenn im Anfangszustand und Endzustand Δ_{dp} den identischen Wert annimmt, das heißt, wenn der Einfluß des Rumpfloches auf die 3d–Zustände vernachlässigt wird.

Die zusätzlich beobachtete Übergangsfamilie, die im Vergleich mit **d?** bezeichnet ist, bildet die stärkste Abweichung zum theoretischen Modell. Ihre Übergangsstärke ist deutlich geringer als die der beiden Komponenten der weißen Linie und entspricht eher der der Vorkantenabsorption. Sie zeigt zudem einen deutlichen dichroischen Effekt, der eine ähnliche dispersive Struktur zeigt, wie der der Vorkantenstruktur.

Von Harada [HAR 96] ist bereits vorhergesagt worden, daß im experimentellen Spektrum weitere Übergänge beobachtet werden müssen, die jeweils auf den Einfluß des oktaedrischen Eisen–Ions zurückzuführen sind. Tritt die Absorption an einem Oktaederplatz auf und ist das 4p–artige Orbital des Absorberions mit dem 3d–artigen Orbital des Nachbarion interatomar hybridisiert, so tritt ähnlich wie im Fall der intraatomaren Hybridisierung (siehe unten) ein dichroischer Übergang auf. Entsprechende theoretische Untersuchungen finden sich in [IGA 94]. Im Gegensatz zu der intraatomaren Hybridisierung, die für die Vorkantenabsorption (**a**) verantwortlich ist, ist der Einfluß der Rumpfloch–3d–Wechselwirkung vernachlässigbar, da sich am Absorberatom der 3d–Besetzungszustand nicht ändert. Er entspricht der $3d^5$ Konfiguration. Die erwartete energetische Aufspaltung gegenüber der Vorkantenabsorption entspricht folglich der Rumpfloch–3d–Wechselwirkung. Im Spektrum entspricht die Aufspaltung $U_{cd} = 8.1\,\mathrm{eV}$ und ist somit vergleichbar mit der im theoretischen Modell vorhergesagten Aufspaltung von 8.43 eV.

Das theoretische Modell erklärt die Reduktion des dichroischen Signals der Übergänge **b** und **c** durch eine energetische Aufspaltung der 4p–artigen Zustände. Um eine entsprechende Reduktion des Signals zu erhalten, wird eine Aufspaltung um 16 eV angenommen. Wie Abbildung 5.4 zeigt, muß eine entsprechende Verbreiterung der Übergänge in der gemittelten Absorption deutlich zu erkennen sein. Im Gegensatz dazu zeigen die Messungen bei unterschiedlichen Probentemperaturen unterschiedliche dichroische, aber identische gemittelte Spektren. Die Aufspaltung der 4p–artigen Zustände und eine damit verbundene Mittelung über positive und negative Beiträge kann folglich keine Erklärung für die Reduktion des dichroischen Effektes sein. Ein Modell, in dem der temperaturabhängige dichroische Effekt erklärt werden kann, muß die gemittelte Absorption unbeeinflußt lassen. Eine mögliche Erklärung kann in einer temperaturabhängigen 3d–4p–Austauschwechselwirkung J_{dP} gefunden werden.

Eine Schlüsselstellung im Verständnis der dichroischen K–Absorption hat die Vorkantenabsorption. In Abbildung 5.6 ist ein Vergleich zwischen der gemessenen dichro-

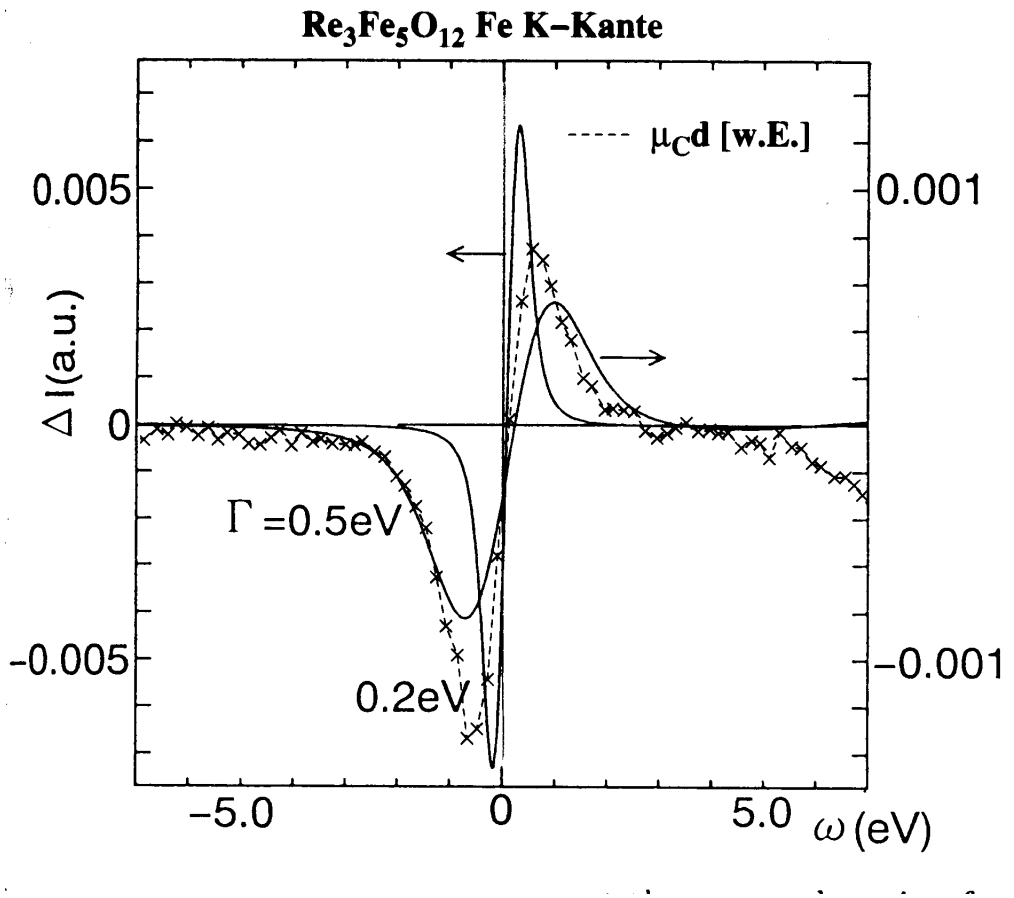


Abbildung 5.6: Vergleich der dichroischen Absorption (Strich-Strich) von $Ho_3Fe_5O_{12}$ im Vorkantenbereich der Eisen K–Absorption mit den Vorhersagen des *Anderson impurity model* [HAR 96]. Die Rechnungen beschreiben die dichroische Absorption eines Eisen–Ions in tetraedrischer Umgebung unter Verwendung unterschiedlicher Lochlebensdauerverbreiterungen. Als Energie–Nullpunkt des experimentellen Spektrums ist das Minimum der zweiten Ableitung gewählt worden.

ischen Absorption (Strich–Strich) und dem theoretischen Modell aus [HAR 96] dargestellt. Grundlage des Modells ist

$$|a\rangle \rightarrow |f_\pm\rangle \tag{5.1}$$

$$|f_\pm\rangle = N_{f\pm}\left\{|f_1\rangle \mp i\,|f_2\rangle - B_\pm\left(|f_3\rangle \pm i\,|f_4\rangle - \pm i\,|f_5\rangle + |f_6\rangle\right)\right\} \tag{5.2}$$

mit $N_{f\pm}$ einer Normierungskonstante und

$$B_\pm = \frac{V'}{\Delta_{Pp} \mp \xi_d/2}. \tag{5.3}$$

Der Anfangszustand $|a\rangle$ und die Wellenfunktionen $|f_i\rangle$ entsprechen den auf Seite 71 eingeführten Wellenfunktionen. V' ist entsprechend der Definition des Grundzustandes auf Seite 72 das Matrixelement der interatomaren Hybridisierung. ζ_d ist die dd–Spin–Bahn–Wechselwirkung und wird mit 0.1 eV angenommen. f_+ ist der Endzustand für eine Absorption mit positiver Photonen–Helizität, f_- für negative Photonen–Helizität. Es ergibt sich somit eine Aufspaltung in zwei unterschiedliche Übergänge, deren Aufspaltung durch $E_{f\pm} = \pm\zeta_d/2$ gegeben ist. Tritt kein Ladungstransfer auf, so ergibt sich für das Intensitätsverhältnis μ^+/μ^- der beiden Photonen–Helizitäten 1:1. Nimmt man einen

Transfer im Anfangszustand an, so verändert sich das Verhältnis der beiden Übergänge und eine Asymmetrie tritt auf. Die resultierende Fläche unter dem dichroischen Effekt ist proportional zum mittleren magnetischen Bahnmoment $\langle L_z \rangle$ [HAR 96].

In Abbildung 5.6 ist die Lochlebensdauer–Verbreiterung mit 0.2 eV (scharfe Struktur) und mit 0.5 eV (breite Struktur) angenommen. Neben einer deutlichen Reduktion der Amplitude bewirkt die Zunahme der Lebensdauerverbreiterung eine Verschiebung des Nulldurchgangs zu höheren Energien. Der Vergleich zwischen Theorie und Experiment zeigt, daß die beobachtete Verbreiterung zwischen 0.2 eV und 0.5 eV, also bei etwa 0.3 eV liegt. Da die apparative Auflösung etwa 0.6 eV beträgt, kann dies nicht der Fall sein. Paßt man eine Modellfunktion, bestehend aus zwei Voigt–Profilen, an die gemessene dichroische Absorption an, so erhält man eine sehr gute Übereinstimmung, wenn die energetische Aufspaltung 0.06 eV, die Gauß'sche Verbreiterung 0.6 eV und die Lorentz'sche Verbreiterung 1.44 eV beträgt. Typische Lebensdauerverbreiterungen, wie sie in der Literatur berechnet werden (zum Beispiel [ARP 93]) liegen für die K–Absorption der Übergangsmetalle zwischen 1 eV und 1.5 eV. Die durch die Anpassung der Modellfunktion ermittelten Werte der Spin–Bahn–Wechselwirkung ζ_d und der Lochlebensdauerverbreiterung entsprechen somit den Literaturwerten.

Für den Fall, daß der Anfangszustand aus einer Summe unterschiedlicher 3d–Konfigurationen zusammengesetzt ist, also ein orbitales magnetisches Moment vorliegt, verliert die dichroische Absorption ihre symmetrische Gestalt. Die Asymmetrie ist ein Maß für den orbitalen Anteil, beziehungsweise für die zweiwertigen Beimischungen im Anfangszustand. Wie der Vergleich aus Abbildung 5.6 zeigt, liegt eine deutliche Asymmetrie vor, was ein direkter Beweis für die zweiwertige Beimischung im Anfangszustand ist. Indirekt kann so ein Hinweis auf den Superaustausch gefunden werden. Im Gegensatz zu der Aufspaltung der weißen Linie in **b** und **c**, die auch ein Endzustandseffekt sein kann, also beim Relaxationsprozeß der Absorption ein Ladungstransfer erfolgen kann, ist die Asymmetrie des Vorkanteneffektes ein Anfangszustandseffekt. Es kann folglich direkt auf den Grundzustand geschlossen werden. Da sowohl die Form wie auch die Amplitude des dichroischen Effektes der Vorkantenstruktur nicht von der Temperatur abhängt, kann geschlossen werden, daß die Besetzung der 3d–Zustände des Anfangszustandes unverändert mit der Temperatur ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die K–Absorption des Eisens weitestgehend durch ein Clustermodell beschrieben werden kann, das die Eisen–Ionen in tetraedischer Umgebung beschreibt. Die gute Übereinstimmung zwischen theoretischem Modell und der beobachteten Vorkantenabsorption erlaubt die Charakterisierung des magnetischen Verhaltens des tetraedischen Untergitters (siehe Magnetometermessungen auf Seite 88). Die Temperaturabhängigkeit des dichroischen Effektes in der weißen Linie gibt Hinweise auf eine Änderung der 3d–4p–Austausch–Wechselwirkung. Die dichroische Absorption des Vorkantenbereiches zeigt, daß der Anfangszustand aus einer Mischung von Fe^{3+} und Fe^{2+} gebildet wird, der temperaturunabhängig ist. Die Analyse der energetischen Lage der unterschiedlichen Übergänge erlaubt die Rumpfloch–3d–Wechselwirkung $U_{cd} = 8.1\,\text{eV}$ und die Differenz der Ladungstransfer Energien $\Delta_{Pp} - \Delta_{dp} = 14.1\,\text{eV}$ quantitativ zu bestimmen. Die Unsicherheit kann mit $\pm 0.5\,\text{eV}$ angegeben werden.

5.3.2 Die Sauerstoff K–Absorption

Im Gegensatz zur Eisen K–Absorption kann die dichroische K–Absorption des Sauerstoffes nur durch die interatomare und nicht durch die intraatomare Hybridisierung geprägt sein. Sie spiegelt folglich die Kopplung aller drei magnetischen Untergitter wider. Um

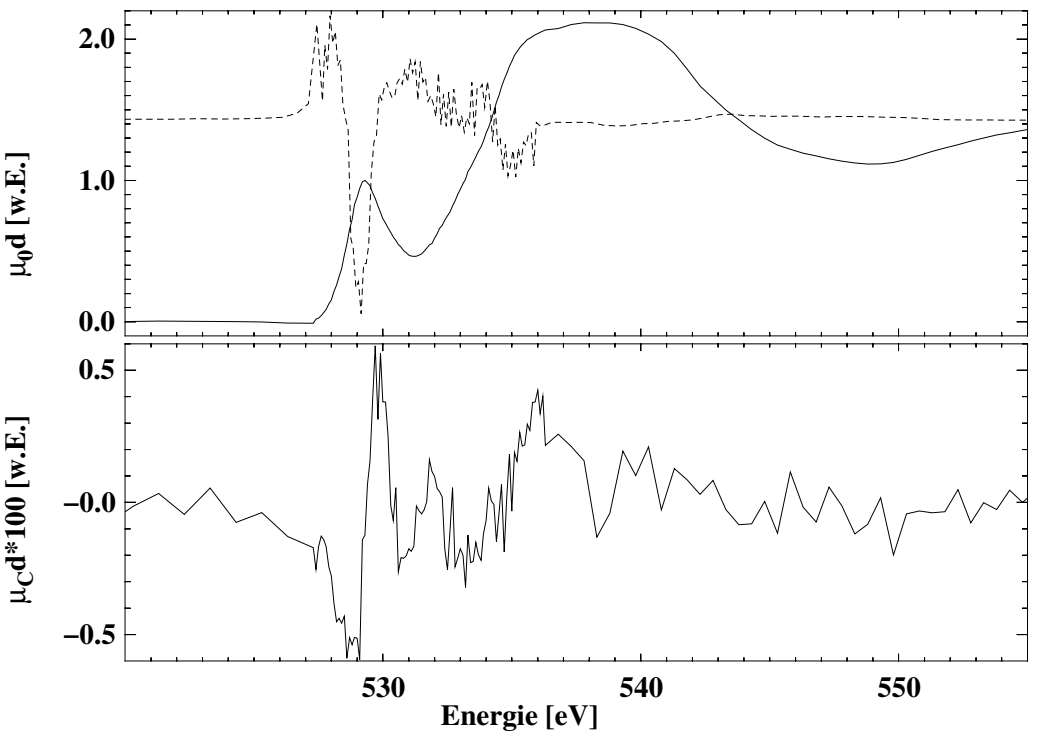


Abbildung 5.7: Die gemittelte (oben) und dichroische (unten) K–Absorption des Sauerstoffes gemessen an $Eu_3Fe_5O_{12}$; zusätzlich ist die gemittelte Absorption (Linie) mit der zweiten Ableitung des Absorptionskoeffizienten verglichen.

das Kopplungsverhalten der Eisenuntergitter zu charakterisieren, wird die Sauerstoff K–Absorption an $Eu_3Fe_5O_{12}$ bestimmt. Entsprechende Messungen in $Ho_3Fe_5O_{12}$ stehen in [GOE 00] zur Verfügung.

Die in Abbildung 5.7 gezeigte gemittelte und dichroische K–Absorption des Sauerstoffes von $Eu_3Fe_5O_{12}$ ist unter identischen Bedingungen wie die Eisen $L_{2,3}$–Absorption am Meßplatz SX700/III (BESSYI) gemessen worden. Es ist die identische polykristalline Pulverprobe verwendet worden. Als Meßverfahren dient die TEY–Methode. Zur Kantenhubnormierung wird das Maximum der Vorkantenabsorption auf Eins normiert. Im Fall der dichroischen Absorption wird zusätzlich auf vollständige Photonenpolarisation normiert. Der statistische Fehler pro Punkt ist kleiner $1.5{\cdot}10^{-3}$ μ_0d. Der Vergleich von vier unabhängig voneinander gemessenen Spektren zeigt Variationen von maximal $2{\cdot}10^{-3}$ μ_0d.

Die gemittelte Absorption zeigt eine stark ausgeprägte Vorkantenabsorption, die von einer 10 eV breiten weißen Linie gefolgt wird. Auf der niederenergetischen Seite der weissen Linie läßt sich eine Schulter erkennen. In der zweiten Ableitung des Absorptionskoeffizienten finden alle Strukturen ihre Entsprechung. Die beschriebene Form ist typisch für Eisen–Oxyd–Systeme, bei denen die Eisen–Ionen jeweils in einer tetraedrischen und oktaedrischen Umgebung vorliegen. Beispiele sind in der Literatur mit γ–Fe_2O_3 und Fe_3O_4 beschrieben [COL 91, GRO 89]. Die dichroische Absorption wird von der Vorkantenabsorption dominiert. Sie weist eine dispersive Struktur auf, deren Gestalt Ähnlichkeiten mit der dichroischen Absorption an der Eisen K–Absorption aufzeigt. Ein weiterer Beitrag läßt sich an der weißen Linie erkennen.

Die Vorkantenstruktur ist auf Hybridisierung der Sauerstoff p–artigen Zustände mit

den 3d–artigen Orbitalen der benachbarten Eisen–Ionen zurückzuführen, während die weiße Linie ihren Ursprung in dem breiten unbesetzten Leitungsband–Band hat, das im wesentlichen durch die sp–hybridisierten Zustände des Eisens und Sauerstoffes gebildet wird [GRO 89]. Aufgrund der 3d–Beimischungen, die einen Elektronentransfer zwischen dem Sauerstoff–Ion und den lokalisierten 3d–Zuständen des Eisen–Ions ermöglichen, hat die Vorkantenstruktur eine besondere Bedeutung in Hinblick auf die magnetische Kopplung und soll deshalb im Folgenden näher erläutert werden.

Im Gegensatz zu den in der Literatur [COL 91, GRO 89] gezeigten Spektren von γ–Fe_2O_3 und Fe_3O_4, bei denen das Eisen–Ion sowohl in tetraedrischer wie oktaedrischer Symmetrie innerhalb einer Probe vorliegt, zeigt die Vorkantenabsorption des Granates eine einzige Linie. In den Vergleichsspektren ist eine deutliche Trennung zweier unterschiedlicher Komponenten zu erkennen. Diese wird auf die Kristallfeldaufspaltung der 3d–Zustände in die e_g– und t_{2g}–Symmetrie zurückgeführt. Berücksichtigt man die Hybridisierung der 2p–artigen Zustände des Sauerstoffes, so ergibt sich für die freie Zustandsdichte am Sauerstoff eine Aufspaltung, die der Ligandenfeldaufspaltung entspricht. Sie beträgt für Eisen 1.8 eV im Fall des Oktaeders und 1.1 eV im Fall des Tetraeders (siehe Kapitel 5.2). Im Fall der Granate muß zusätzlich beachtet werden, daß neben den Eisen–Sauerstoff–Tetraedern und –Oktaedern Selten–Erd–Sauerstoff quasi Dodekaeder vorliegen. Diese führen zu einer Hybridisierung der Sauerstoff 2p– mit den Europium 5d–Orbitalen. Aufgrund der lokalen Symmetrie spalten die 5d–Orbitale in drei verschiedene Niveaus auf. Die resultierenden Zustände bestehen folglich aus einer Überlagerung der Zustände der drei verschiedenen Untergitter, was eine experimentelle Trennung der einzelnen Komponenten im Spektrum unmöglich macht.

Die dichroische Absorption ist wesentlich durch die Vorkantenstruktur geprägt. Wie an allen K–Kanten reflektiert die dichroische Absorption Spin–Momente nur, wenn aufgrund der Spin–Bahn–Wechselwirkung eine energetische Aufspaltung des Gesamtzustandes erfolgt (siehe Seite 73). Da die Vorkantenstruktur auf Zustände zurückzuführen ist, die durch Hybridisierung der Sauerstoff–Orbitale mit den lokalisierten Zuständen der magnetischen Ionen entstanden sind, muß der dichroische Effekt aus einer Überlagerung der Effekte der einzelnen Untergitter zusammengesetzt sein. Der Anfangszustand des Clusters kann mit den auf Seite 72 eingeführten Basisfunktionen beschrieben werden. Um die Endzustände der Vorkantenstruktur zu beschreiben, werden als Basisfunktionen in Analogie zur Eisen K–Absorption die Wellenfunktionen $\left|f1^O\right\rangle = \left|\Phi_{\xi,\downarrow}, 1s_L^O\right\rangle \times |a1\rangle$ und $\left|f1^O\right\rangle = \left|\Phi_{\eta,\downarrow}, 1s_L^O\right\rangle \times |a1\rangle$ angenommen. Alle weiteren möglichen Zustände werden vernachlässigt. Der Endzustand läßt sich somit mit $\left|f_\pm^O\right\rangle = N_f \left\{\left|f1^O\right\rangle \mp i \left|f1^O\right\rangle\right\}$ beschreiben. Er ist wie im Fall der Eisen K–Absorption mit $E_{f\pm}^O = \pm\zeta_d/2$ aufgrund der Spin–Bahn–Wechselwirkung aufgespalten. Bemerkenswert ist, daß nicht die Spin–Bahn–Wechselwirkung des p–artigen Sauerstoff–Niveaus eingeht, sondern die Wechselwirkung des interatomaren Bindungspartners.

In analoger Weise kann der dichroische Effekt in einem Oktaeder berechnet werden. Da die Spin–Bahn–Wechselwirkung der d–artigen Zustände annähernd identisch für die beiden Symmetrien ist, erwartet man für beide Strukturen die identische Form des Effektes, jedoch aufgrund der antiferromagnetischen Orientierung mit umgekehrtem Vorzeichen. In Hinblick auf die energetische Lage der unterschiedlichen Beiträge in der Vorkante ist in der Literatur keine Verschiebung zwischen den unterschiedlichen Untergittern bekannt (Zum Beispiel: [COL 91, GRO 89]). Der resultierende Effekt muß folglich formgleich mit dem an der Eisen K–Absorption beobachteten Vorkanten–Effekt sein.

Aus dem magnetischen Verhalten des Selten–Erd–Untergitters kann geschlossen wer-

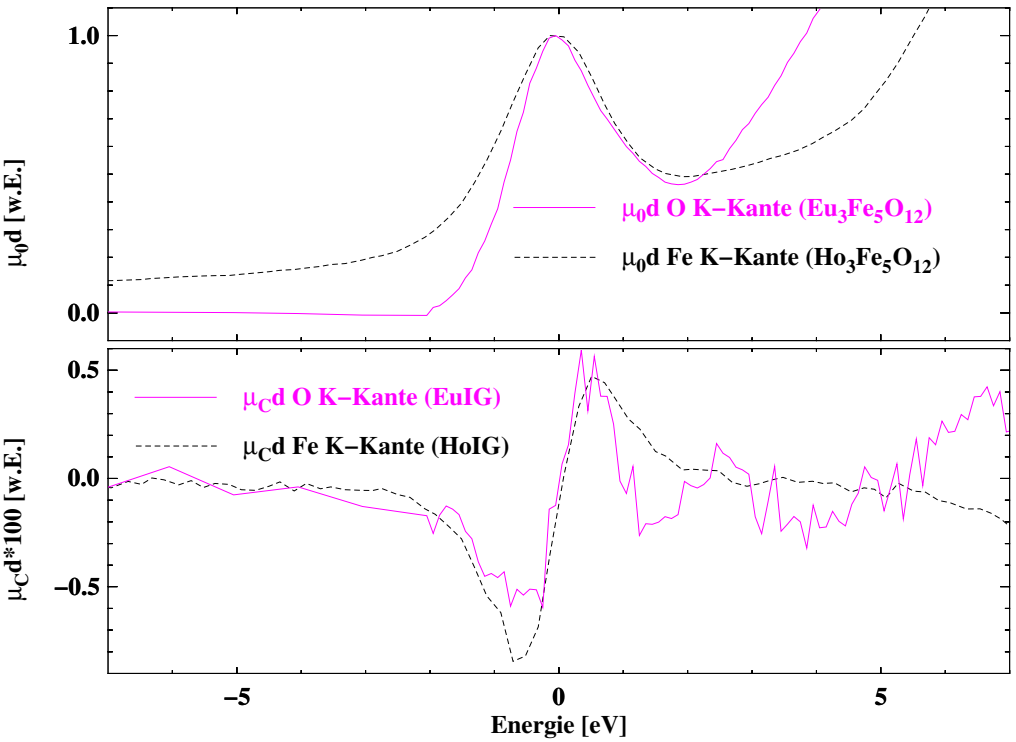


Abbildung 5.8: Vergleich der Eisen K–Absorption (Strich–Strich) mit der Sauerstoff K–Absorption (Linie) im Vorkantenbereich; dargestellt ist die gemittelte (oben) und dichroische (unten) Absorption, wobei die Maxima der Vorkantenstruktur beider gemittelter Spektren auf die Absorptionsdicke 1 normiert sind. In Form und Amplitude ergibt sich ein vergleichbarer dichroischer Effekt.

den, daß die Kopplung zu den beiden Eisen–Untergittern nur schwach ausgeprägt ist. Der dichroische Effekt sollte folglich gegenüber den beiden Anteilen der Eisen–Untergitter deutlich schwächer ausgeprägt sein. Im Gegensatz zu den 3d–artigen Eisen–Orbitalen zeigen die 4f–artigen Zustände der Selten–Erd–Ionen geringe Tendenz zu hybridisieren. Für den Fall einer leichten intraatomaren Hybridisierung der 4f–artigen mit den 5d-artigen Zuständen des Europiums und einer zusätzlichen p^O–d^{Eu}–Mischung sollte für das beobachtete Spektrum ein ähnlicher Effekt erwartet werden, wie er für die 3d-2p–Hybridisierung beschrieben ist. Aufgrund des hohen Bahndrehimpulsanteils am 4f–Moment, ist allerdings eine starke Asymmetrie zu erwarten.

Der Vergleich aus Abbildung 5.8 bestätigt, daß die dispersive Form der beiden dichroischen Effekte sehr gut übereinstimmt. Die etwas geringere Lebensdauerverbreiterung in Kombination mit der höheren Auflösung im weichen Röntgenbereich führen zu einer etwas geringeren Linienbreite der Vorkantenabsorption im Fall der Sauerstoff K–Kante. Die dichroische Absorption an der Sauerstoff K–Absorption zeigt die gleiche Polarität wie die der Eisen K–Absorption.

Neben der Vorkantenabsorption fällt in Abbildung 5.7 der starke dichroische Effekt in der niederenergetischen Flanke der weißen Linie auf. Seine Amplitude ist vergleichbar mit der dichroischen Vorkantenabsorption und übersteigt deutlich den vergleichbaren Bereich der Eisen K–Kante bei Raumtemperatur. Wie neueste temperaturabhängige Messungen in $Ho_3Fe_5O_{12}$ zeigen, ist dieser Teil der Absorption stark temperaturabhängig

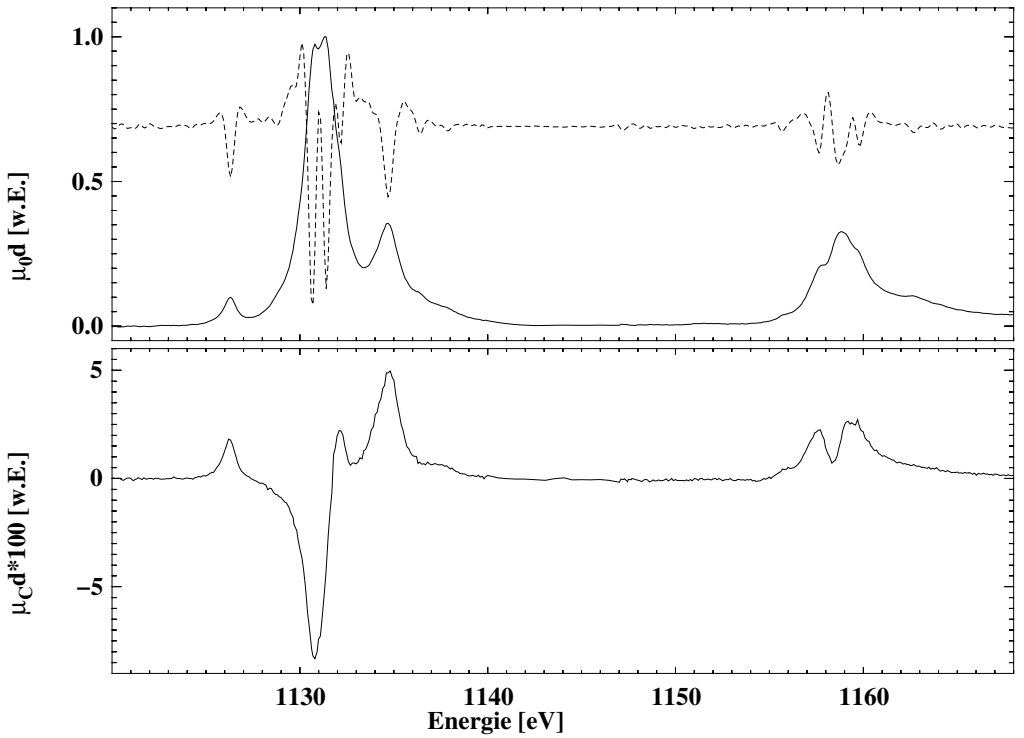


Abbildung 5.9: Die gemittelte (oben) und dichroische (unten) $M_{4,5}$–Absorption des Europiums in $Eu_3Fe_5O_{12}$; die zweite Ableitung (Strich–Strich) ist mit der gemittelten Absorption (Linie) verglichen.

[GOE 00]. Er zeigt somit ein ähnliches Verhalten, wie es im Bereich der weißen Linie der Eisen K–Absorption beobachtet wird. (vergleiche Abbildung 5.3 auf Seite 69).

5.4 Die magnetische Kopplung des Selten–Erd–Ions

Im Gegensatz zu den Eisen–Untergittern trägt das Selten–Erd–Untergitter nur geringfügig zum magnetischen Verhalten bei. Im Fall des Europiums, dessen Ladungszustand formal dreiwertig ist, ergibt sich im Grundzustand, der aus den Hundschen Regeln folgt, kein resultierendes Moment. Ob Abweichungen von diesem Grundzustand beobachtet werden können und ob ein Elektronentransfer vom Sauerstoff zu den 4f–Orbitalen des Europiums stattfindet, wird mit Hilfe der $M_{4,5}$–Absorption des Europiums untersucht.

5.4.1 Das lokalisierte 4f–Moment

Eine Charakterisierung der 4f–artigen Zustände von Europium in $Eu_3Fe_5O_{12}$ kann durch Messung der $M_{4,5}$–Absorption erreicht werden. Aufgrund des stark ionischen Charakters dieser Orbitale entsteht für jede Konfiguration ein typisches Multiplett, so daß durch Vergleich mit Modellsubstanzen auf den Anfangszustand geschlossen werden kann. Im Gegensatz zu den Übergangsmetallen ist der Einfluß des Kristallfeldes aufgrund der starken Abschirmung durch Valenzelektronen vernachlässigbar, so daß von einer ionischen Beschreibung des Zustandes ausgegangen wird.

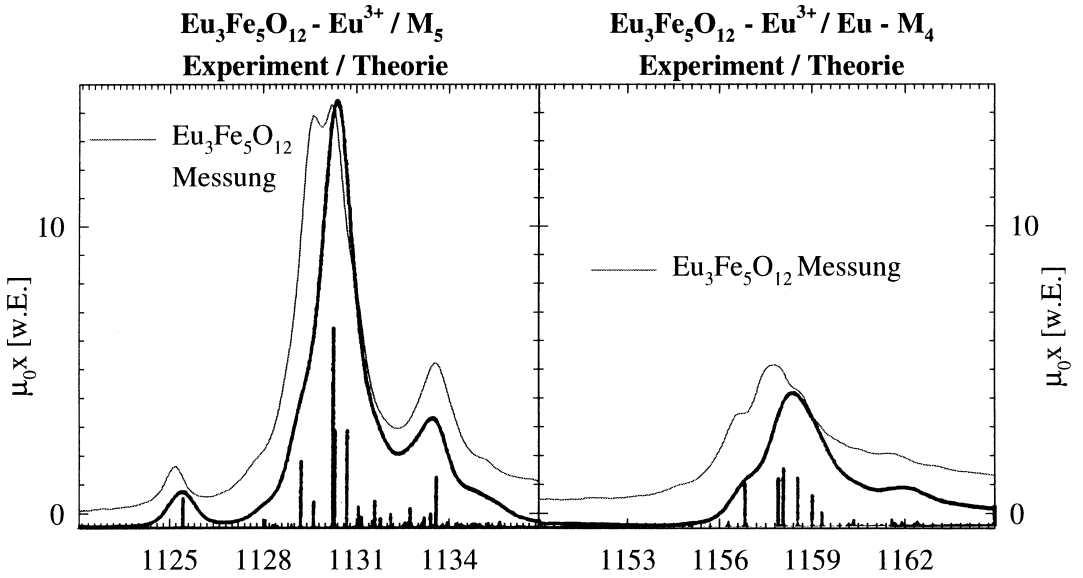


Abbildung 5.10: Vergleich zwischen atomaren Multiplett–Rechnungen [GOE 89], die die $M_{4,5}$–Absorption in ionischem Eu^{3+} ($^7F_0$–Anfangszustand) beschreiben, mit der gemessenen gemittelten Absorption aus Abbildung 5.9. Der Energienullpunkt ist für beide Kanten in gleicher Weise so verändert worden, daß eine maximale Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erzielt worden ist.

In Abbildung 5.9 ist die gemittelte und dichroische Absorption von Europium in $Eu_3Fe_5O_{12}$ gezeigt. Die Messungen sind an dem Meßplatz ID12B/ESRF an einer einkristallinen Probe im TEY–Modus entstanden. Die Kristallorientierung ist nicht bekannt. Bei einer Probentemperatur von circa 25 K ist ein Feld von 0.6 T angelegt worden. Um Aufladungseffekte zu minimieren, ist die Probenoberfläche mit Kohlenstoff beschichtet. Zum leichteren Vergleich des dichroischen Signals ist das Maximum der weißen Linie auf 1 normiert. Die dichroische Absorption ist auf vollständigen Polarisationsgrad normiert. Der statistische Fehler pro Meßpunkt ist kleiner $3{\cdot}10^{-3}$ μ_0d. Der Vergleich zweier unabhängiger Messungen zeigt maximale Abweichungen pro Punkt, die kleiner $3{\cdot}10^{-3}$ μ_0d sind. Eine Abschätzung der Aufladungseffekte innerhalb der stark ausgeprägten weißen Linie ist nicht möglich.

Wie der Vergleich zwischen atomaren Multiplett–Rechnungen und der gemittelten Absorption aus Abbildung 5.10 zeigt, entspricht die Absorption weitestgehend der eines Eu^{3+}–Ions. Für die atomare Multiplett–Rechnung ist angenommen worden, daß der ionische Eu^{3+}–Anfangszustand durch den Hundschen Grundzustand beschrieben wird, also durch einen ionischen $^7F_0$–Zustand. Eine wesentliche Abweichung läßt sich sowohl für die M_5– wie auch für die M_4–Absorption ausmachen. Im Gegensatz zu der Mulltiplett–Rechnung zeigen beide weißen Linien eine deutliche Ausprägung zweier Maxima. Diese können nicht aus Eu^{2+}–Beimischungen resultieren, da wie in Abbildung 6.5 gezeigt ist, die chemische Verschiebung etwa 3 eV, die Aufspaltung jedoch nur circa 0.6 eV beträgt. Ein Ladungstransfer von den O^{2-}–Nachbarn zum Eu^{3+}, wie er im Fall des Eisens beobachtet worden ist, kann folglich ausgeschlossen werden.

Gründe für die Bildung des zusätzlichen Maximums können entweder in dem vernachlässigten Kristallfeld, oder aber in einem unzureichenden Ansatz für den Anfangs-

zustand liegen. Wird das Kristallfeld nicht vollständig durch die Valenzzustände abgeschirmt, so ist m keine gute Quantenzahl. Anstelledessen tritt die entsprechende Symmetrie–Quantenzahl. Die erwartete Multiplett–Struktur ändert sich dementsprechend. Neben der Änderung der ionischen Multiplett–Struktur tritt eine Reduktion des magnetischen Bahnmomentes auf (*orbital quenching* siehe Seite 7), was im Fall des $^7F_0$–Zustandes zu einer Erhöhung des resultierenden magnetischen Momentes führt.

Zusätzlich kann sich der Anfangszustand aus mehreren angeregten Konfigurationen zusammensetzen. Niederenergetische, bei denen die Elektronen–Spins parallel orientiert sind, lassen sich in den $^7D_1$–, $^7P_2$– und $^7S_3$–Zuständen finden. Typische Anregungsenergien liegen im atomaren Fall bei 0.3 eV bis 0.8 eV [MAR] Eine entsprechende Mischung des Anfangszustandes liefert die unterschiedlichen Beiträge an beiden Kanten. Das Amplitudenverhältnis ist mit dem Bahnmoment des Anfangszustandes korreliert. Da der Gesamtdrehimpuls für die angeregten Zustände von Null verschieden ist, ergibt sich für das gesamte magnetische Moment ein endlicher Wert. Dies erklärt die beobachtete Nettomagnetisierung des Europium–Untergitters von $2.2\,\mu_B$ pro Formeleinheit [GEL 63].

Für die dichroische Absorption liegen keine atomaren Multiplett–Rechnungen vor. Wie Abbildung 5.9 zeigt, ist sie stark strukturiert. Die Anwendung der Summenregeln nach Carra ergibt ein 4f–artiges Bahnmoment von etwa $0.5\,\mu_B$ und ein 4f–artiges Spinmoment von -0.1 μ_B. Gegenüber dem Literaturwert von $2.2\,\mu_B$ Europium–Gesamtmoment pro Formeleinheit, also $0.7\,\mu_B$ pro Europium–Ion ergibt sich eine Abweichung von $0.3\,\mu_B$ pro Europium–Ion. Ein mögliche Ursache kann darin gesehen werden, daß ausschließlich 4f–artige Beiträge berücksichtigt werden. So kann im Fall von Y–Metall ein Gesamtmoment von $0.35\,\mu_B$ festgestellt werden, obwohl ein verschwindendes 4f–artiges magnetisches Moment vorliegt [EBE 00].

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Europium $M_{4,5}$–Absorption zeigt, daß in $Eu_3Fe_5O_{12}$ der Ladungstransfer von den benachbarten Sauerstoff–Ionen zum 4f–Niveau des Europiums nicht beobachtet werden kann. Abweichungen des gemessenen Spektrums von Multiplett–Rechnungen und das beobachtete magnetische Moment des Europium–Untergitters kann durch Beimischungen weiterer Multiplett–Konfigurationen zum Anfangszustand oder durch Kristallfeld–Einflüsse auf die 4f–Zustände erklärt werden. Die Kopplung der Ionen an das Eisen–Oktaeder–Untergitter muß durch Ladungstransfer in 6sp– oder 5d–artige Europium–Orbitale erfolgen. Die intraatomare Kopplung kann durch die 5d–4f und 6sp–4f Austausch–Wechselwirkung erfolgen (Vergleiche Seite 10).

5.4.2 Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Kopplung

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, zeigt die Sättigungsmagnetisierung des Selten–Erd–Untergitters, insbesondere im Fall der schweren Selten–Erd–Granate, eine starke Temperaturabhängigkeit. Exemplarisch werden im Folgenden die Holmium $L_{2,3}$–Absorption des $Ho_3Fe_5O_{12}$ untersucht.

Die Messungen, die in Abbildung 5.11 gezeigt werden, sind am Meßplatz A1/HASYLAB im Vier–Kristall–Modus an einer $Ho_3Fe_5O_{12}$ polykristallinen Pulverprobe entstanden. Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit von $Ho_3Fe_5O_{12}$ ist dieses System ausgewählt worden. Die Probentemperatur beträgt 250 K und 5-10 K, das angelegte Feld 1 T. Der Kantenhub der L_3–Absorption ist jeweils auf die Absorptionsdicke 1 normiert; entsprechend ergibt sich die Normierung der L_2–Kante. Das dichroische Signal

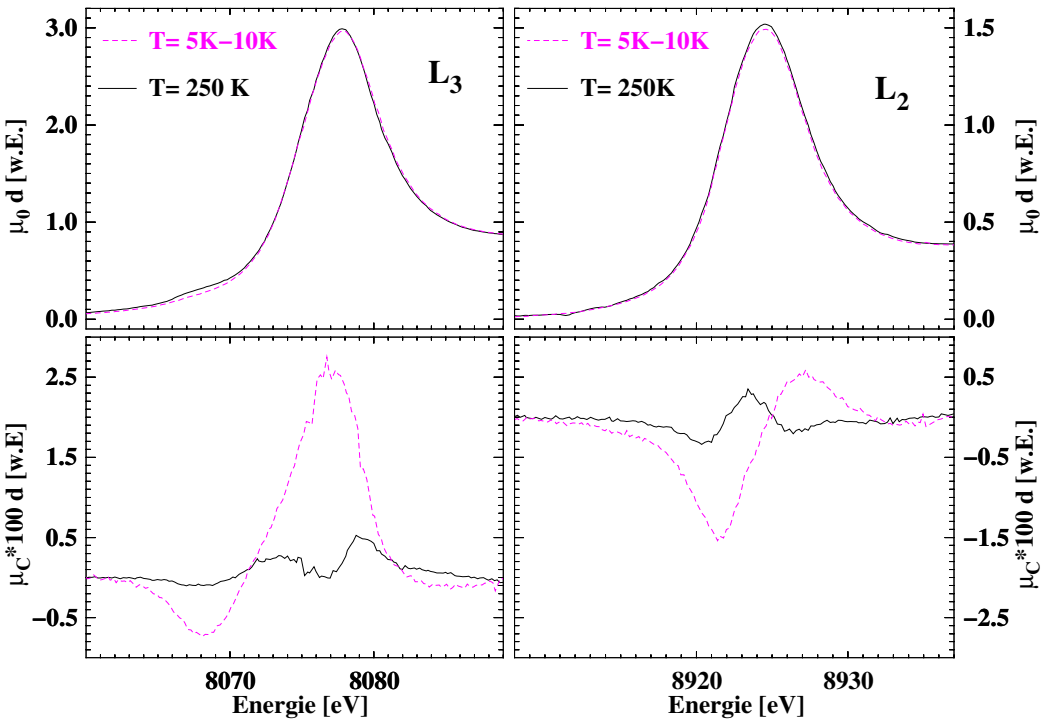


Abbildung 5.11: Vergleich der gemittelten (oben) und dichroischen (unten) Absorption an der Ho L_3/L_2 Absorption (links/rechts). Spektren bei 250 K (Linie) werden mit denen bei 5-10 K (Strich–Strich) verglichen. Um den Richtungswechsel der Magnetisierung zu berücksichtigen ist jeweils das dichroische Signal der $L_{3,2}$–Absorption im Hochtemperaturfall mit -1 gewichtet.

ist ausschließlich auf vollständige Photonen–Polarisation normiert. Um den Magnetisierungswechsel des Holmium–Untergitters zu kompensieren und damit den Vergleich zwischen den beiden Probentemperaturen zu erleichtern, ist das dichroische Spektrum, das bei Raumtemperatur gemessen worden ist, mit (-1) multipliziert worden. Der statistische Fehler pro Meßpunkt ist kleiner $2{\cdot}10^{-3}$ μ_0d. Der Vergleich der Einzelspektren untereinander zeigt ebenfalls Abweichungen kleiner $2{\cdot}10^{-3}$ μ_0d.

Die gemittelte Absorption zeigt für beide Probentemperaturen und Absorptionskanten die für Selten–Erd–Oxyd–Verbindungen typische starke weiße Linie. Sie ist nur geringfügig durch Kristallfeld– und Multiplett–Aufspaltungen verbreitert. Im Vorkantenbereich der L_3–Absorption ist eine Schulter zu erkennen, die in der Ein–Elektronenbeschreibung zu Übergängen der Form $2p^6 4f^{10} \rightarrow 2p^5 4f^{11}$ zu rechnen ist. Zwischen den Messungen bei den unterschiedlichen Temperaturen lassen sich geringfügige Unterschiede in der Amplitude der weißen Linie erkennen. Im Gegensatz zur gemittelten Absorption zeigt das dichroische Spektrum neben einer starken Variation der Amplitude des Effektes eine deutliche Veränderung der Form. Der Vorkantenbereich des dichroischen Spektrums ist weitestgehend durch die Übergänge der Form $2p^6 4f^{10} \rightarrow 2p^5 4f^{11}$, die im Folgenden mit Quadrupol–Übergänge bezeichnet werden, geprägt.

Wie resonante inelastische Röntgenstreuung (RIXS) an $Ho_2Fe_{14}B$ zeigt [BART 97], bilden die Übergänge des Vorkantenbereiches die typische Multiplett–Struktur, die für die Übergänge $2p^6 4f^{10} \rightarrow 2p^5 4f^{11}$ erwartet werden. Die unterschiedlichen Anregungs-

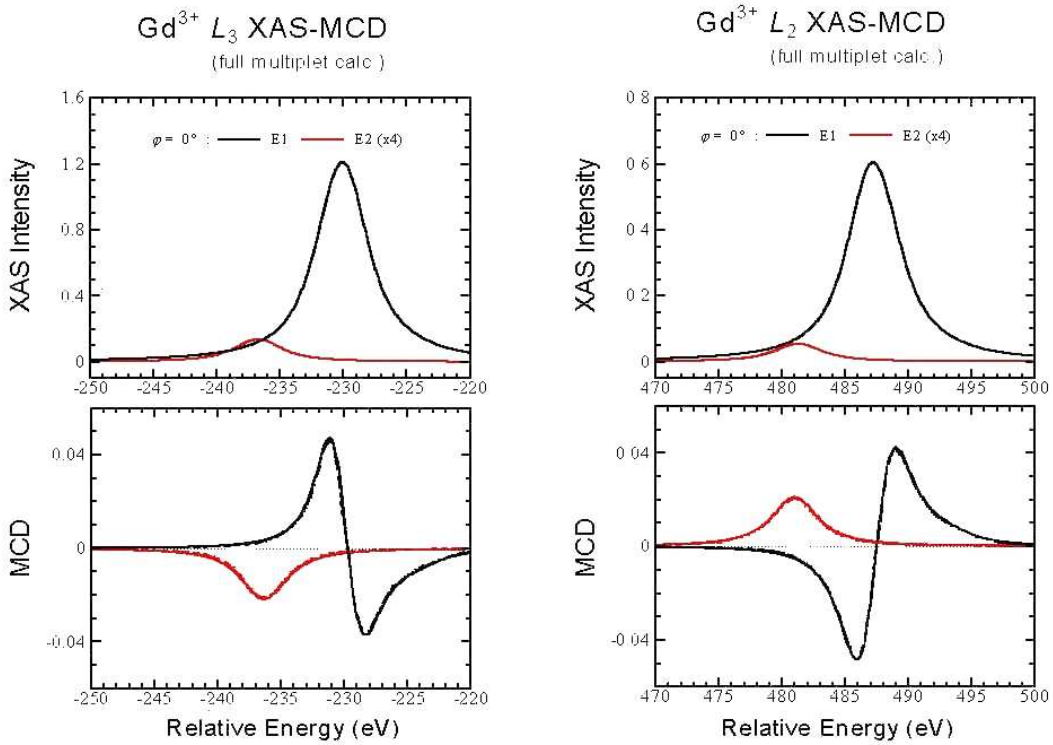


Abbildung 5.12: Atomare Multiplettrechnungen für Gd^{3+} ($^8S_{7/2}$–Anfangszustand), die die resonante $L_{2,3}$–Absorption (unbesetzte 5d–Orbitale) beschreiben. Neben der gemittelten (oben) ist die dichroische Absorption (unten) sowohl des Dipolanteils E1 (schwarz) als auch des Quadrupolanteils E2 (rot) dargestellt. Im Gegensatz zum Dipol–Anteil zeigt der Quadrupolanteil eine Sensitivität auf die 4f–Besetzung [FUK 00a].

zustände der $2p^5 4f^{11}$–Besetzung im Endzustand führen demnach in der Absorption zu einer etwa 7 eV breiten Struktur. Die Stärke des hierzu korrespondierenden dichroischen Effektes ist in der starken Polarisation des 4f–Niveaus begründet. Vergleicht man den dichroischen Effekt der beiden Messungen, so ist davon auszugehen, daß sich die Konfiguration zwischen den beiden Temperaturen nicht wesentlich ändert. Gegenüber der Anregungsenergie von .6 eV [MAR] für $^5I_8 \rightarrow {}^5H_7$ ist die Energie von 25 meV, die einem Temperaturunterschied von 250 K entspricht, vernachlässigbar. Dichroische Messungen an der Holmium $M_{4,5}$–Absorption bestätigen diese Annahme. Da die Form des dichroischen Spektrums im Bereich der Quadrupolübergänge näherungsweise von der Konfiguration des 4f–Niveaus abhängt, sich diese zwischen den beiden Temperaturen nicht ändert, kann sie als konstant angesehen werden. Da sich das radiale Matrixelement nicht mit der Temperatur ändert und somit der dichroische Effekt ein Maß für die Ausrichtung der magnetischen Momente ist, kann die Amplitude des Vorkantenbereiches als Maß für die Magnetisierung des Holmium–Untergitters verwendet werden. Gegenüber der Tieftemperaturmessung ist das Signal bei Raumtemperatur um einen Faktor -0.12 reduziert. Vergleicht man dies mit Literaturwerten [WOH 80], so entspricht dies der Reduktion des Gesamtmomentes pro Formeleinheit bei den entsprechenden Temperaturen.

Wie in der Literatur bekannt ist, kann ein entspechender Quadrupolbeitrag nicht an der L_2–Absorption nachgewiesen werden. Eine mögliche Erklärung wird in [VEE 97] gegeben, wonach die unterschiedliche Übergangsstärke der Übergänge für die L_3– und L_2–Absorption auf den unterschiedlichen Überlapp der radialen Wellenfunktionen zurückzuführen ist.

Während die Tieftemperaturmessung dem dichroischen Signal von Holmium–Metall stark ähnelt, ergibt sich für das Hochtemperaturspektrum eine deutlich strukturiertere Form. Zusätzlich ist die Amplitude des Effektes um 0.1 bis 0.2 reduziert. Beachtenswert ist die außergewöhnliche Form des dichroischen Effektes. Beschränkt man den Vergleich zwischen L_3– und L_2–Absorption auf den Bereich der weißen Linie, so tritt die Doppelstruktur an beiden Kanten mit umgekehrtem Vorzeichen auf. Zusätzlich ist das Amplitudenverhältnis der drei Extrema für beide Kanten unterschiedlich. Dies kann auf die Überlagerung des ersten Maximums mit dem dichroischen Effekt des Quadrupolbeitrages zurückgeführt werden und muß nicht zwangsläufig als Folge eines Bahndrehimpulsanteils gewertet werden. Da derzeit keine Multiplett–Rechnungen über den Quadrupolbeitrag vorliegen, kann eine entgültige Entscheidung nicht getroffen werden.

Atomare Multiplett–Rechnungen zeigen, daß das dichroische Signal an der L_3– und L_2–Absorption stark von der Austausch–Wechselwirkung der 4f– und 5d–artigen Zustände abhängt. In Abbildung 5.12 sind die Ergebnisse einer Multiplett–Rechnung am Beispiel des Gadoliniums ($^8S_{7/2}$–Anfangszustand) dargestellt [FUK 00a]. Die Rechnung geht von einem für alle resonanten Übergänge konstanten radialen Matrixelement aus. Die 5d–Zustände sind im Anfangszustand unbesetzt, im Endzustand wird der Bahndrehimpuls des 5d–Elektrons aufgrund des Kristallfeldes ausgelöscht. Der Gesamtdrehimpuls des 5d–Niveaus im Endzustand ist somit $J^{5d}=1/2$. Gegenüber der 4f–2p–Wechselwirkung ist die 4f–5d–Wechselwirkung dominierend, so daß der Endzustand entsprechend der Spinstellung des 5d–Elektrons sowohl an der L_3– wie auch an der L_2–Absorption zweifach aufspaltet ($J^{Ges}=J^{4f}\pm J^{5d}$ also $J^{Ges}=3,4$; siehe auch Seite 102). Das resultierende Spektrum ist in Abbildung 5.12 gezeigt. Wird die radiale Wellenfunktion der 5d–Zustände durch die 4f–5d–Austauschwechselwirkung beeinflußt, so ändert sich aufgrund des unterschiedlichen Überlappes der Wellenfunktion die Übergangswahrscheinlichkeit für Spin–up und Spin–down Elektronen. Es dominiert einer der beiden Übergänge und ein Spektrum, wie es im Tieftemperatur–Fall zu beobachten ist, wird erwartet (siehe Seite 103).

Vorausgesetzt der Bahndrehimpuls des 5d–Zustandes ist ausgelöscht, lassen sich die Ergebnisse auf das $Ho_3Fe_5O_{12}$ übertragen. In diesem Fall spaltet der ionische Endzustand in $J^{Ges}=J^{4f}\pm J^{5d}=15/2,17/2$ auf. Unter der Annahme, daß die radialen Wellenfunktionen nicht durch die 4f–5d–Austausch–Wechselwirkung beeinflußt werden, erwartet man folglich eine dispersive Struktur des dichroischen Effektes. Der beobachtete dichroische Effekt (Tieftemperatur) in Abbildung 5.11 zeigt jedoch mindestens eine dreifache Aufspaltung. Die Berücksichtigung der 2p–J^{Ges} Kopplung ergibt für die L_3– und L_2–Absorption aufgrund des unterschiedlichen Rumpf–Loch–Zustandes unterschiedliche Aufspaltungen ($J^{L_3}_{total}$ = 6, 7, 8, 9, 10 und $J^{L_2}_{total}$ = 7, 8, 9) und kann somit die dreifache Aufspaltung nicht erklären.

Eine Erklärung der Temperaturabhängigkeit des dichroischen Effektes im Bild der atomaren Multiplett–Theorie ist somit nicht möglich. Die gegenüber der Tieftemperaturmessung deutlich reduzierte Amplitude des dichroischen Effektes läßt darauf schließen, daß die Temperatur einen Einfluß auf das radiale Matrixelement und damit auf die radiale Wellenfunktion der 5d–artigen Zustände hat. Dies ist nur zu erklären, wenn die 4f–5d–Austausch–Wechselwirkung temperaturabhängig ist. Inwieweit das dichroische Spektrum des Holmiums im Hochtemperaturfall durch die interatomare Hybridisierung der 5d–artigen Zustände mit den Zuständen des Sauerstoffs und Eisens bestimmt wird, kann nicht ohne Kenntnis der Hybridisierung überprüft werden.

5.5 Zusammenfassung

Ausgehend von der Frage, inwieweit die Absorptionsspektroskopie Kopplungsmodelle des Magnetismus bestätigen kann, sind exemplarisch an $Eu_3Fe_5O_{12}$ beziehungsweise $Ho_3Fe_5O_{12}$ die Eisen $L_{2,3}$–, die Europium $M_{4,5}$–, die Eisen und Sauerstoff K– und die Holmium $L_{2,3}$–Absorption gemessen worden. Um den Einfluß der Kopplung auf das beobachtete Spektrum zu untersuchen, sind zusätzlich temperaturabhängige Messungen im Fall der Eisen K– und der Holmium $L_{2,3}$–Absorption durchgeführt worden. Die Diskussion der unterschiedlichen Absorptionen erfolgt anhand eines einheitlichen Clustermodells, in dem sowohl die lokalisierten Zustände wie auch der Ladungstransfer beschrieben werden kann. Die Ergebnisse dieser Betrachtungen sind:

- *Die Eisen $L_{2,3}$–Absorption*; sowohl die gemittelte wie die dichroische Absorption wird näherungsweise durch die Überlagerung zweier Spektren beschrieben, die jeweils der Multiplettstruktur von Eisen–Ionen in tetraedrischer und oktaedrischer Sauerstoff–Umgebung entsprechen. Das Mischungsverhältnis für die gemittelte Absorption entspricht, wie erwartet, drei Anteilen des Tetraeder–Multipletts und zwei Teilen des Oktaeder–Multipletts. Das dichroische Spektrum wird durch die gleichen Anteile reproduziert, wobei aufgrund der antiferromagnetischen Orientierung der beiden Untergitter das Oktaeder– vom Tetraeder–Signal subtrahiert werden muß. Die identische Magnetisierung, die sich im gleichen Mischungsverhältnis zwischen gemittelter und dichroischer Absorption ausdrückt, reflektiert die starke antiferromagnetische Kopplung der beiden Untergitter. Eine deutlich bessere Beschreibung der experimentellen Daten erhält man, wenn Ladungstransfer zwischen Eisen und den benachbarten Sauerstoff–Ionen zugelassen wird. Die Überlagerung der beiden Untergitter führt zu einer Vielzahl von Parametern, die gleichzeitig optimiert werden müssen, so daß eine quantitative Analyse nicht möglich ist. Die Bedeutung des Ladungstransfers für die dichroische Absorption zeigt jedoch, daß die Annahme stark lokalisierter Momente eine grobe Vereinfachung darstellt. Im Hinblick auf die magnetische Kopplung ist der Ladungstransfer eine notwendige Bedingung, um das Modell des Superaustausches anwenden zu können.

- *Die Eisen K–Absorption*; gegenüber der Eisen $L_{2,3}$–Absorption zeichnet sich die Eisen K–Absorption durch eine starke Gliederung in drei unterschiedliche Übergangsfamilien aus. Während für die gemittelte Absorption keine temperaturabhängigen Effekte festgestellt werden können, ändert sich die dichroische Absorption der weißen Linie stark. Form und Amplitude der Vorkantenabsorption bleibt konstant, so daß sich die Form des dichroischen Spektrums mit der Temperatur verändert. Ein theoretisches Modell, in dem ausschließlich die Absorption im Tetraeder–Cluster berücksichtigt wird, beschreibt die Form der Vorkantenstruktur gut. Dementsprechend handelt es sich um Übergänge nach d–artigen Zuständen des Eisen–Ions in tetraedrischer Sauerstoff–Umgebung. Entsprechend der Symmetrie des Zustandes sind diese in der Dipolnäherung in tetraedrischer, nicht aber in oktaedrischer Umgebung erlaubt. Die Spin–Bahn–Aufspaltung des Endzustandes resultiert in der dispersiven Struktur der dichroischen Absorption. Die Asymmetrie des beobachteten Effektes wird auf Beimischungen des Anfangszustandes zurückgeführt, bei denen ein Ladungstransfer von den benachbarten Sauerstoff–Ionen stattgefunden hat. Für den quantitativen Vergleich zwischen dem experimentell ermittelten und berechneten Spektrum ergibt sich der Widerspruch, daß für Übergänge der Vorkantenabsorption die gemessene Verbreiterung kleiner 0.3 eV sein muß, obwohl

die apparative Verbreiterung 0.6 eV beträgt. Im Gegensatz zu den Multiplett–Rechnungen ergibt die Anpassung einer Modellfunktion an die gemessene dichroische Absorption, eine Lochlebensdauerverbreiterung von 1.4 eV. Dieser Wert ist mit Literaturwerten konsistent. Eine zusätzliche Bestätigung des Ladungstransfers zwischen Sauerstoff– und Eisen–Ionen kann in den Modellrechnungen mit der Aufspaltung der weißen Linie gefunden werden. Ihr dichroischer Effekt im Fall der Tieftemperaturmessung wird näherungsweise durch das theoretische Modell beschrieben, wenn angenommen wird, daß die atomaren 4p–Zustände im Festkörper nicht zusätzlich aufspalten. Eine starke Aufspaltung, wie sie erwartet wird, führt zu einer starken Reduktion des dichroischen Effektes. Da sich die gemittelte Absorption der Tieftemperaturmessung nicht von der Hochtemperaturmessung unterscheidet, kann eine temperaturabhängige Aufspaltung der 4p–artigen Zustände nicht die unterschiedliche dichroische Absorption erklären. Zu erklären ist der Temperatureffekt, wenn eine Änderung der 4p–3d Austausch–Wechselwirkung angenommen wird.

- *Die Sauerstoff K–Absorption*; wie die Eisen K–Absorption zeigt die Sauerstoff K–Absorption eine Aufteilung in Vorkantenabsorption und weiße Linie. Die Vorkantenabsorption ist auf interatomar hybridisierte Zustände zurückzuführen, bei denen vom 2p–Niveau des Sauerstoffes ein Elektron an das benachbarte Ion abgegeben wird. In der Erweiterung des Modells, das für die Interpretation der Eisen K–Absorption verwendet worden ist, kann die Struktur und Form des dichroischen Effektes erklärt werden. Dementsprechend ist er auf Zustände zurückzuführen, die durch interatomare Hybridisierung mit d–artigen Zuständen des Eisens entstehen. Ihre Kristallsymmetrie entspricht den Drehimpulsquantenzahlen ξ und η. Die Spin–Bahn–Aufspaltung, die die dichroische Absorption zur Folge hat, ist durch den Spin–Bahn–Parameter ζ_d bestimmt. Dies erklärt die starke Ähnlichkeit in Form und Amplitude zwischen dem dichroischen Effekt der Vorkantenabsorption an der Sauerstoff und Eisen K–Absorption. Im Hinblick auf das Kopplungsverhalten ist damit nachgewiesen, daß das Sauerstoff–Ion mit dem Eisen–Ion einen inter-atomar hybridisierten Zustand besitzt, der mit einem magnetischen Moment verbunden ist. In der einfachen ionischen Näherung kann das Sauerstoff–Ion ein Elektron kurzzeitig an das Eisen–Ion abgeben. Es entsteht somit am Sauerstoff–Ion ein magnetisches Moment. Zusätzlich zur Vorkantenabsorption tritt ein dichroischer Effekt in der niederenergetischen Flanke der weißen Linie auf. Wie vergleichbare Messungen in $Ho_3Fe_5O_{12}$ [GOE 00] zeigen, ist dieser Teil wie im Fall der Eisen K–Absorption stark temperaturabhängig. Er zeigt die Kopplung des Leitungsbandes an die lokalisierten magnetischen Momente.

- *Die Europium $M_{4,5}$–Absorption*; das beobachte Spektrum der Europium $M_{4,5}$–Absorption entspricht weitestgehend einem Spektrum, das von einem $^7F_0$–Anfangszustand erwartet wird. Dieser entspricht dem Hundschen Grundzustand eines Eu^{3+}–Ions. Geringfügige Abweichungen des gemittelten Spektrums und ein magnetisches Moment von $0.4\,\mu_B$ pro Europium–Ion, welches durch die Anwendung der Summenregel nach Cara ermittelt wird, weisen auf zusätzliche Beimischungen am Anfangszustand. Ein Elektronentransfer von benachbarten Ionen kann ausgeschlossen werden, da die Abweichungen sowohl im dichroischen wie im gemittelten Spektrum nicht der $^8S_{7/2}$ Multiplett–Struktur entsprechen. Alle weiteren Multipletts, die durch Elektronentransfer möglich sind, sind energetisch wesentlich

ungünstiger. Ursachen der Abweichungen können entweder die Anregung weiterer Multipletts mit der $4f^6$–Besetzung, oder aber das teilweise *Quenchen* des Bahndrehimpulses im Kristallfeld sein. Es läßt sich folglich im Gegensatz zu den Eisen–Ionen kein Ladungstransfer von den Nachbar–Ionen in die 4f–artigen Zustände nachweisen.

- *Die Holmium $L_{2,3}$–Absorption*; die Holmium $L_{2,3}$–Absorption ist durch eine scharfe, für Selten–Erd–Oxyd–Verbindungen typische, weiße Linie geprägt. In der dichroischen Absorption läßt sich zwischen dem Dipolanteil und dem Quadrupolanteil im Vorkantenbereich unterscheiden. Die gemittelte Holmium $L_{2,3}$–Absorption zeigt im Gegensatz zum dichroischen Spektrum keine Temperaturabhängigkeit. Für tiefe Temperaturen ähnelt der dichroische Effekt dem des Holmium–Metalls. Für die Raumtemperaturmessung ändert sich Form und Amplitude des Effektes vollständig. Da sich die Form des Quadrupolbeitrages nicht ändert, kann durch Amplitudenvergleich mit dem Tieftemperaturspektrum eine Bestimmung der Holmium Untergitter–Magnetisierung vorgenommen werden. Das ermittelte Magnetisierungsverhältnis zwischen den beiden Temperaturen entspricht 8.3/(-1), was dem Literaturwert für das Gesamtmoment pro Formeleinheit für die beiden Temperaturen entspricht. Die signifikante Änderung der dichroischen Absorption im Fall hoher Temperaturen kann im einfachen atomaren Modell nicht erklärt werden. Es kann jedoch aus der Änderung der Form und der starken Reduktion des dichroischen Effektes geschlossen werden, daß die intraatomare 5d–4f–Austausch–Wechselwirkung temperaturabhängig ist.

Faßt man die Einzelergebnisse zu einem einheitlichen Bild zusammen, so erkennt man, daß das magnetische Verhalten wesentlich durch die lokalisierten Momente des Eisens geprägt ist. Der Zustand des Eisens setzt sich zum dominierenden Teil aus dem $^6S_0$–Multiplett und Zuständen zusammen, bei denen ein Elektron von einem benachbarten Ion zum Eisen transferiert worden ist. Die energetische Lage der entsprechenden Übergänge an der Eisen K–Absorption zeigt, daß in dem mit dem Sauerstoff–Ion interatomar hybridisierten Zustand ein Ladungstransfer stattgefunden haben muß, da sonst die Rumpfloch–Coulomb–Wechselwirkung durch Abschirmungseffekte reduziert wäre. Dieser Ladungstransfer führt am Eisen–Ion zu einem endlichen magnetischen Bahnmoment und am Ort des Sauerstoff–Ions zu einem magnetischen Moment, welches durch die Sauerstoff K–Absorption nachgewiesen worden ist. Alle notwendigen Bedingungen, die das Modell des Superaustausches voraussetzt, sind somit erfüllt. Neben dem qualitativen Nachweis der Kopplung der Eisen–Untergitter ist die Magnetisierung des Tetraeder–Untergitters mit Hilfe der Vorkanten–Absorption quantitativ in Bezug auf die vollständige Magnetisierung angegeben worden. Zusätzlich konnte durch Anwendung der Multiplett–Theorie aus der Analyse der Eisen $L_{2,3}$–Absorption sowohl die Oktaeder– wie Tetraeder–Magnetisierung relativ zueinander bestimmt werden.

Im Gegensatz zur Kopplung der Eisen–Untergitter kann kein Ladungstransfer vom Sauerstoff–Ion zu den 4f–artigen Zuständen des Europiums nachgewiesen werden. Die starke Temperaturabhängigkeit des dichroischen Effektes an der Holmium $L_{2,3}$–Absorption weist jedoch auf eine Änderung der intraatomaren Kopplung. Zusätzlich zeigen die dichroischen Effekte der weißen Linie an der Eisen und Sauerstoff [GOE 00] K–Absorption eine starke Temperaturabhängigkeit, was ein weiteres Indiz für eine Änderung des Kopplungsverhaltens, das über das Leitungsband vermittelt wird, darstellt.

Als Anwendung der gewonnen Ergebnisse ist in Abbildung 5.13 eine Magnetisierungskurve des Eisen–Tetraeder und des Holmium–Dodekaeder Untergitters gezeigt. Hierfür

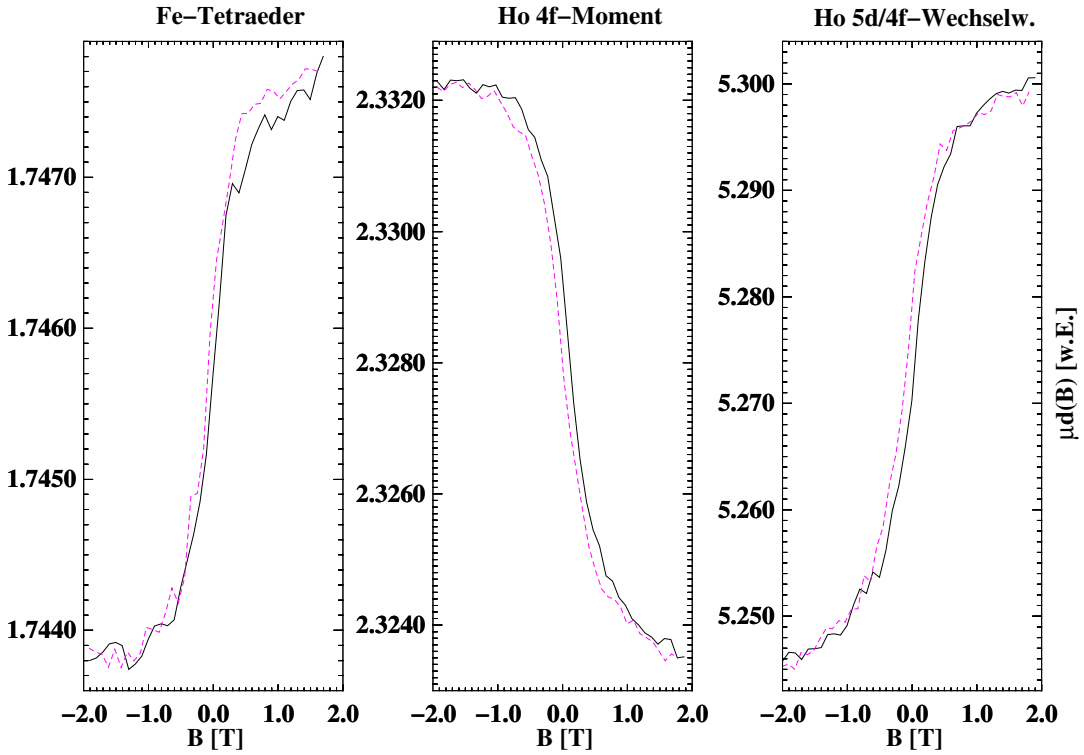


Abbildung 5.13: Darstellung der Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten vom angelegten äußeren Magnetfeld (-2 T → 2 T Linie/2 T → -2 T Strich–Strich) ; *Linke Seite:* Dargestellt ist die Magnetisierungskurve des Tetraeder–Untergitters. Die Photonenenergie wurde so gewählt, daß der maximale dichroische Effekt der Vorkantenabsorption gemessen wird (7112.2 eV). *Mitte:* Magnetisierungskurve des Holmium–Untergitters; die Photonenenergie entspricht dem Quadrupolübergang (8085.4 eV). *Rechte Seite:* Magnetisierungskurve des Holmium–Untergitters; die Photonenenergie entspricht dem Maximum der weißen Linie.

wird bei fester Photonenenergie der Absorptionskoeffizient in Abhängigkeit vom äußeren magnetischen Feld gemessen. Die Photonenenergie ist so festgelegt, daß die Änderung des Absorptionskoeffizienten dem dichroischen Effekt eines bestimmten Überganges entspricht. Im Fall des Eisens wird der dichroische Effekt der Vorkantenabsorption verwendet, was, wie die Diskussion gezeigt hat, die Magnetisierung des Tetraeder–Untergitters wiedergibt. Im Fall des Holmiums wird sowohl der Quadrupolbeitrag wie auch der Dipolbeitrag verwendet. Während der Quadrupolbeitrag proportional zur Orientierung des 4f–Momentes ist, zeigt der Dipolbeitrag neben der Orientierung des lokalisierten Momentes die Austausch–Wechselwirkung der 5d–artigen Zustände mit den lokalisierten Momenten der Umgebung. Wie die Diskussion zeigt, ist der Informationsgehalt der unterschiedlichen Absorptionskanten durch die lokale Symmetrie des Absorberatoms bestimmt. Für eine zukünftige Verwendung eines Magnetometers dieser Art sind hochauflösende spektroskopische Daten unerläßlich, da nur so festgestellt werden kann, ob die Veränderung der experimentellen Parameter wie Temperatur, Dotierung oder Druck oder aber Grenzflächen Einfluß auf die Multiplett–Struktur des Überganges haben. Eine quantitative Analyse ist in solchen Fällen nur unter Verwendung der entsprechenden theoretischen Beschreibungen möglich.

Kapitel 6

Einfluß der Hybridisierung auf das magnetische Verhalten lokalisierter Systeme: Die Europium–Chalkogenide

Während im Kapitel 5 die Frage im Zentrum steht, inwieweit die Art der magnetischen Kopplung mit Hilfe der dichroischen Absorption untersucht werden kann, ist die Änderung des Kopplungsverhaltens unter Beeinflussung der Bindungsparameter Gegenstand des vorliegenden Abschnittes. Die Europium–Chalkogenide eignen sich als Probensystem besonders gut, da durch Variation des Chalkogenids sowohl der Gitterabstand als auch die Elektronegativität des Bindungspartners geändert wird. Der Einfluß des Kristallfeldes wie auch die Stärke der Hybridisierung kann untersucht und mit dem makroskopischen magnetischen Verhalten korreliert werden. Da aus der Europium–Chalkogenid–Reihe nur EuO und EuS eine ferromagnetische Kopplung aufweisen, wird sich die Diskussion auf diese beiden Probensysteme beschränken.

Von allgemeinem Interesse sind die Europium–Chalkogenide, da ihr magnetisches Verhalten durch die lokalisierten Europium 4f–artigen Momente und ihre indirekte Kopplung bestimmt wird. Die unterschiedlichen Beiträge zur indirekten Kopplung der magnetischen Momente sind stark von der inter– und intraatomaren Hybridisierung abhängig. Durch Änderungen von Parametern wie Druck, induzierter Spannung in Viellagenschichten oder Dotierungen kann ein gewünschtes magnetisches Verhalten herbeigeführt werden [BER 81, BAU 98, GON 98]. In Kombination mit ihrer halbleitenden Leitfähigkeit ergeben sich eine Vielzahl potentieller technischer Anwendungen.

6.1 Einführung in das magnetische und elektronische Verhalten der Chalkogenide

Bei den Europium–Chalkogeniden handelt es sich um halbleitende Systeme mit stark lokalisierten 4f–artigen magnetischen Momenten, die im Fall von EuO und EuS ferromagnetisch, im Fall von EuSe und EuTe antiferromagnetisch ordnen. Das Kopplungsverhalten wird häufig durch das Heisenbergmodell beschrieben (siehe Kapitel 2.2.1 und 2.2.2). Vorraussetzung hierfür ist der geringe Überlapp der 4f–artigen Wellenfunktionen mit benachbarten Europium–Ionen, was eine Lokalisierung der magnetischen Momente und eine Beschränkung der indirekten Austausch–Wechselwirkung auf wenige Nachbarn zur

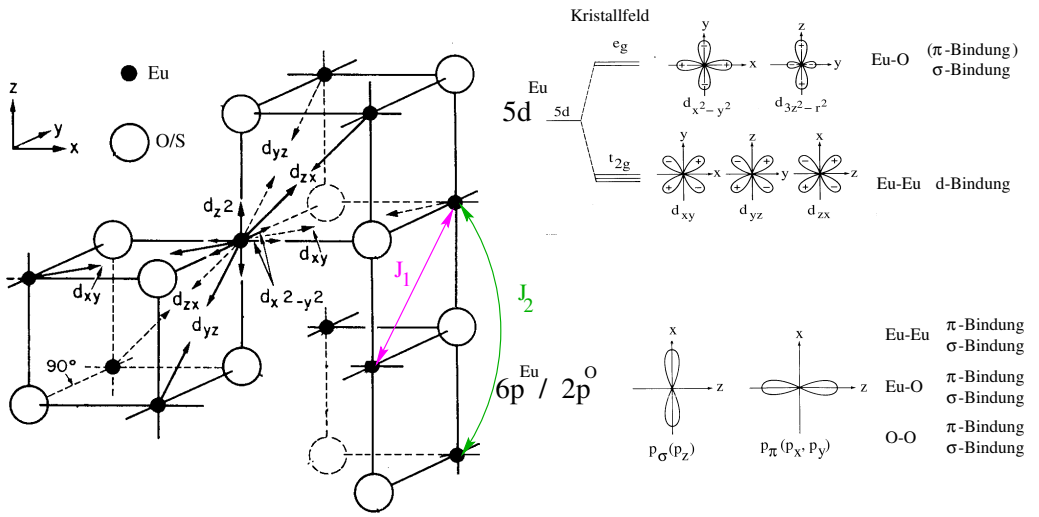


Abbildung 6.1: Zusammenhang zwischen chemischer Bindung und Kristallstruktur; die unbesetzten 5d–artigen Zustände spalten im Kristallfeld in t_{2g}– und e_g–Zustände auf. Die entsprechende Darstellung der Zustände in Kugelflächenfunktionen findet sich im Anhang A.1 auf Seite I. Aufgrund der Symmetrieauswahlregel können nur bestimmte Anteile der Orbitale untereinander hybridisieren, wodurch die unterschiedlichen Symmetrien verschieden stark zur Kopplung beitragen. Die verschiedenen Bindungen sind am Beispiel eines Kristallausschnittes aufgezeigt (näheres siehe Text).

Folge hat (vergleiche Seite 10). Die niedrige Curie–Temperatur von 69 K für EuO und 16.9 K für EuS [Land] deutet auf die relativ schwache indirekte Kopplung der ionischen Momente untereinander.

Der Kristallaufbau kann näherungsweise in einem ionischen Modell durch zweiwertige Europium– und Sauerstoff–Ionen beschrieben werden, die in einer NaCl–Struktur angeordnet sind (siehe Abbildung 6.1). Da die 4f–artigen besetzten Zustände durch die Valenzelektronen vom Kristallfeld abgeschirmt werden und die 5d–artigen Zustände unbesetzt sind, kann der ionische Grundzustand nach den Hundschen Regeln konstruiert werden. Die sieben 4f–Elektronen werden folglich mit parallelem Spin angeordnet, so daß ein $^8S_{7/2}$–Term vorliegt. Das Sättigungs–Spin–Moment beträgt $7\,\mu_B$ und das Sättigungs–Bahn–Moment $0\,\mu_B$. Für den Sauerstoff ergibt sich ein $^1S_0$ Term. Die magnetische Kopplung kann durch inter– oder intraatomare Wechselwirkung erfolgen und hängt vom Gitterabstand und der Elektronegativität des Bindungspartners ab. Die Valenz– und Leitungsbandzustände werden weitestgehend durch das oktaedrische Kristallfeld bestimmt. In Abbildung 6.1 ist die Kristallstruktur und die zu erwartende Aufspaltung der 5d– und 6p–artigen Europium–Zustände gezeigt. Für ein Europium–Ion liegt der nächste Europium–Nachbar in der 111–Ebene (oder äquivalente Ebene), der übernächste Nachbar in der 100–Ebene (oder äquivalente Ebene). Innerhalb der 111–Ebenen sind ausschließlich entweder Europium– oder Chalkogenid–Ionen zu erkennen. In Hinblick auf die interatomare Hybridisierung erkennt man, daß innerhalb einer 111–Ebene Europium–Orbitale der Symmetrie d_{yz} und d_{zx} beitragen, wohingegen innerhalb der 100–Ebene Europium–Orbitale der Symmetrie d_{xy}, $d_{x^2-y^2}$ und $d_{3z^2-r^2}$ liegen. Benützt man die Kristallfeld–Notation aus Anhang A.1 auf Seite I, so entspricht dies in der 111–Ebene den Φ_ξ– und Φ_η–Symmetrien und in den 100–Ebenen den Φ_ζ–, Φ_u– und

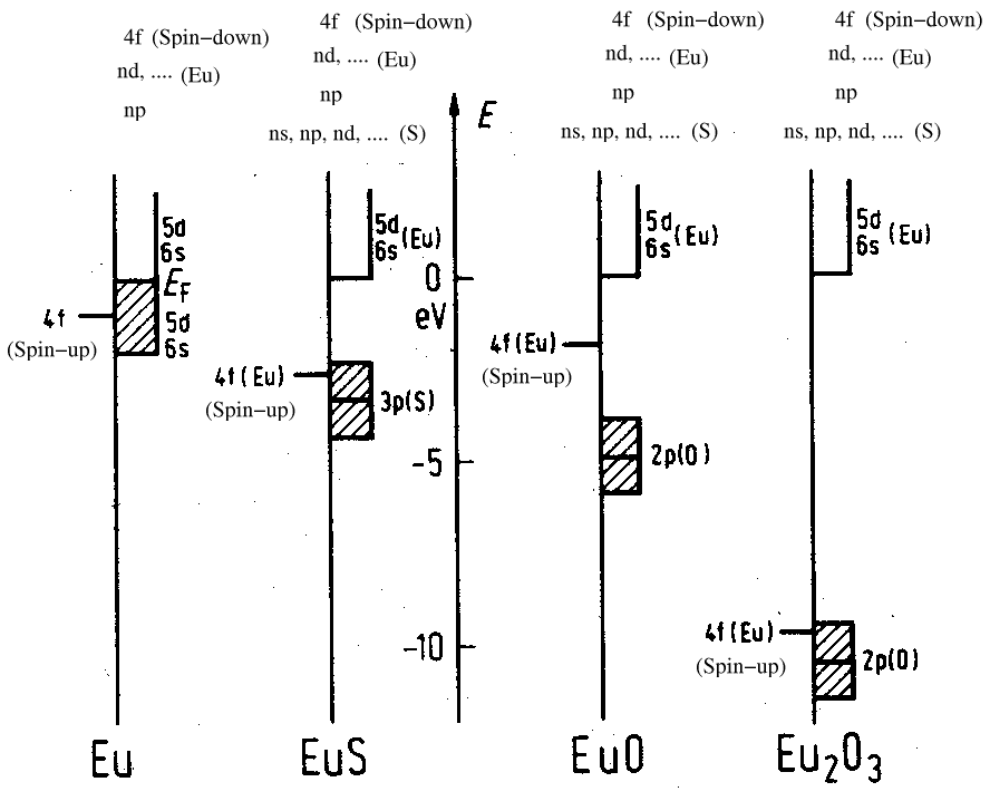


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der Zustandsdichte von EuS und EuO im Vergleich mit dem isolierenden System Eu_2O_3 und mit dem Metall Eu. Deutlich zu erkennen ist die unterschiedliche energetische Lage der 4f–artigen Zustände im Verhältnis zum Leitungsband [Land].

Φ_v–Symmetrien. Der Beitrag der Sauerstoff–Orbitale zu den jeweilgen Hybridisierungen wird in Kapitel 6.4.2 und im Anhang A.1 auf Seite I besprochen [GOO 63, INUI]. Eine schematische Darstellung der sich hieraus ergebenden Zustandsdichte von EuO und EuS im Vergleich zu Europium–Metall und Eu_2O_3 ist in Abbildung 6.2 gezeigt [Land]. Der Energie–Nullpunkt ist für alle vier Systeme so festgelegt, daß er mit der Unterkante des Leitungsbandes zusammenfällt. Die 4f–artigen Zustände sind schematisch als unverbreiterte ionische Zustandsdichte der bandartigen Zustandsdichte der übrigen Symmetrieen gegenübergestellt. Auffällig ist die stark unterschiedliche energetische Lage der besetzten 4f–artigen Zustände in bezug auf das Valenzband. Eine Sonderstellung nimmt das EuO ein, da die energetische Lage der besetzten 4f–artigen Zustände nicht mit der des Valenzbandes zusammenfällt. Im Fall des EuO, des EuS und des Eu_2O_3 ist das Leitungsband unbesetzt. Voraussetzung ist jedoch, daß die Verbindungen in perfekten Kristallen vorliegen. Für EuO und EuS führen Fehlbesetzungen, wie nichtstöchiometrisches Wachstum, zu einer Dotierung, die bei endlichen Temperaturen eine geringfügige Leitfähigkeit zur Folge hat.

Das magnetische Kopplungsverhalten wird durch die indirekte Wechselwirkung zwischen den benachbarten Europium–Ionen und den übernächsten Europiumnachbarn be-

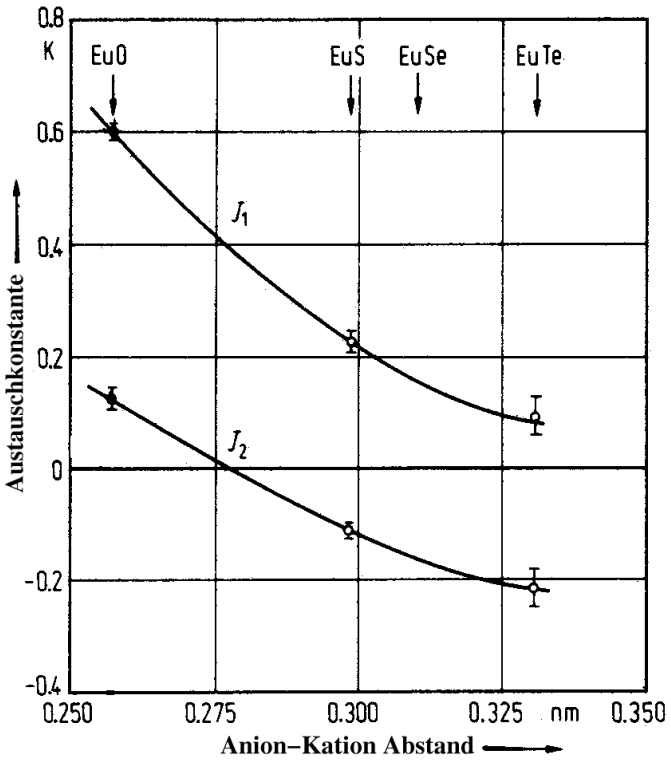


Abbildung 6.3: Abhängigkeit der Austauschkonstanten vom Bindungsabstand. Die Austauschkonstanten sind gemäß des Heisenbergmodells auf Seite 9 definiert. Das Modell beschränkt sich auf die nächste und übernächste Nachbarwechselwirkung [Land].

stimmt. Aufgrund der verschwindenden beziehungsweise sehr geringen freien Ladungsträgerkonzentration liefert die RKKY–Wechselwirkung keine Beiträge (siehe Seite 9). Erfolgt die Beschreibung der Kopplung im Heisenbergmodell, so wird die nächste Nachbarwechselwirkung, also die Eu–Eu–Wechselwirkung durch die Austauschkonstante J_1 und die zum übernächsten Nachbarn, also die Eu–O–Eu–Wechselwirkung durch J_2 beschrieben (vergleiche Seite 10). Wie Abbildung 6.3 zeigt, ist J_1 für alle Verbindungen positiv, wohingegen J_2, abgesehen von EuO, stets zu einer negativen Kopplung führt. Überwiegt wie im Fall von EuSe und EuTe J_2, so bildet sich eine antiferromagnetische Ordnung aus, bei der die Europium-Ionen einer 111–Ebene parallel, jedoch die verschiedener Ebenen untereinander antiparallel orientiert sind [NOL 87, BOR 87]. Dieser Ordnungstyp wird mit AFII bezeichnet. Unter besonderen experimentellen Bedingungen, wie Anlegung eines äußeren Druckes, insbesonders für uniaxialen Druck, kann jedoch auch eine ferrimagnetische Phase beobachtet werden [BAU 98].

Aufgrund der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse zwischen den 111– und den 100–Ebenen tragen zu den Kopplungskonstanten J_1 und J_2 verschiedene Orbitale bei. Da J_1 die Kopplung innerhalb der 111–Ebene beschreibt, tragen zur Kopplung Wellenfunktionen der Kristallsymmetrie Φ_ξ und Φ_η (vergleiche Anhang Seite I) bei. Im Fall von J_2 handelt es sich um die Symmetrien Φ_ζ, Φ_u und Φ_v. Nach Kapitel 2.2.2 ist mit dem Superaustausch ein Ladungstransfer vom Sauerstoff– zum Europium–Ion verbunden. Inwieweit dieser die Term–Besetzung des Europiums bestimmt, wird in den nachfolgenden Abschnitten behandelt.

6.2 Charakterisierung der lokalisierten Momente mit Hilfe der Europium $M_{4,5}$–Absorption

Die Selten–Erd $M_{4,5}$–Absorption zeigt aufgrund der geringen Beeinflussung der 4f–Wellenfunktionen durch die benachbarten Atome eine für den Anfangszustand typische Multiplett–Struktur. Dies erlaubt eine Charakterisierung der lokalisierten magnetischen Momente. Für die Analyse ergibt sich die Frage, welche zusätzlichen ionischen Zustände außer dem ^{8}S–Term zum Anfangszustand beitragen. Die Untersuchungen müssen auf EuO beschränkt bleiben, da zum Zeitpunkt der Messung keine Möglichkeit bestanden hat, die EuS Probe unter die Curie–Temperatur von 16.9 K zu kühlen.

Die im Folgenden diskutierten Daten sind an einem EuO Einkristall unter UHV–Bedingungen an der Beamline ID12B/ESRF gemessen worden. Um eine reine EuO–Oberfläche zu erhalten, ist der Einkristall unter Hochvakuum bei 80° C etwa 6 Stunden ausgeheizt, dann im Vakuum gespalten worden. Die Messungen sind etwa eine Stunde nach der Spaltung begonnen worden. Die Größe des Kristalls nach der Spaltung beträgt 1x2x0.5 mm^3, wobei die Form in guter Näherung durch einen Quader beschrieben wird. Nach Erfahrungswerten entspricht die Spaltfläche einer (100)–Fläche. Die angelegte magnetische Induktion von 0.6 T bei einer Probentemperatur von (20±4) K führt zu einer 80 %igen Orientierung in Feldrichtung [Land]. Die Messungen sind jeweils bei angelegtem äußeren Magnetfeld unter Verwendung einer Absaugspannung in Proben–Total–Yield–Strom–Technik durchgeführt worden. Probennormale und das äußere Magnetfeld sind parallel orientiert. Die gemittelte Absorption ist untergrundbereinigt und die dichroische Absorption ist auf vollständige Photonenpolarisation normiert. Der Vergleich unterschiedlicher Spektren zeigt, daß der maximale systematische Fehler pro Punkt bei 0.3 % vom gemessenen Absorptionskoeffizienten liegt. Der statistische Fehler ist demgegenüber verachlässigbar.

In Abbildung 6.4 ist die gemittelte und dichroische $M_{4,5}$–Absorption von EuO mit der berechneten Multiplett–Struktur der Absorption an freien Gd^{3+} –Ionen [GOE 89] verglichen. Da der Hundsche Grundzustand von Eu^{2+} und Gd^{3+} durch einen $^8S_{7/2}$–Term beschrieben wird, sollte eine weitgehende Übereinstimmung der Multiplettstruktur zu beobachten sein. Im Fall von Europium– und Gadolinium–Metall ist dies durch [THO 85] nachgewiesen worden. Die Kantenenergie der M_5– und M_4–Absorption ist jeweils getrennt angepaßt worden. Grundlage des theoretischen Modells ist das in [COW 81, CON 35] und [THO 85] beschriebene Verfahren. Im Hinblick auf die Interpretation ist zu bemerken, daß der Grundzustand aus einer Mittelung unterschiedlicher Multiplett–Terme gebildet, Ladungstransfer jedoch ausgeschlossen wird.

In Abbildung 6.4.a) ist der berechnete resonante Anteil in Abhängigkeit von der Polarisation des Photons gezeigt. Die vier gezeigten Kurven entsprechen den jeweiligen Photonen–Polarisationen (Linie ≡ unpolarisiert; Strich–Punkt ≡ rechtszirkular polarisiert; Strich–Strich ≡ linear polarisiert und Punkt–Punkt ≡ linkszirkular polarisiert). Im Bildteil b) wird der gemessenen gemittelten Absorption (Linie) die Absorption von rechts– (Strich–Strich) und links–polarisierter Strahlung (Punkt–Punkt) gegenübergestellt. In Abbildung 6.4.c) ist die gemessene dichroische Absorption (Linie) der aus a) berechneten dichroischen Absorption gegenübergestellt.

Wie die Abbildungen 6.4.b) und c) zeigen, kann die wesentliche Struktur der gemittelten wie der dichroischen Absorption durch das Gadolinium–Spektrum beschrieben werden. Abweichungen finden sich an der hochenergetischen Flanke von beiden Spektren in der gemittelten, wie in der dichroischen Absorption. Zusätzliche Diskrepanzen

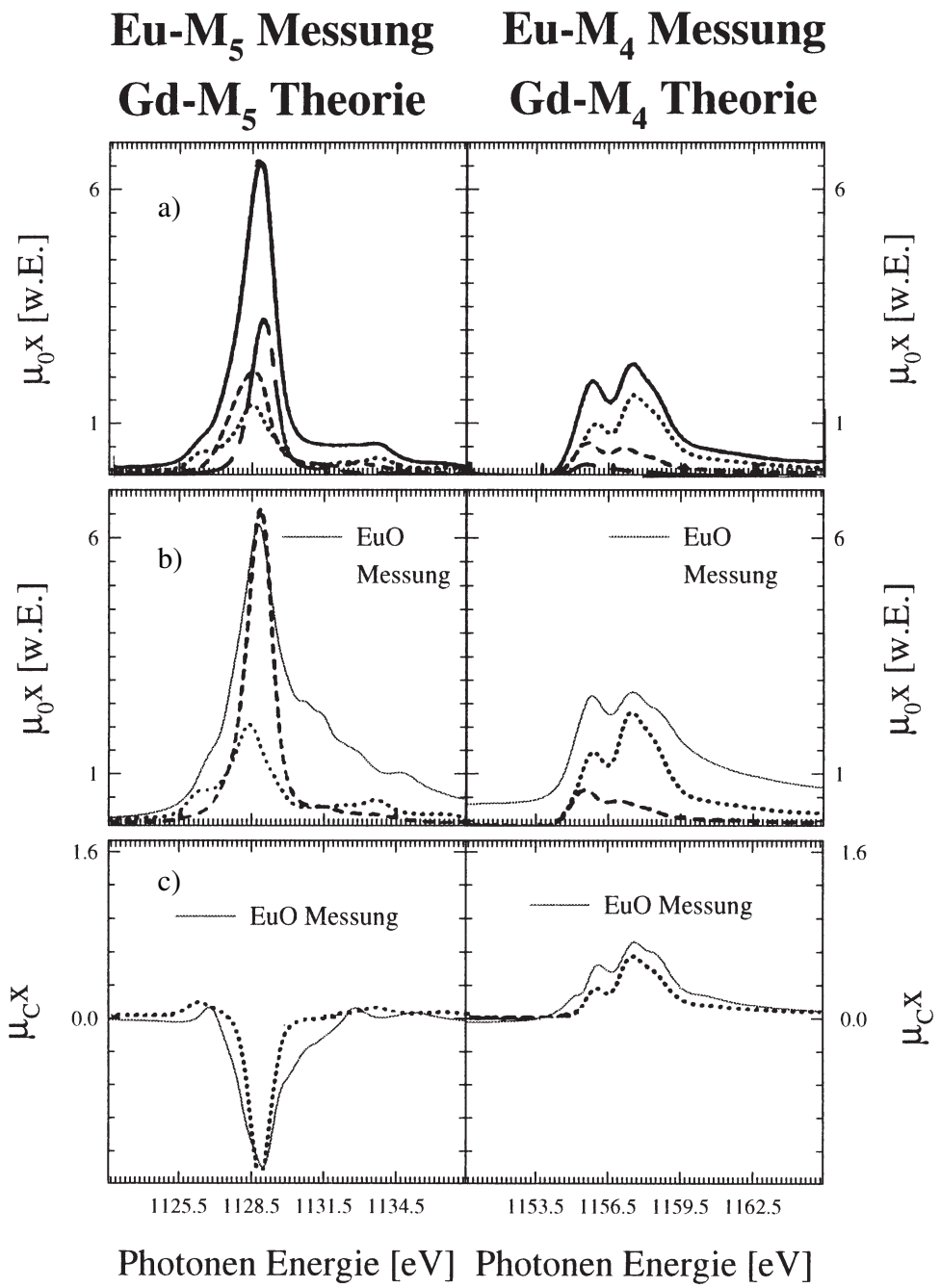


Abbildung 6.4: Vergleich der $M_{5,4}$ (linke/rechte Seite) Absorption von Eu in EuO mit der $M_{5,4}$ von Gd^{3+}, berechnet in einem atomaren Multiplett Modell [GOE89]. **a.)**: berechnete Gd–Absorption für unterschiedliche Polarisationen (siehe Text); **b.)**: Vergleich zwischen Messung und berechneter Absorption für links– und rechts– zirkularpolarisierter Strahlung; **c.)**: Vergleich zwischen dichroischer Absorption und berechnetem dichroischem Effekt. (siehe Text)

treten im Vorkantenbereich beider Kanten im dichroischen Spektrum auf.

In Abbildung 6.5 ist die zeitliche Entwicklung des Absorptionssignals gezeigt. Der

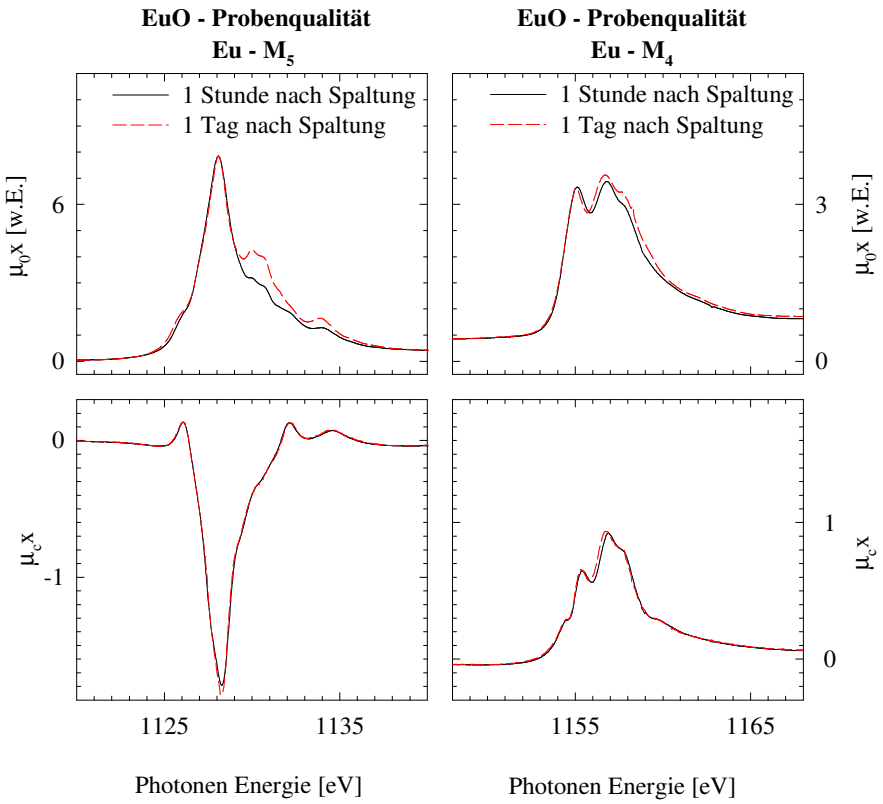


Abbildung 6.5: Vergleich der Europium $M_{4,5}$–Absorption von EuO mit frisch gespaltener Oberfläche (Linie) mit der Messung nach 24 Stunden; die linke Seite stellt die gemittelte (oben) und die dichroische Absorption (unten) an der M_5–Absorption dar. Demgegenüber ist der analoge Vergleich der M_4–Absorption gezeigt. Nähere Eklärungen finden sich im Text.

etwa eine Stunde nach der Spaltung gemessenen Absorption ist die nach einem Tag gemessene gegenübergestellt. Während an der dichroischen Absorption im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Änderungen festgestellt werden können, nehmen die Abweichungen an der hochenergetischen Flanke beider gemittelter Absorptionen stark zu. Die Differenz der beiden gemittelten Absorptionen ist in Abbildung 6.6 der gemittelten Absorption von $Eu_3Fe_5O_{12}$ gegenübergestellt. Die sehr gute Übereinstimmung zeigt, daß der Beitrag zum Spektrum, der mit der zeitlichen Veränderung korreliert, auf ein dreiwertiges Europium–Ion zurückzuführen ist. Dies deutet auf eine langsame Änderung des Ladungszustandes hin, wie es zu erwarten ist, wenn EuO in Eu_2O_3 übergeht. Eu_2O_3 ist die stabilste Form der Europiumoxyde und zeigt paramagnetisches Verhalten. Unter den gegebenen Probenbedingungen kann es folglich nicht wesentlich zum dichroischen Signal beitragen.

Wie der Vergleich aus Abbildung 6.5 zeigt, treten ähnliche Strukturen, wie sie nach einem Tag beobachtet werden, bereits im Fall des frisch gespaltenen Kristalls auf. Um

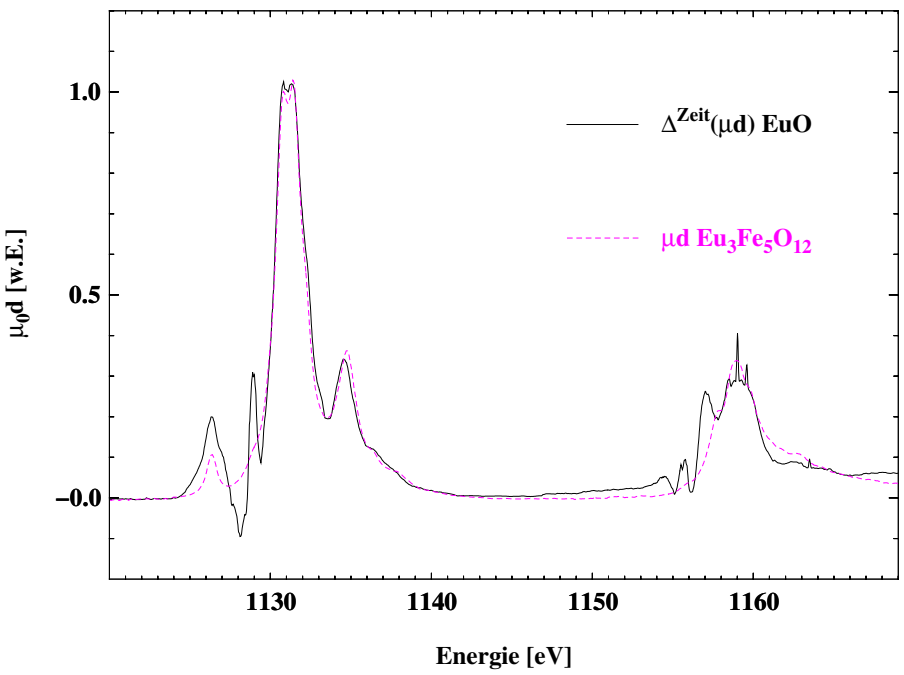


Abbildung 6.6: Differenz der in Abbildung 6.5 gezeigten gemittelten Absorptionen von EuO (Linie) im Vergleich mit der gemittelten Absorption von $Eu_3Fe_5O_{12}$ (Strich-Strich); die Amplitude des Granatspektrums ist angepaßt.

einen reinen zweiwertigen Anteil des Spektrums zu erhalten, ist die Differenz zwischen dem gemessenen Spektrum von EuO und dem des $Eu_3Fe_5O_{12}$ gebildet worden. Der verwendete Gewichtungsfaktor des Granatspektrums beträgt 0.08. Demzufolge ist der dreiwertige Mischungsanteil deutlich kleiner als 10%. Abgesehen von der groben Abschätzung ist eine quantitative Analyse des dreiwertigen Anteils am EuO–Spektrum nicht möglich, da die absoluten Wirkungsquerschnitte aus der Messung nicht ermittelt werden können. In Abbildung 6.7 ist der gemessenen gemittelten und dichroischen Absorption jeweils die korrigierte Absorption gegenübergestellt. Im Fall der dichroischen Absorption ist das dichroische Spektrum des $Eu_3Fe_5O_{12}$ zum Spektrum des EuO addiert worden. Der Gewichtungsfaktor ist mit dem des gemittelten Spektrums identisch.

Das korrigierte gemittelte Spektrum zeigt zwei ausgeprägte Maxima auf der hochenergetischen Flanke der M_5–Absorption. Die energetische Lage dieser stimmt mit den Maxima der dichroischen Absorption überein (jeweils mit **a** und **b** gekennzeichnet). Wie in [THO 85] ausgeführt ist (siehe Abbildung 6.8, ebenfalls mit **a** und **b** gekennzeichnet), treten beide Strukturen sowohl im gemessenen Spektrum von Europium– wie auch von Gadolinium–Metall auf und werden durch das berechnete Spektrum nur unzureichend wiedergegeben. Eine Analyse der Multiplett–Rechnungen zeigt, daß zur hochenergetischen Flanke der M_5–Absorption etwa 100 verschiedene Multiplett–Terme des Endzustandes ($3d^9 4f^8$) beitragen [THO 85]. Eine Erklärung der Abweichungen kann derzeit nicht gegeben werden [THO 85]. Da es sich um eine Abweichung handelt, die sowohl an Europium–Metall, EuO als auch an Gadolinium–Metall beobachtet wird, kann davon

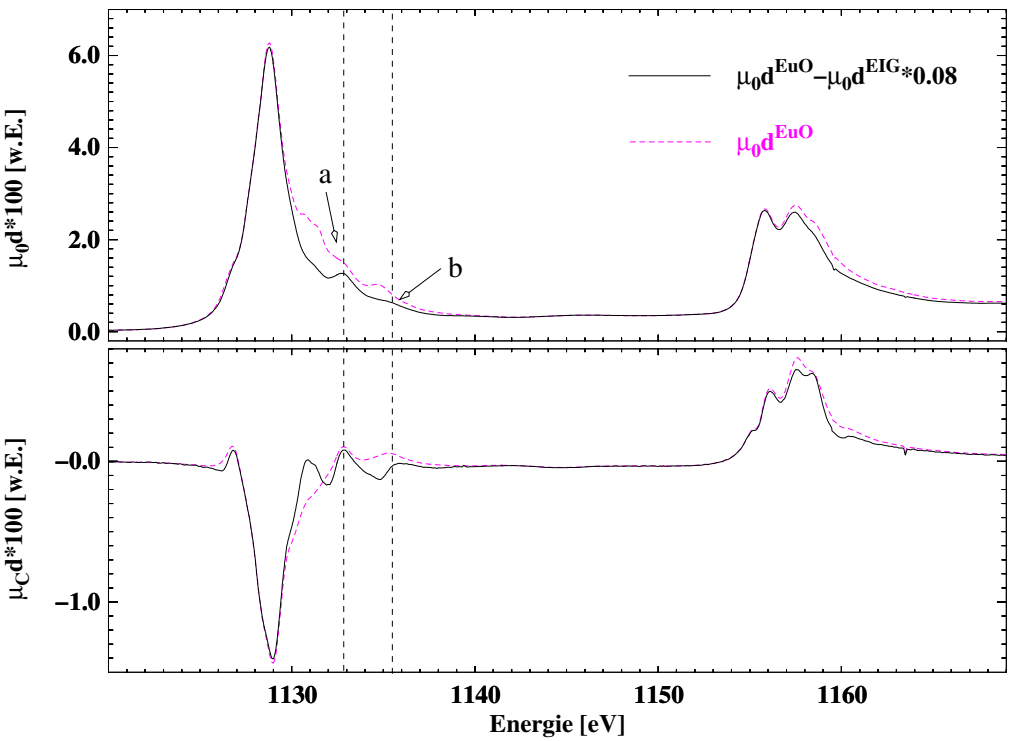


Abbildung 6.7: Vergleich der gemessenen gemittelten und dichroischen Absorption (Strich–Strich) mit dem korrigierten zweiwertigen Anteil des Spektrums (Linie) von EuO. Die Korrektur ist durch Subtraktion des Spektrums von $Eu_3Fe_5O_{12}$ erfolgt. Der Gewichtungsfaktor ist sowohl für die gemittelte wie für die dichroische Absorption zu 0.08 angenommen worden.

ausgegangen werden, daß die Beiträge **a** und **b** nicht auf eine fehlerhafte Berücksichtigung des dreiwertigen Europium–Anteils zurückgeführt werden können. Ein Vergleich der Amplituden der beiden Übergänge mit den dichroischen Spektren zeigt eine nahezu vollständige Polarisation.

In Hinblick auf die dichroische Absorption können keine Rückschlüsse aus dem Vergleich zwischen korrigierter und gemessener dichroischer Absorption gezogen werden. Entweder sind die Abweichungen auf einen magnetisch koppelnden dreiwertigen Anteil zurückzuführen, was die Grundlage der korrigierten Version aus Abbildung 6.7 ist, oder aber Multiplett–Terme, die sowohl die gemittelte wie auch die dichroische Absorption beeinflussen, sind in der theoretischen Beschreibung nicht enthalten. Sollten dreiwertige Europium–Beimischungen die Ursache für die Abweichungen sein, muß aufgrund des starken Beitrages an der dichroischen Absorption davon ausgegangen werden, daß der jeweilige Anteil ferromagnetisch koppelt. Nimmt man an, daß der Kristall nicht perfekt ist, sondern homogen verteilte Fehlstellen aufweist, so bilden sich lokal aufgrund fehlender Bindungspartner dreiwertige Europium–Beimischungen aus. Eine entsprechende Fehlordnung wird durch nichtstöchiometrisches Wachstum erzielt, was einer Dotierung des Halbleiters gleichkommt. In diesem Fall kann ein Ladungstransport durch den Kristall erfolgen. Da dieser von der Orientierung der jeweiligen 4f–Momente abhängt, geht mit dem Ladungstransport eine magnetische Ordnung der zwei– und dreiwertigen

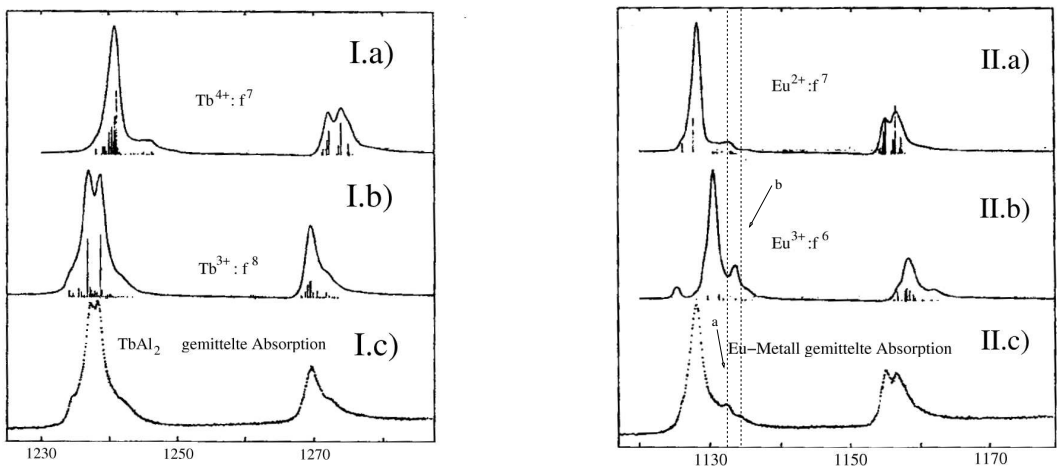


Abbildung 6.8: Vergleich der gemittelten $M_{4,5}$–Absorption mit Hilfe der atomaren Multiplett–Rechnungen [THO 85], bestimmt mit experimentellen Spektren; **I.a)**: Ergebnis der Multiplett–Rechnung für einen Tb^{4+}:f^7–Anfangszustand. **I.b)**: für einen Tb^{3+}:f^8–Anfangszustand. **I.c)**: experimentelles Spektrum einer Tb^{3+}:f^8–Verbindung. Analog ist in Abbildung **II.a)** das Ergebnis der Multiplett–Rechnung für einen Eu^{2+}:f^7–Anfangszustand und **II.b)** für einen Eu^{3+}:f^6–Anfangszustand gezeigt. In Abbildung **II.c)** ist das gemessene Spektrum von Eu–Metall gezeigt [THO 85].

Europium–Ionen einher. Der beschriebene Mechanismus wird Doppelaustausch (siehe Kapitel 2.2.2 auf Seite 11) genannt und führt zu einer leichten Verkippung der einzelnen Momente, wie sie in der Literatur beschrieben ist [KOE 96].

Anzeichen eines Ladungstransfers vom Sauerstoff zum Europium–Ion, wie es der direkte Superaustausch erfordert, sind nicht festzustellen. Hierbei würde sich der Grundzustand aus den formalen Ladungszuständen Eu^{+2} und Eu^{+1} zusammensetzen (vergleiche Kapitel 2.2.2). Vergleichbare Berechnungen der Multiplett–Terme finden sich in der Literatur am Beispiel des Tb^{+3}:f^8 (entspricht der Eu^{+1}–Konfiguration) und Tb^{+4}:f^7 (entspricht der Eu^{+2}–Konfiguration) [THO 85]. Wie Abbildung 6.8 zeigt, tragen eventuell autretende Anteile, die auf eine Eu^{+1}–Konfiguration zurückzuführen sind, auf der niederenergetischen Flanke der M_5– und M_4–Absorption bei. Der Vergleich aus Abbildung 6.4.b zeigt, daß entsprechende Beiträge an der M_4–Absorption nicht gefunden werden können. Die Unterschiede an der M_5–Absorption im niederenergetischen Teil des gemittelten Spektrums weichen ebenfalls deutlich von der vorhergesagten Form und Breite der Struktur ab.

6.3 Die intraatomare Kopplung im Europium, die $L_{2,3}$–Absorption

Wie in Kapitel 6.1 gezeigt, kommt den d–artigen Orbitalen für die interatomare Hybridisierung und damit für die magnetische Kopplung der 4f–artigen Orbitale eine große

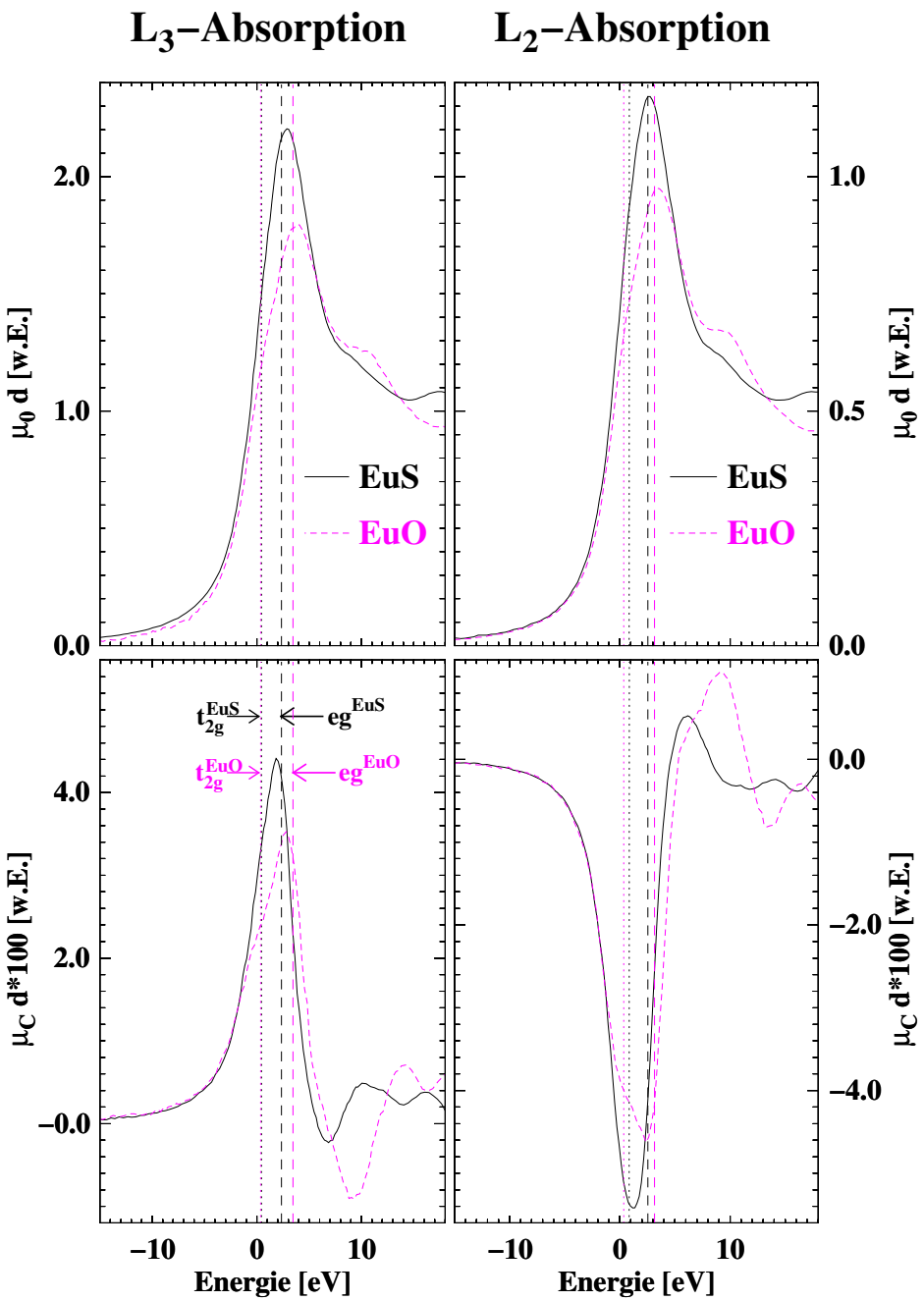


Abbildung 6.9: Vergleich der gemittelten (oben) und dichroischen (unten) $L_{3,2}$–Absorption von EuO (Strich–Strich) und EuS (Linie) (linke/rechte Seite). Zusätzlich ist die energetische Lage der Zustände eingezeichnet, die einem Übergang in die t_{2g}– und e_g–Symmetrie entspricht. Die Lage der jeweiligen Übergänge ist mit Hilfe der zweiten Ableitung des Absorptionskoeffizienten ermittelt worden. (Näheres im Text)

Bedeutung zu. Eine Charakterisierung dieser Zustände erlaubt die $L_{2,3}$–Absorption, bei der Übergänge der Form $2p^6 4f^7 \rightarrow 2p^5 4f^7 5d^1$ beobachtet werden.

Die in Abbildung 6.9 gezeigte gemittelte und dichroische $L_{3,2}$–Absorption von EuO

und EuS ist am Meßplatz A1/HASYLAB unter Verwendung des Vier–Kristall–Monochromators gemessen worden. Die EuS Probe ist von der Firma CERAC mit der Seriennummer 102231–K–1 als Pulver bezogen; die EuO Probe ist Teil eines Einkristalls, der von Herrn K. Fischer (KFA) hergestellt worden ist (Seriennummer:#513–2). Das Teilstück ist, nachdem die Oberflächen neu gespalten worden sind, unter Argon–Atmosphäre pulverisiert und anschließend vermessen worden. Für beide Proben beträgt die Probentemperatur etwa 8 K bis 12 K. Die äußere magnetische Induktion beträgt 1 T. Die Absorptionsdicke beider Proben ist an der L_3–Kante auf einen Absorptionshub von 1 μd, die dichroische Absorption auf vollständige Photonenpolarisation und vollständige Magnetisierung normiert. Die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung ist der Literatur [Land] entnommen, die Hysterese–Kurve mit Hilfe des XMCD–Magnetometers bestimmt worden. Der Energienullpunkt an der L_3–Kante liegt bei 6971.2 eV, an der L_2–Kante bei 7611.38 eV. Die Energiekalibrierung erfolgt mit Hilfe einer Eu_2O_3–Referenzprobe. Der statistische Fehler der gemittelten wie dichroischen Absorption $\Delta\mu_{0/C}$d ist kleiner $1{\cdot}10^{-4}$.

Die gemittelte Absorption, wie sie in Abbildung 6.9 gezeigt ist, gibt deutliche Unterschiede in Amplitude und Form für die beiden Probensysteme wieder. Die Analyse der zweiten Ableitung des Absorptionskoeffizienten zeigt zwei ausgeprägte Minima, deren Position in der Abbildung 6.9 durch senkrechte Linien wiedergegeben werden. Der energetische Abstand ist für beide weißen Linien an jeweils einer Probe identisch und beträgt (3.5±0.1) eV für EuO und (2.1±0.1) eV für EuS. Auf der hochenergetischen Seite der weißen Linie bei etwa 8 eV fällt eine Schulter auf, die im Fall des EuO deutlich stärker ausgeprägt ist. Im dichroischen Signal wird das unterschiedliche Absorptionsverhalten der weißen Line widergespiegelt. Neben einer deutlich geringeren Amplitude im Maximum des Effektes zeigt sich eine gegenüber dem EuS verbreiterte Struktur. An der energetischen Position der Schulter bei 8 eV ist eine dispersive Struktur zu erkennen, die im Fall des EuO etwa 20 % des Haupteffektes annimmt.

In Abbildung 6.10 ist ein Vergleich zwischen gemittelter Absorption und dem Ergebnis einer LMTO–Rechnung [POP 00], die den Anfangszustand beschreibt, gezeigt. Die gemittelte Absorption (a) wird der gemittelten d–artigen Zustandsdichte (b) gegenübergestellt. Um einen besseren Vergleich zwischen Zustandsdichte und gemittelter Absorption zu erreichen, ist die Zustandsdichte für alle besetzten Zustände gleich Null gesetzt und anschliessend mit einer 2 eV breiten Gauß–Kurve verbreitert worden. In Abbildung (c) ist zusätzlich die unverbreiterte d– und f–artige Zustandsdichte aufgezeigt. Da die beiden Probensysteme einen unterschiedlichen Lokalisierungsgrad der besetzten Valenzelektronen zeigen und damit die Rumpfloch–Elektron–Wechselwirkung eine unterschiedliche Verschiebung des Spektrums hervorruft, wird der Energienullpunkt der experimentellen Daten an die LMTO–Rechnungen angepaßt (EuO: E_0=7610.3, EuS: E_0=7611.4). Zusätzlich ist zu bedenken, daß die Fermi–Energie der LMTO–Rechnungen von der berechneten Null–Position abweichen kann. Wie der Vergleich der gemittelten Absorption und der verbreiterten Zustandsdichte zeigt, kann die Breite und die grobe Struktur der weißen Linie für beide Probensysteme grob wiedergegeben werden. Zusätzlich wird das Amplitudenverhältnis der Absorption zwischen EuO und EuS gut durch die gemittelte Zustandsdichte beschrieben. Die Ergebnisse dieses Vergleiches bestätigen somit, daß die beobachtete Aufspaltung der weißen Line weitestgehend durch die Zustandsdichte des Anfangszustandes bestimmt ist. In Abbildung 6.10.I.c und II.c ist zusätzlich gezeigt, aus welchen Symmetrien sich die jeweiligen Zustandsdichten zusammensetzen. Im Gegensatz zum EuS tritt bei EuO eine hohe Zustandsdichte der d_{down}–Orbitale an der gleichen energetischen Position auf, wie sie für die $4f_{down}$–Orbitale erwartet wird. Dies

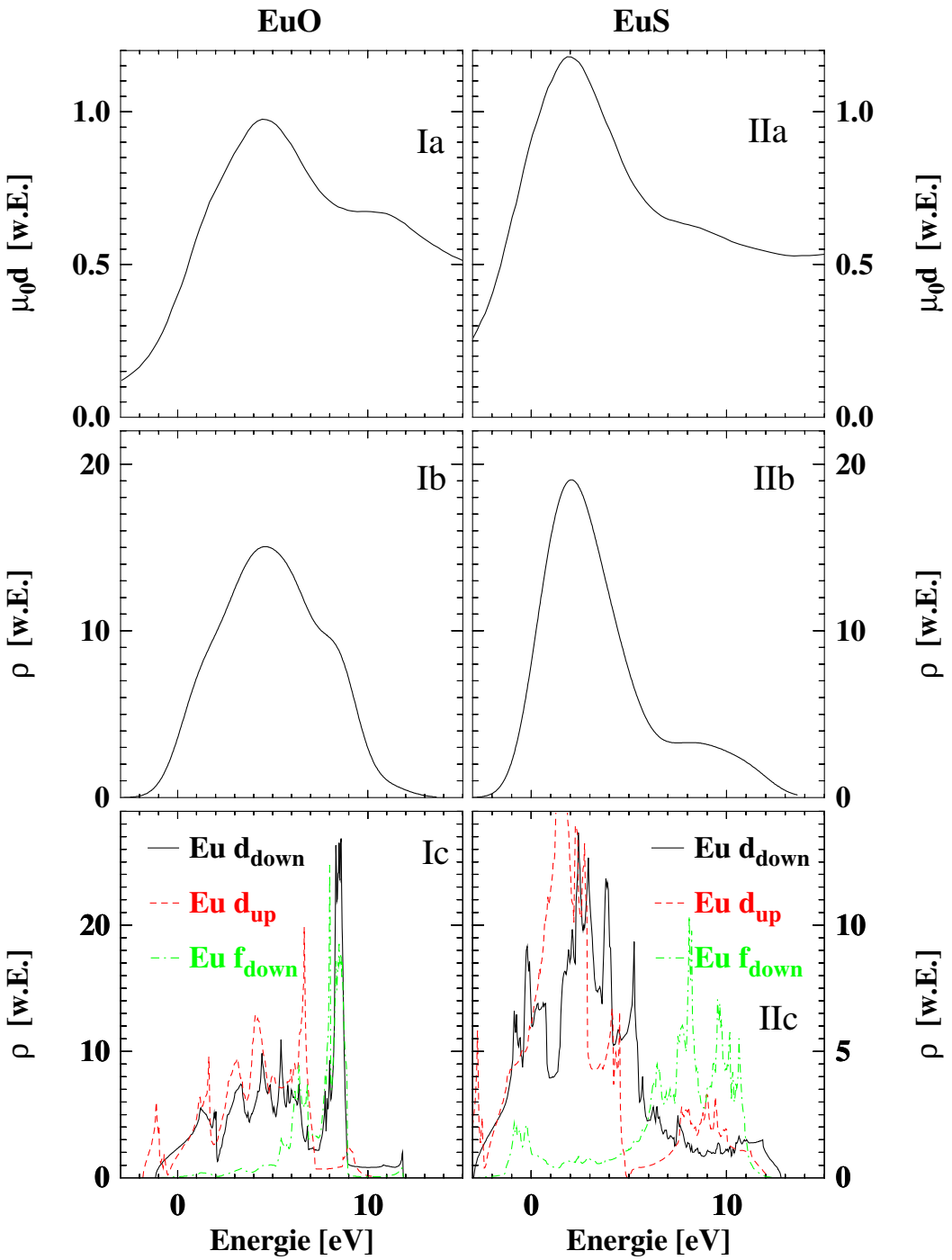


Abbildung 6.10: Vergleich zwischen der gemittelten L_2–Absorption und der Zustandsdichte [POP00] von EuO (I) und EuS (II); **a)**: Gemittelte Absorption; **b)**: Die zweite Ableitung der gemittelten Absorption (Linie) mit der zweiten Ableitung der gemittelten Europium d–artigen Zustandsdichte (Punkt–Strich). **c)**: Die d_{down}– (Linie), d_{up}– (Strich–Strich) und die $4f_{down}$–artigen Zustandsdichten (Siehe Text).

ist ein erster Hinweis auf eine starke Wechselwirkung der 4f– und 5d–artigen Orbitale

im Fall des EuO.

Vergleicht man die gemittelte L_3– und L_2–Absorption eines Probensystems, so fällt auf, daß beide Spektren durch die identische Aufspaltung geprägt sind, das Übergangsverhältnis von L_3– und L_2–Absorption jedoch deutlich kleiner 2/1 ist. Eine mögliche Erklärung für die Abweichung vom Absorptionsverhältnis 2/1 ist die Variation der Übergangswahrscheinlichkeit aufgrund der 4f–5d–Austausch–Wechselwirkung, wie sie in Kapitel 3.3.2 auf Seite 36 beschrieben ist. Als Ursprung der beobachteten Aufspaltung der weißen Linie kann eine Rumpfloch–4f–Wechselwirkung des Endzustandes ausgeschlossen werden. In diesem Fall würde der unterschiedliche Gesamtdrehimpuls J_{Rumpf} des Rumpfloches von $J^{L_3}_{Rumpf} = 3/2$ und $J^{L_2}_{Rumpf} = 1/2$ zu einer vierfachen Aufspaltung an der L_3–Absorption ($J_{TOT} = J_{4f} \pm J^{L_3}_{Rumpf}$, $J_{TOT} = 5, 4, 3, 2$) beziehungsweise zu einer zweifachen Aufspaltung an der L_2–Absorption ($J_{TOT} = J_{4f} \pm J^{L_2}_{Rumpf}$, $J_{TOT} = 4, 3$) führen. Wie atomare Multiplett–Rechnungen bestätigen, beträgt die Rumpfloch–4f–Wechselwirkung etwa 20 % der 4f–5d–Wechselwirkung [VEE 97] und ist somit gegenüber dieser Wechselwirkung vernachlässigbar. Im Hinblick auf die 4f–5d–Wechselwirkung ist anzumerken, daß sie nur im Endzustand auftreten kann, da das 5d–Band im Anfangszustand unbesetzt ist. Folgt man dem Kristallfeld–Modell von Seite 90, so ist im kubischen Kristallfeld der Bahndrehimpuls ausgelöscht (siehe Kapitel 2.1.2 auf Seite 7). Der Gesamtdrehimpuls des 5d–Zustandes ist folglich sowohl an der L_3– wie an der L_2–Absorption $J^{5d} = 1/2$. Es erfolgt entsprechend der Spinorientierung des 5d–Elektrons gegenüber dem 4f–artigen magnetischen Moment eine zweifache Aufspaltung des Endzustandes. Die mit Hilfe des Hartree–Fock Verfahrens berechnete 4f–5d–Wechselwirkungsenergie (Austauschenergie) beträgt -1.1 eV und kann somit allein nicht die beobachtete Aufspaltung erklären. Grundlage der Berechnung ist der ionische Eu^{2+} Fall, bei dem die 5d–artigen Zustände im kubischen Kristallfeld in t_{2g} und e_g Symmetrien aufspalten (10Dq = 4 eV beziehungsweise 10Dq = 2 eV) [FUK 00a].

Im Gegensatz zu den vorhergesagten Multiplett–Aufspaltungen, wie sie oben erläutert worden sind, entsprechen die beobachteten Aufspaltungen der weißen Linie gut den in der Literatur [EAS 69] beschriebenen Kristallfeldaufspaltungen von 4 eV für EuO und 2 eV für EuS. Ist die Kristallfeldaufspaltung dominierend, so erwartet man, wie beobachtet, für die L_3–wie L_2–Absorption eine vergleichbare Aufspaltung der weißen Linie. Multiplett–Effekte des Endzustandes, die als Störung berücksichtigt werden können, führen zu einer geringfügigen Änderung des Absorptionsprofils.

Wie in Kapitel 3.3.2 erläutert, ist der dichroische Effekt der $L_{2,3}$–Absorption in Selten–Erd–Systemen nicht durch den Anfangszustand, also durch die spinabhängige Zustandsdichte zu erklären. Vielmehr ist er eine Folge der 4f–5d–Wechselwirkung des Endzustandes. Die Analyse des dichroischen Effektes erfolgt deshalb mit Hilfe eines atomaren Multiplett–Modells, bei dem die Einflüsse des Festkörpers auf die d–artigen Zustände durch das Kristallfeld beschrieben werden. Weitere Wechselwirkungen werden durch eine energetische Verbreiterung der entsprechenden t_{2g}– und e_g–artigen Zustände berücksichtigt. Die Stärke der Verbreiterung wird den in Abbildung 6.10 gezeigten Zustandsdichten angepaßt.

Im Hinblick auf die dichroische Absorption muß zwischen EuO und EuS unterschieden werden. Wie Abbildung 6.11.a zeigt, kann im Fall des EuS die dichroische Absorption sehr gut mit Hilfe von atomaren Multiplett–Rechnungen wiedergegeben werden. Wie in dem Modell auf Seite 102 beschrieben, wird von einer Kristallfeld–Aufspaltung von 2 eV ausgegangen. Der Bahndrehimpuls des 5d–artigen Zustandes im Endzustand ist aufgrund der kubischen Kristallfeld–Symmetrie ausgelöscht, so daß die 4f–5d–

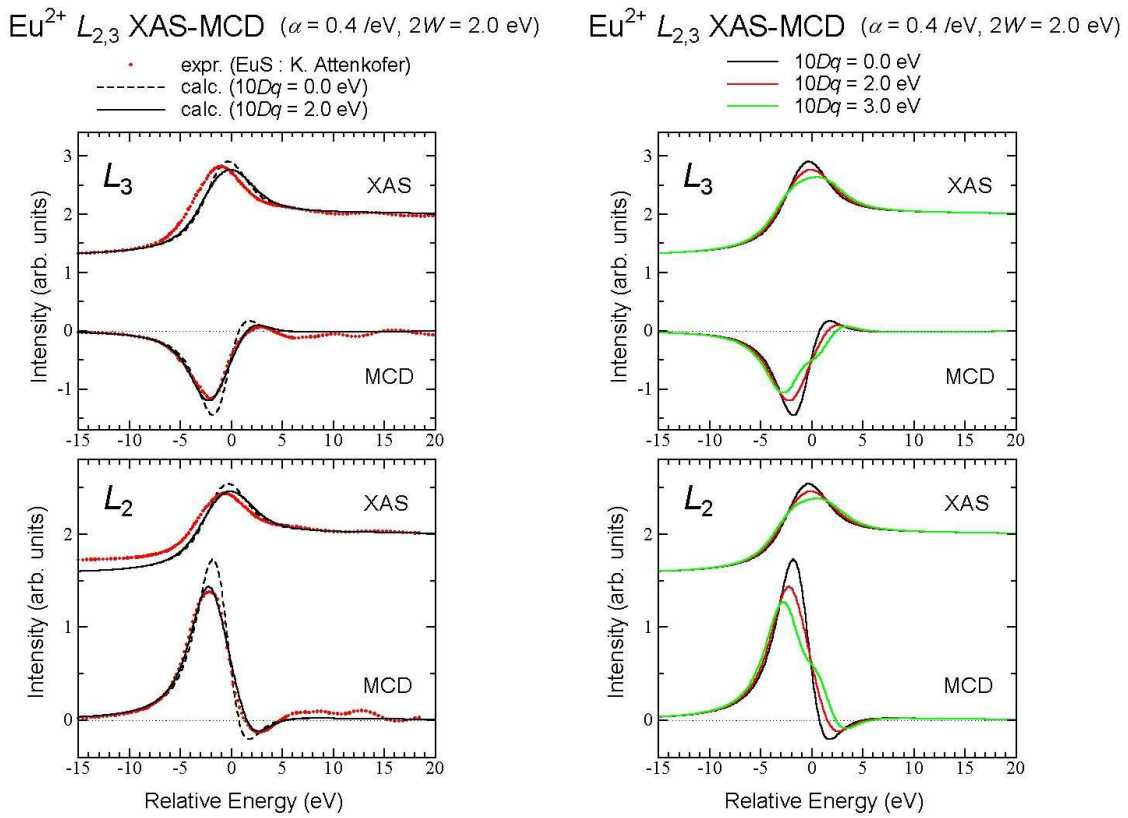


Abbildung 6.11: *a.):* Vergleich der gemittelten und dichroischen Absorption von EuS mit atomaren Multiplett–Rechnungen [FUK 00a]. Die 4f–5d–Austausch–Wechselwirkung ist als Anpassungsparameter bestimmt worden.
b.): Der Einfluß des Kristallfeldes auf das gemittelte und dichroische Spektrum ist in Abbildung b.) gezeigt. Der Kristallfeldeinfluß bewirkt eine geringfügige Korrektur.

Austausch–Wechselwirkung zu einer zweifachen Aufspaltung jedes Kristallfeldzustandes führt. Zusätzlich werden für die Übergänge, bei denen die Spins der 5d–artigen Elektronen des Endzustandes parallel beziehungsweise antiparallel zum 4f–artigen magnetischen Moment orientiert sind, unterschiedliche Übergangsraten angenommen. Ursache dieser unterschiedlichen Übergangsrate ist die durch die 4f–5d–Austausch–Wechselwirkung beeinflußte radiale Wellenfunktion der 5d–Elektronen. Die unterschiedliche Stärke wird durch den Parameter α charakterisiert [FUK 99]. Wie der Vergleich zwischen einem System mit verschwindender Kristallfeldaufspaltung und angenommener 2 eV Aufspaltung zeigt, führt die Kristallfeldaufspaltung zu einer geringfügigen Änderung des dichroischen Spektrums. Geht man hingegen von einer identischen Übergangsrate aus, so erhält man die in Abbildung 6.12 gezeigte dichroische Absorption. Zur Vereinfachung ist die 5d–artige Zustandsdichte Gauß–förmig angenommen worden (Halbwertsbreite $\approx$ 2 eV). Der dominante Effekt zur Beschreibung der dichroischen Absorption ist somit die unterschiedliche radiale Wellenfunktion der 5d–Elektronen, die auf die 4f–5d–Austausch–Wechselwirkung zurückzuführen ist.

Durch den Quadrupolbeitrag ($2p^6 4f^7 \rightarrow 2p^5 4f^8$) der Absorption, wie er in Abbildung 6.12 gezeigt ist, kann ein geringfügiger Effekt resultieren. Beachtenswert ist, daß der Quadrupolbeitrag im Gegensatz zu den meisten anderen Selten–Erd–Ionen auf der hochenergetischen Seite der weißen Linie liegt [BART 97]. Dies ist eine Folge der starken Coulomb– und Austausch–Wechselwirkung der 4f–Zustände untereinander, die zu

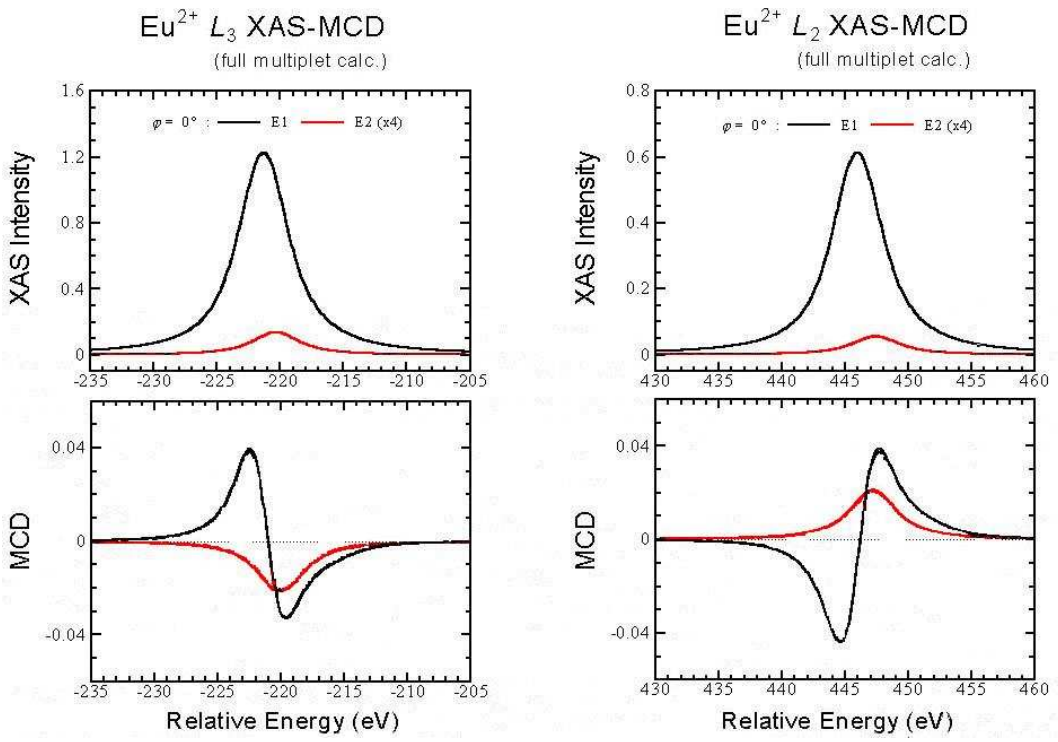


Abbildung 6.12: Die nach der atomaren Multiplett–Theorie erwartete gemittelte und dichroische $L_{2,3}$–Absorption eines Eu^{2+}–Ions. Es ist angenommen worden, daß die d–artigen Zustände unbesetzt sind und daß keine Austausch–Wechselwirkung zwischen den 4f– und den 5d–Zuständen vorliegt. Neben dem Dipolanteil ist der Quadrupolanteil für unterschiedliche Kristallorientierungen gezeigt [FUK 00a].

einer starken Aufspaltung der 4f–Spin–up– und 4f–Spin–down–Zustände führt. Diese ist stärker als der Energiebeitrag, der durch die 4f–Rumpfloch–Wechselwirkung gewonnen wird.

Im Gegensatz zu EuS kann die Struktur des dichroischen Spektrums von EuO mit dem besprochenen Modell nur unzureichend wiedergegeben werden. In Abbildung 6.11.b) ist der erwartete dichroische Effekt in Abhängigkeit von der Kristallfeldaufspaltung der 5d–artigen Zustände gezeigt. Die 4f–5d–Austausch–Wechselwirkung ist für alle 5d–artigen Zustände als konstant angenommen und entspricht der im Fall des EuS verwendeten Parameters $\alpha = 0.4\,\mathrm{eV}$. Der Vergleich mit den gemessenen Daten aus Abbildung 6.9 zeigt, daß das Spektrum nur unzureichend wiedergegeben werden kann. Starke Abweichungen treten im hochenergetischen Teil des Spektrums auf (-2 eV bis 5 eV nach Abbildung 6.11.b), wobei die Breite der Struktur ungefähr wiedergegeben wird, nicht jedoch das Amplitudenverhältnis der einzelnen Beiträge. Wie Abbildung 6.10 zeigt, besteht im Gegensatz zu EuS eine starke Übereinstimmung zwischen der energetischen Lage der unbesetzten 4f–artigen und $5d_{down}$–artigen Zustandsdichte. Es ist davon auszugehen, daß im Fall von EuO die 4f–e_g–Austausch–Wechselwirkung deutlich die 4f–t_{2g}–Austausch–Wechselwirkung dominiert. Rechnungen für diesen Fall liegen nicht vor. Die Folge dieser starken 4f–e_g–Wechselwirkung für das magnetische Kopplungsverhalten wird in Kapitel 6.5 im Zusammenhang mit den Ergebnissen aller spektroskopischer Daten diskutiert.

Zu klären bleibt der Ursprung der Schulter auf der hochenergetischen Seite der weißen Linie (siehe Abbildung 6.9 auf Seite 99). Sie ist in beiden Systemen vorhanden,

wobei sie im Fall des EuO deutlich stärker ausgeprägt ist. Vergleichsmessungen mit $Eu_2^{3+}O_3^{2-}$ (Energie–Referenz) zeigen, daß die energetische Position dieses Beitrages mit den Übergängen eines dreiwertigen Europiums übereinstimmt. Der Übergang deutet folglich auf dreiwertige Beimischungen, wie sie bereits an der Europium $M_{4,5}$–Absorption nachgewiesen worden sind. Unklar ist, ob die Eu^{3+} einen Beitrag zum dichroischen Signal liefern. Obwohl im Fall des EuS die Theorie das experimentelle dichroische Spektrum ohne diese Beimischung erklären kann, kann ein Beitrag nicht ausgeschlossen werden, da er aufgrund der geringen Konzentration nur in der Größenordnung von 10^{-2} vom dichroischen Signal des Eu^{2+} liegen dürfte. Im Fall des EuO ist der Mischungsanteil deutlich stärker ausgeprägt, kann aber die starke dispersive Struktur (bei 10 eV in Abbildung 6.9) des dichroischen Spektrums, die etwa 10 % des dreiwertigen Mischungsanteils am Gesamtspektrum beträgt, nicht erklären. Der Vergleich der Zustandsdichte des Anfangszustandes und der gemittelten Absorption aus Abbildung 6.10 zeigt, daß geringfügige zusätzliche Beiträge zur Schulter durch d–artige Zustände des zweiwertigen Europiums erwartet werden.

6.4 Der Einfluß der p–artigen Orbitale auf das magnetische Kopplungsverhalten

Wie die Analyse der Europium $L_{2,3}$–Absorption zeigt, ergeben sich für die 4f–5d–Austausch–Wechselwirkung des EuO und EuS deutliche Unterschiede. Aufgabe des folgenden Abschnittes ist es, die p–artigen Anteile des Leitungsbandes durch Vergleich zwischen Zustandsdichten und Absorptionsspektren zu charakterisieren und sofern möglich, die magnetische Austausch–Wechselwirkung mit Hilfe der dichroischen Absorption nachzuweisen.

6.4.1 Die Polarisation der delokalisierten Zustände des Europiums an der L_1–Absorption

Zur Untersuchung der p–artigen Europium–Zustände eignet sich die L_1–Absorption. Sie umfaßt in der Dipolnäherung Übergänge der Form $2s^24f^7 \rightarrow 2s^14f^76p^1$. Im Gegensatz zu der $L_{2,3}$–Absorption zeigt das 1s–Rumpfloch keine Spin–Bahn–Aufspaltung, so daß die dichroische Absorption eine Spin–Selektivität nur dann zeigt, wenn im Endzustand eine Spin–Bahn–Wechselwirkung auftritt (vergleiche Kapitel 3.3.3). Vergleiche mit atomaren Multiplettrechnungen des dreiwertigen Gadoliniums zeigen, daß die 6p–Spin–Bahn–Wechselwirkung ($\zeta_{6p}^{Gd3+} \approx 0.6$ eV [MAR]) etwa mit der der 5d–Zustände übereinstimmt.

Die in Abbildung 6.13 gezeigte gemittelte und dichroische Absorption ist am Meßplatz A1/HASYLAB unter Verwendung des Vier–Kristall–Monochromators gemessen worden. Die Proben und Probenbedingungen sind identisch mit den Meßbedingungen, wie sie für die $L_{2,3}$–Absorption beschrieben sind. Der Absorptionshub der L_1–Kante ist so normiert, daß der Absorptionshub der L_3–Kante der Absorptionsdicke $\mu_0 d = 1$ entspricht. Die Energienormierung erfolgt für beide Probensysteme mit Hilfe einer Eu_2O_3–Referenzprobe. Die dichroische Absorption ist auf vollständige Photonenpolarisation normiert. Die Abweichung der vier verschiedenen Spektren, die aufaddiert worden sind, lassen den systematischen Fehler auf maximal 4 % des dichroischen Effektes abschätzen. Er liegt somit innerhalb der statistischen Fehlergrenze.

Sowohl das gemittelte wie auch das dichroische Spektrum von EuO unterscheidet

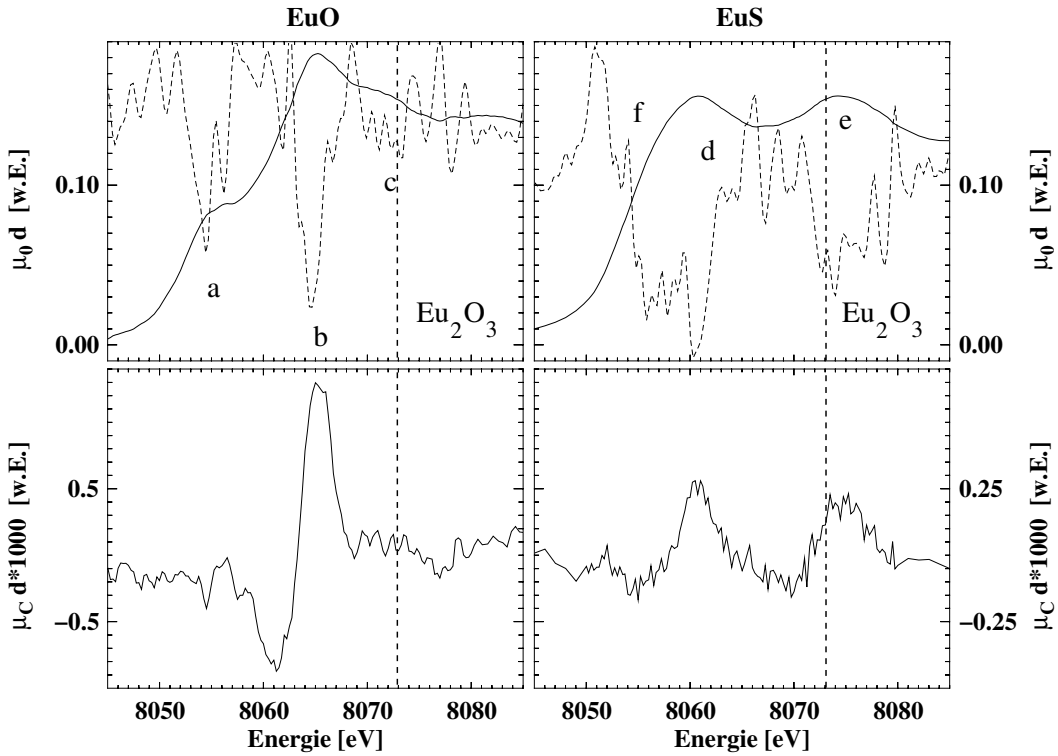


Abbildung 6.13: Vergleich der gemittelten (oben) und dichroischen (unten) L_1–Absorption von EuO (rechts) und EuS (links); der gemittelten Absorption (Linie) ist die zweite Ableitung des Absorptionskoeffizienten gegenübergestellt. Zusätzlich ist die energetische Lage der maximalen Absorption von $Eu_2^{3+}O_3^{2-}$ durch einen senkrechten Strich angedeutet. Auf die Markierungen a-f wird im Text eingegangen.

sich deutlich von dem des EuS. In beiden Fällen wird die weiße Linie durch eine stark strukturierte Absorption gebildet, die etwa einen Bereich von 20 eV bis 30 eV einschließt und deren Anfangsbereich für beide Probensysteme bei 8050 eV liegt. Der Absorptionshub ist für beide Proben identisch. Das EuO–Spektrum wird von einer starken Linie (**b**) dominiert, die von einer ausgeprägten Vorkantenabsorption (**a**), ähnlich den Strukturen, wie sie an K–Kanten der Übergangsmetalle gefunden werden, flankiert ist. Auf der hochenergetischen Seite des Maximums ist eine leichte Schulter (**c**) zu erkennen, deren energetische Lage mit der weißen Linie von Eu^{3+}–Verbindungen übereinstimmt. In Abbildung 6.13 ist die maximale Absorption der dreiwertigen Referenzprobe $Eu_3^{3+}O_2^{2-}$ durch einen senkrechten Strich (Strich–Strich) gekennzeichnet. Die weiße Linie von EuS ist charakterisiert durch zwei Linien (**d** und **e**), deren Aufspaltung etwa 15 eV beträgt. Die Position des zweiten Übergangs **e** entspricht der Absorptionsenergie, die für Eu^{3+}–Verbindungen typisch ist. Wie im Fall des EuO ist die maximale Absorption der dreiwertigen Referenzprobe $Eu_3^{3+}O_2^{2-}$ durch einen senkrechten Strich (Strich–Strich) gekennzeichnet. An der niederenergetischen Flanke des Überganges **d** läßt sich insbesondere in der zweiten Ableitung des Absorptionskoeffizienten eine Schulter (**f**) erkennen, die mit der energetischen Lage des Überganges **a** des EuO zusammenfällt.

Wie die gemittelte, zeigt die dichroische Absorption starke Unterschiede für beide Probensysteme. Das EuO–Spektrum ist durch eine asymmetrische dispersive Struktur

geprägt, deren Amplitude etwa 1 % der gemittelten Absorption erreicht. Der Vergleich mit der zweiten Ableitung des gemittelten Spektrums macht deutlich, daß die energetische Position des für die L_1–Absorption außergewöhnlich starken Maximums des dichroischen Effektes mit dem Maximum der gemittelten Absorption **b** übereinstimmt. Im Bereich der Vorkantenabsorption (**a**) läßt sich kein wesentlicher Beitrag zum dichroischen Effekt erkennen. Im Gegensatz zum EuO wird das dichroische Signal des EuS durch zwei Doppelstrukturen gebildet, deren Amplituden deutlich schwächer als im Fall des EuO ausgeprägt sind und etwa 2.5 Promille der gemittelten Absorption erreichen. Wie im Fall des EuO lassen sich zwischen der energetischen Position der Extrema **d** und **e** der dichroischen Absorption und den Minima der zweiten Ableitung des gemittelten Spektrums Übereinstimmung finden. Für beide Probensysteme kann kein dichroischer Beitrag des Vorkantenbereiches (**a** beziehungsweise **f**) gefunden werden. In beiden Systemen weicht der integrale dichroische Effekt deutlich von Null ab. Berücksichtigt man, daß die 6p–artigen Zustände für beide Systeme im Anfangszustand als unbesetzt angenommen werden können, ist dies ein erster Hinweis auf eine starke 4f–6p–Austausch–Wechselwirkung des Endzustandes, die ähnlich der Eisen K–Absorption zu dem dichroischen Effekt führt.

Hinweise auf den Ursprung der unterschiedlichen Übergänge gibt der Vergleich mit der gemittelten Zustandsdichte der verschiedenen Symmetriebestandteile. In Abbildung 6.14 ist der gemittelten Absorption (Linie) und dem dichroischen Effekt (Strich–Strich) die p–artige (Linie), d–artige (Strich–Strich) und $4f_{down}$–artige (Punkt–Punkt–Strich) spingemittelte Zustandsdichte gegenübergestellt. Zusätzlich ist die gemittelte Absorption mit der 6p-artigen Zustandsdichte verglichen, wobei die Zustandsdichte für besetzte Zustände gleich Null gesetzt und für unbesetzte Zustände durch eine 3.5 eV breite Gauß–Kurve verbreitert worden ist. Um in der identischen Skalierung die unterschiedlichen Beiträge vergleichen zu können, ist die p–artige Zustandsdichte mit einem Faktor 10 hochskaliert, die 5d–artige unverändert und die 4f–artige um 1/3 reduziert. Der Energienullpunkt ist so festgelegt, daß die Absorptionsschwelle mit dem Anstieg der verbreiterten Zustandsdichte zusammenfällt. Für EuO ergibt sich ein Nullpunkt bei 8052.1 eV, für EuS bei 8053.1 eV. Die Differenz, wie an der $L_{2,3}$–Absorption erläutert, kann erklärt werden, wenn berücksichtigt wird, daß die berechnete Fermi–Energie von der tatsächlichen abweichen kann. Zusätzlich muß der unterschiedliche Grad der Lokalisierung der Valenzelektronen und die unterschiedliche Ionizität der beiden Systeme berücksichtigt werden, so daß durch die Rumpfloch–Wechselwirkung eine unterschiedliche Verschiebung der Spektren auftreten kann. Der Energie–Nullpunkt der Spindichten entspricht der der Fermi–Energie (siehe Kapitel 6.4 auf Seite 100).

Im Gegensatz zu EuO, bei dem der Vergleich zwischen gemittelter Absorption und verbreiteter unbesetzter Zustandsdichte weder die energetische Position der Übergänge **a** und **b** noch deren Übergangsstärken wiedergibt, beschreibt die Zustandsdichte im Fall des EuS grob die Absorption der Übergänge **f** und **d**. In Hinblick auf EuO ist hervorzuheben, daß insbesondere die Struktur **b**, die mit dem außergewöhnlich starken dichroischen Effekt verbunden ist, nur andeutungsweise als hochenergetische Schulter in der Zustandsdichte erscheint. Der Vergleich der unterschiedlichen Symmetrien zeigt, daß bei der energetischen Position, die dem Übergang **b** entspricht, eine hohe Zustandsdichte der unbesetzten 4f– und 5d–artigen Zustände vorliegt. Es kann folglich von einer starken Wechselwirkung der 4f– und 6p–artigen Zustände im Endzustand ausgegangen werden, so daß bei der Beschreibung der Absorption die atomare Multiplett–Aufspaltung berücksichtigt werden muß. Die geringere Abweichung zwischen Zustandsdichte des Anfangszustandes und gemittelter Absorption im Fall des EuS zeigt, daß hier die atomaren

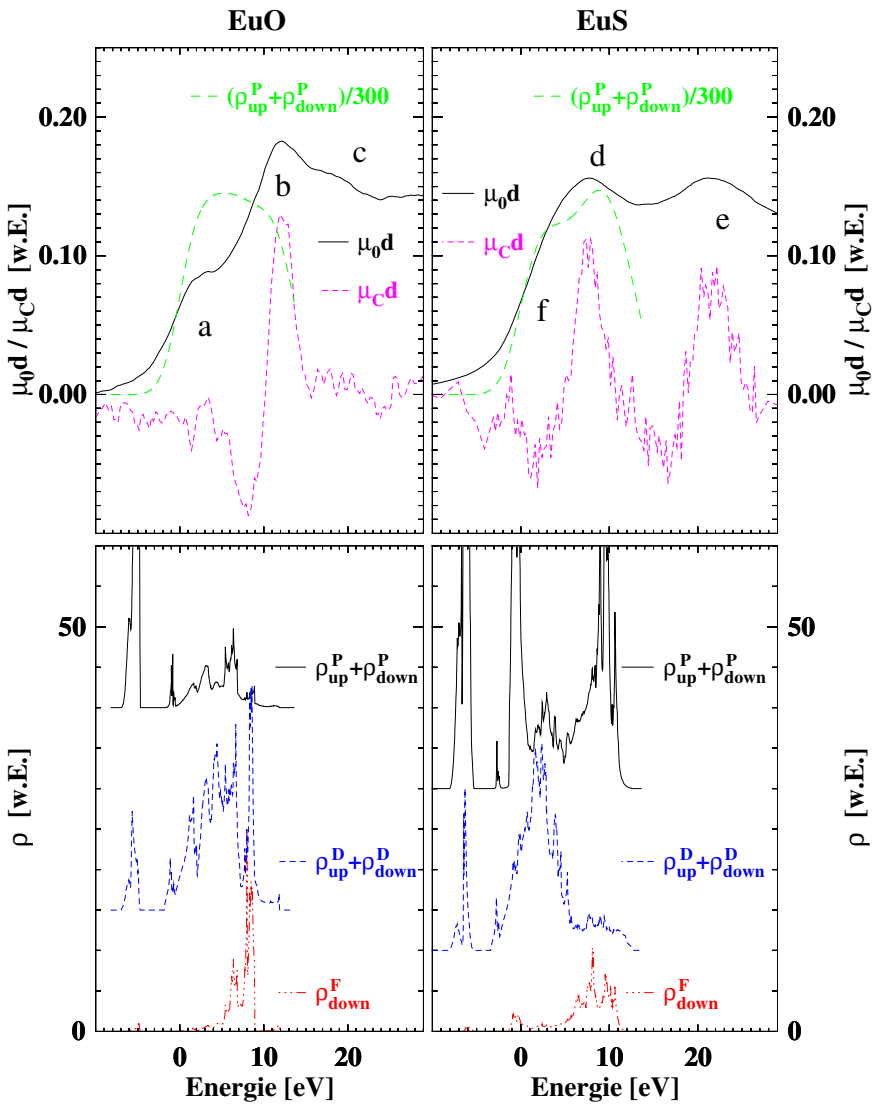


Abbildung 6.14: Vergleich der Europium L_1–Absorption von EuO (links) und EuS (rechts) mit den entsprechenden gemittelten Zustandsdichten [POP 00]; im oberen Teil der Abbildung sind die gemittelte (Linie) und die dichroische (Strich–Strich) Absorption mit der gemittelten Europium p–artigen Zustandsdichte (Strich/lang–Strich/lang) verglichen. Der Energienullpunkt ist für EuO mit 8052.1 eV, für EuS mit 8053.1 eV festgelegt worden. Die dichroische Absorption des EuO ist mit einem Faktor 100, die des EuS um einen Faktor 400 skaliert. Dem gegenüber gestellt, ist die gemittelte Zustandsdichte von EuO und EuS, aufgeteilt in p– (Linie), d– (Strich–Strich) und der Spin–down Komponente der 4f–artigen Zustände in den beiden unteren Bildern dargestellt. Zum besseren Vergleich ist die p–artige Zustandsdichte mit einem Faktor 10 und die 4f–artige Zustandsdichte mit einem Faktor 1/3 skaliert. (Erläuterungen finden sich im Text)

Kopplungen geringer ausgeprägt sind.

Eine Beschreibung der gemittelten wie dichroischen Absorption muß folglich die ato-

maren Wechselwirkungen des Endzustandes berücksichtigen. Wie die Diskussion der $L_{2,3}$–Absorption in Kapitel 6.3 gezeigt hat, entspricht der d–artige Anteil des EuO, der mit dem Übergang **b** energetisch übereinstimmt, der e_g–Symmetrie. Berücksichtigt man die intraatomare Hybridisierung, wie sie in einer Oktaeder–Umgebung vorliegt, so stellt man fest, daß $6p_z$–artige Orbitale mit den e_g–artigen Orbitalen hybridisiert sind. Der außergewöhnlich starke dichroische Effekt, der dem Übergang **b** zugeordnet werden kann, ist somit vergleichbar mit der an der $L_{2,3}$–Absorption festgestellten starken dichroischen Absorption im Fall der e_g–artigen Zustände des EuO. Diese wird in Kapitel 6.3 auf eine starke 4f–e_g–Austausch–Wechselwirkung zurückgeführt. Atomare Multiplett–Rechnungen, wie sie für die Beschreibung der $L_{2,3}$–Absorption gezeigt sind, liegen derzeit nicht vor. Bemerkenswert ist, daß eine ähnlich starke 4f–5d–Wechselwirkung im Fall des EuS nicht auftritt.

Über den hochenergetischen Teil des Spektrums (**c** und **e**) lassen sich derzeit keine Angaben machen. Die energetische Übereinstimmung mit dem Absorptionsspektrum des Eu_2O_3 weist auf eine Änderung des 4f–Ladungszustandes. Inwieweit Streuprozesse, wie sie bei den EXAFS–Strukturen auftreten, Ursache der Übergänge sind, kann nicht geklärt werden.

6.4.2 Die interatomare Kopplung mit Hilfe des Chalkogenides, die Sauerstoff K–Absorption

Die nachfolgenden Untersuchungen beschränken sich auf die Sauerstoff K–Absorption. Spektroskopische Untersuchungen und eine Analyse der Schwefel K–Absorption finden sich in [ROG 99]. Es konnte ein starkes dichroisches Signal nachgewiesen werden, woraus die Autoren schließen, daß eine starke Mischung der 4f–artigen Orbitale mit den 3p–artigen Schwefel–Zuständen vorliegt. Zusätzliche LMTO–Rechnungen zeigen, daß die 3p–Zustandsdichte der 4f–Zustandsdichte folgt. Hieraus schlußfolgern die Autoren, daß es sich um interatomar hybridisierte Zustände handelt.

Die in Abbildung 6.15 gezeigte gemittelte und dichroische Absorption der Sauerstoff K–Absorption ist an einem EuO–Einkristall am Meßplatz ID12B/ESRF unter Verwendung der TEY–Technik gemessen worden. Die Probe und die entsprechenden Versuchsbedingungen sind auf Seite 93 beschrieben. Das Maximum der weißen Linie ist auf die Absorptionsdicke $1\,\mu$d, die dichroische Absorption ist auf vollständige Photonenpolarisation normiert. Durch Vergleich mehrerer Spektren kann der systematische Fehler mit maximal 0.1 % angegeben werden. Der statistische Fehler pro Punkt beträgt etwa 0.2 %.

Ähnlich wie im Fall des $Eu_3Fe_5O_{12}$ wird die gemittelte Absorption des Sauerstoffes durch eine starke Vorkantenstruktur **a** und eine nachfolgende etwa 5 eV breite weiße Linie beschrieben, die drei verschiedene Beiträge **b**, **c** und **d** erkennen läßt (vergleiche Abbildung 5.7 auf Seite 76). Ein Vergleich mit dem in [ROG 99] dargestellten EuS–Spektrum zeigt, daß die Strukturen für EuO und EuS starke Ähnlichkeit zeigen. Die dichroische Absorption der Vorkantenstruktur **a** zeigt die für die K–Absorption typische dispersive Struktur. Eine deutlich ausgeprägte Assymmetrie, wie sie im Fall der Eisen K–Absorption in Kapitel 5.3.1 beziehungsweise an der Sauerstoff K–Absorption in Abbildung 5.7 gezeigt ist, kann nicht festgestellt werden. Dies ist, wie die Diskussion in Kapitel 5.3.2 zeigt, ein Hinweis, daß der Ladungstransfer vom Sauerstoff zu den benachbareten Europium–Ionen deutlich weniger als im $Eu_3Fe_5O_{12}$ ausgeprägt ist. Im Bereich der weißen Linie wird ein nur 1 eV breites Maximum von einem breiten negativen Effekt gefolgt. Der Vergleich mit der gemittelten Absorption zeigt, daß die energetische Lage

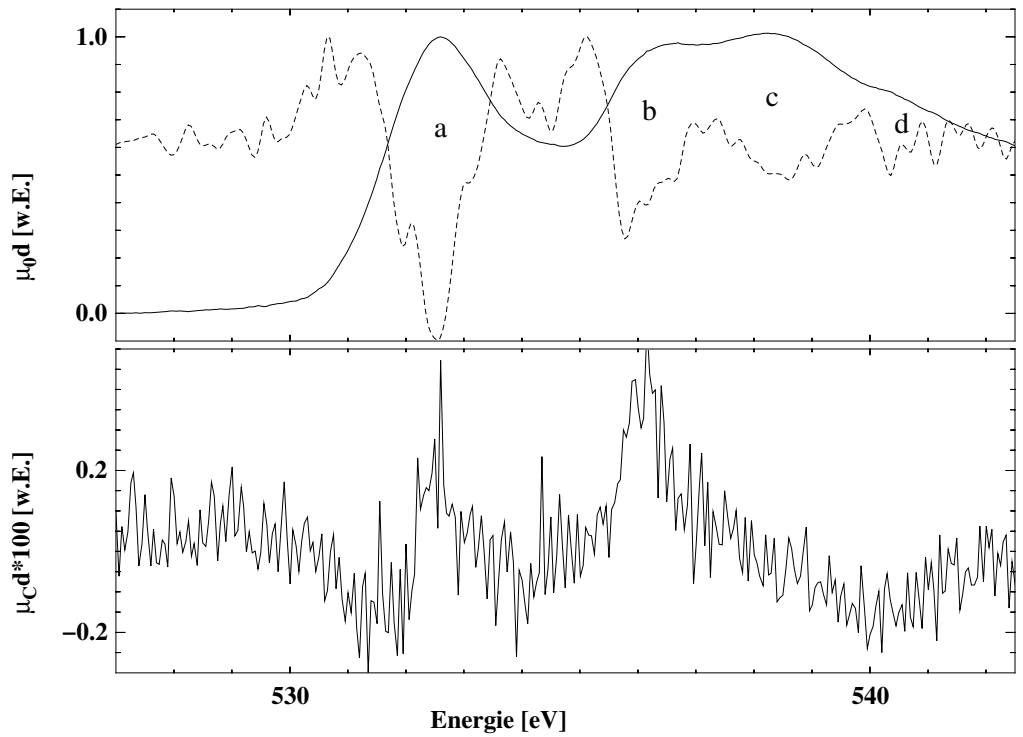


Abbildung 6.15: Darstellung der gemittelten (oben) und dichroischen (unten) Sauerstoff K–Absorption in EuO; der gemittelten Absorption (Linie) ist die zweite Ableitung (Strich–Strich) des Absorptionskoeffizienten gegenübergestellt.

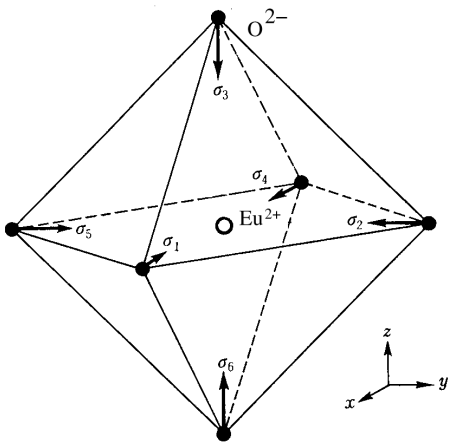


Abbildung 6.16: Schematischer Aufbau des EuO; Das Eu^{2+}–Ion ist von sechs O^{2-}–Ionen umgeben. Die im Text verwendete Nomenklatur bezieht sich auf das nebenstehende Koordinatensystem. Der Index 1 bis 6 bezieht sich auf die jeweiligen Sauerstoff–Positionen. [INUI].

des maximalen dichroischen Effektes mit dem Übergang **b** zusammenfällt. Die maximalen Amplituden des dichroischen Effektes liegen mit 0.5 % unter den beobachteten Effekten im $Eu_3Fe_5O_{12}$ und deutlich unter dem etwa 1 % des EuS.

Die Übergänge, die den Vorkantenbereich **a** bilden, sind auf Zustände des Anfangszustandes zurückzuführen, bei denen die p–artigen Orbitale des Sauerstoffes mit den d–artigen des Europiums interatomar hybridisiert sind. In Analogie zum Clustermodell aus Kapitel 3.3 läßt sich der Anfangszustand aus einer Summe $4f^7 + 4f^75d^1L$ bilden. Da

im kubischen Kristallfeld der Bahndrehimpuls der fünf Kristallfeld–Symmetrien ξ, η, ζ, u und v ausgelöscht ist (siehe Kapitel 2.1.2 auf Seite 7), können zum dichroischen Effekt nur Zustände beitragen, bei denen aufgrund der ζ_{5d}^{Eu} Spin–Bahn–Wechselwirkung eine weitere Mischung und Aufspaltung eintritt. Wie bereits in Kapitel 5.3.1 ausgeführt, ist dies nur für die Symmetrien ξ und η der Fall. Entsprechend der Kristallfeldsymmetrie werden die Wellenfunktionen mit t_{2g}–Symmetrie durch $\Phi_i = 1/\sqrt{N}\,(\Psi_i - \lambda_\pi \chi_{\pi,i})$ beschrieben. Der Index i beschreibt den Kristallfeldindex ξ, η und ζ, wie er im Anhang A.1 auf Seite I eingeführt wird. Die Sauerstoff–Wellenfunktionen $\chi_{\pi,i}$ lassen sich wie folgt konstruieren:

$$\chi_{\pi,\xi} = \frac{1}{2}\,(p_{3y} - p_{6y} + p_{2z} - p_{5z})\,, \tag{6.1}$$

$$\chi_{\pi,\eta} = \frac{1}{2}\,(p_{1z} - p_{4z} + p_{3x} - p_{6x})\,, \tag{6.2}$$

$$\chi_{\pi,\zeta} = \frac{1}{2}\,(p_{1y} - p_{4y} + p_{2x} - p_{5x})\,, \tag{6.3}$$

Der Index p_{3y} folgt der Nomenklatur, wie sie durch Abbildung 6.16 festgelegt ist. Die Darstellung der Wellenfunktionen in Kugelflächenfunktionen findet sich im Anhang A.1 auf Seite I. Die N und λ_π sind Faktoren, die entsprechend der Stärke der Hybridisierung bestimmt werden müssen [INUI]. Für jeweils eine Spinrichtung mischen aufgrund der Spin–Bahn–Wechselwirkung der 5d–Zustände ζ_{5d} die Zustände $\Phi_\xi \pm i\Phi_\eta$. Ihre energetische Aufspaltung beträgt für die Spin–up Komponente $\pm\zeta_{5d}$, für die Spin–down Komponente $\mp\zeta_{5d}/2$. Verwendet man als Darstellung die Kugelflächenfunktionen und berücksichtigt man, daß bei zirkular polarisierter Strahlung nur Zustände mit $Y^1_{\pm 1}$ bevölkert werden können, so erkennt man, daß der Zustand $\Phi_\xi + i\Phi_\eta$ ausschließlich durch einen Übergang mit einem Photon mit Helizität -1 im Endzustand bevölkert werden kann. Analog kann ein Übergang in den Zustand $\Phi_\xi - i\Phi_\eta$ nur durch Photonen positiver Helizität erfolgen. Im dichroischen Effekt ergeben sich somit für jede Elektronen–Spinrichtung eine zweifache Aufspaltung, wobei jeder Beitrag vollständig polarisiert ist und mit umgedrehtem Vorzeichen beiträgt. Der dispersive dichroische Effekt einer Spinrichtung ist somit mit dem dichroischen Effekt der Eisen K–Absorption aus Kapitel 5.3.1 vergleichbar. Da für die beiden Spin–Richtungen die energetische Lage der beiden Clusterzustände $\Phi_\xi \pm i\Phi_\eta$ sich umdreht, ergibt sich für beide Spinrichtungen ein der Form nach identischer dichroischer Effekt, jedoch mit unterschiedlichem Vorzeichen.

Besteht zwischen dem 4f–artigen und den 5d–artigen Zuständen des Europiums keine Wechselwirkung, so tritt keine Aufspaltung der 5d–Zustände nach den unterschiedlichen Spin–Richtungen auf und die Überlagerung der beiden Effekte führt zum Verschwinden des dichroischen Effektes an der Sauerstoff K–Absorption. Wie die Analyse der $L_{2,3}$–Absorption zeigt (vergleiche Kapitel 6.3), führt die 4f–5d–Austausch–Wechselwirkung zu einer Aufspaltung der Spin–up und Spin–down Komponenten. Es liegen keine Daten über die ζ_{5d} Spin–Bahn–Wechselwirkung der 5d–artigen Zustände vor. Vergleiche mit Zahlenwerten für die 4f–Gadolinium Spin–Bahn–Wechselwirkung $\zeta_{4f} = 0.197\,\mathrm{eV}$ [GRO 97] zeigen jedoch, daß die 4f–5d–Austausch–Wechselwirkung mit -1.1 eV (siehe Seite 102) deutlich dominiert. Um die 4f–5d–Wechselwirkung zu berechnen, kann folglich die Annahme, daß der Bahndrehimpuls des 5d–Zustandes ausgelöscht ist, in guter Näherung angewandt werden. Der beobachtete dichroische Effekt ist eine Superposition zweier Strukturen, die jeweils auf die beiden Spin–Komponenten zurückzuführen sind. Sie sind gegeneinander um die Spin–up und Spin–down Aufspaltung verschoben. Inwieweit die radiale Wellenfunktion am Ort des Sauerstoff–Ions durch die 4f–5d–Aus-

tausch–Wechselwirkung beeinflußt wird, kann im Rahmen dieser Überlegungen nicht festgestellt werden.

Wie Abbildung 6.15 zeigt, kann der zum Vorkantenbereich **a** korrespondierende dichroische Effekt durch eine (-+-)–Struktur beschrieben werden, wie er durch die oben beschriebene Überlagerung der beiden dispersiven Strukturen mit umgekehrten Vorzeichen zu erwarten ist. Die gesamte Breite der Struktur von etwa 4 eV entspricht der erwarten Struktur.

In Abbildung 6.17 ist der Absorptionskoeffizient, der dichroische Effekt und die verbreiterte p–artige Zustandsdichte des Sauerstoffes verschiedenen Zustandsdichten [POP 00] gegenübergestellt. Der Energienullpunkt der experimentellen Daten ist auf 530.15 eV festgelegt worden. Die Zustandsdichten sind mit Hilfe der LMTO–Theorie für den Anfangszustand von [POP 00] berechnet worden. Für den Vergleich zwischen verbreiterter Zustandsdichte und gemittelter Absorption ist die p–artige Zustandsdichte des Sauerstoffes, nachdem alle besetzten Zustände gleich Null gesetzt worden sind, mit einer Gauß–Kurve von 0.5 eV Breite verbreitert worden.

Wie der Vergleich zeigt, kann die gemittelte p–artige Zustandsdichte des Anfangszustandes die gemittelte Absorption nur unzureichend beschreiben. Insbesondere wird der Vorkantenbereich **a** durch eine Linie gebildet, wohingegen die gemittelte verbreiterte Zustandsdichte (Spin–up und Spin–down) eine zweifache Aufspaltung zeigt. Ursache der starken Abweichungen sind die interatomaren Wechselwirkungen, wie sie oben beschrieben sind. Diese führen im Endzustand durch die Multiplett–Struktur zu einer entsprechenden Verbreiterung. Im Bereich der weißen Linie **b** und **c** liegt eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen gemittelter Zustandsdichte und gemittelter Absorption vor. Der Vergleich mit den unterschiedlichen Symmetrien zeigt, daß die energetische Position des dichroischen Effektes mit der der e_g–artigen Zustandsdichte übereinstimmt. Ursache des dichroischen Effektes der weißen Linie sind folglich Zustände, die durch Hybridisierung von e_g– und Sauerstoff 2p–artigen Orbitalen entstanden sind. Die interatomare Hybridisierung in Kombination mit der intraatomaren Austausch–Wechselwirkung des Endzustandes ist folglich die Erklärung des dichroischen Effektes im Bereich **b** und **c**. Multiplett–Rechnungen, die auf einem *Anderson impurity model* beruhen, liegen nicht vor, so daß keine weiterführende Analyse durchgeführt werden kann. Da im Fall der e_g–Zustände keine Spin–Bahn–Aufspaltung auftreten kann (siehe oben) kann der dichroische Effekt nur erklärt werden, wenn der Anfangszustand der Europium–Ionen neben dem ^{8}S–Term angeregte Multiplett–Terme einschließt.

6.5 Zusammenfassung

Um den Einfluß der Hybridisierung von Orbitalen unterschiedlicher Symmetrie auf die gemittelte und dichroische Absorption zu untersuchen, sind die Europium $M_{4,5}$– (ausschließlich EuO), die $L_{2,3}$– und die L_1–Absorption in den magnetischen Halbleitern EuO und EuS untersucht worden. Zusätzlich ist die Sauerstoff K–Absorption analysiert und mit der in der Literatur diskutierten Schwefel K–Absorption in Beziehung gesetzt worden. Zur Analyse der Daten werden neben Modellen, die auf dem *Anderson impurity model* basieren, Zustandsdichten des Anfangszustandes herangezogen, die mit Hilfe der LMTO–Methode berechnet worden sind [POP 00]. Die Ergebnisse dieser Betrachtungen sind:

- *Die $M_{4,5}$–Absorption*: Aufgrund technischer Probleme ist nur die Europium $M_{4,5}$–Absorption des EuO vermessen worden. Sowohl die gemittelte wie auch dichroi-

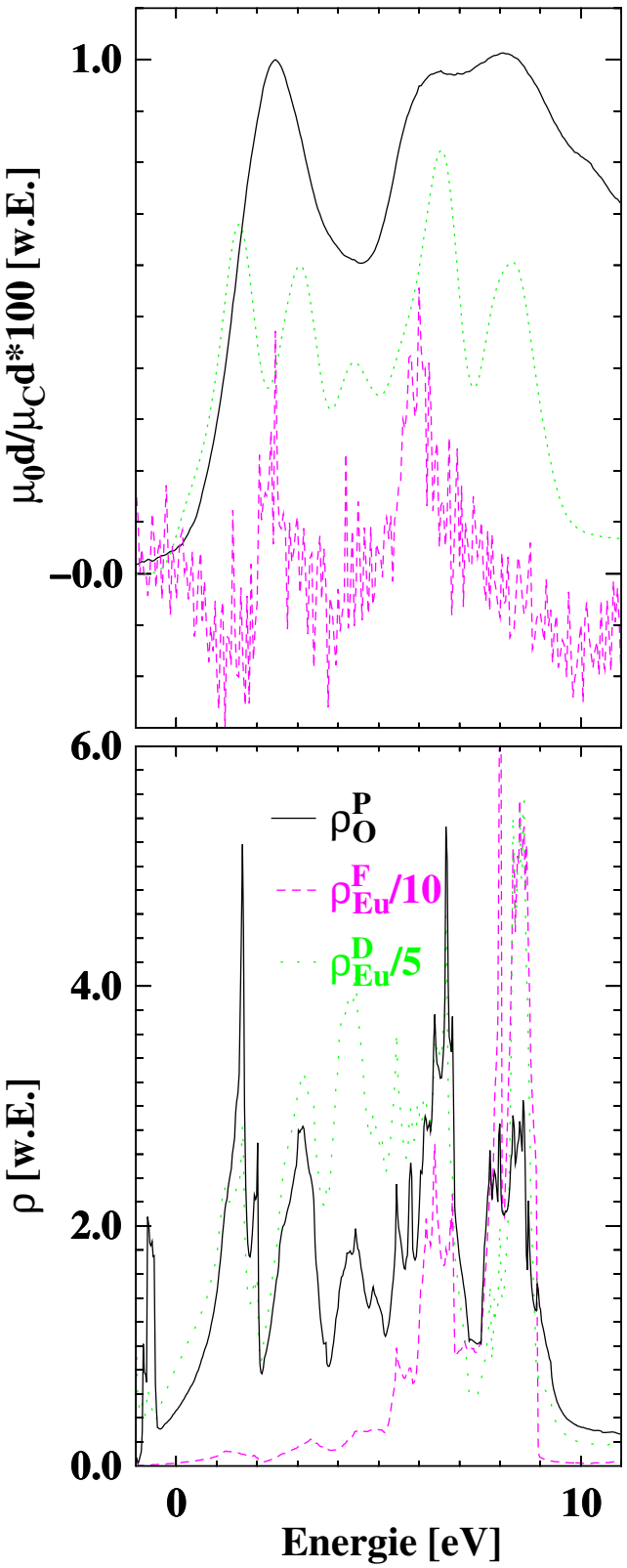


Abbildung 6.17: Vergleich der gemittelten und dichroischen Absorption (oben) mit den gemittelten Zustandsdichten des Leitungsbandes (unten). Die gemittelte Absorption (Linie), ihre zweite Ableitung (Punkt–Punkt) und die dichroische Absorption (Strich–Strich) entsprechen den in Abbildung 6.15 gezeigten Daten, wobei der Energienullpunkt auf 529.95 eV festgelegt worden ist. Demgegenüber sind die unterschiedlichen Symmetrien der Zustandsdichte gezeigt [POP 00]. Neben der Sauerstoff p–artigen ρ_O^P (Linie) ist die 4f–artige Europium ρ_{Eu}^F (Strich–Strich) und die 5d–artige ρ_{Eu}^D (Punkt–Punkt) gezeigt. Zum einfacheren Vergleich ist die ρ_{Eu}^F–Projektion mit 1/10 und die ρ_{Eu}^D mit 1/5 skaliert.

sche Absorption läßt sich näherungsweise durch atomare Multiplett–Rechnungen beschreiben. Es wird von einem $^8S_{7/2}$–Term und angeregten Multiplett–Termen als Anfangszustand und einer Überlagerung unterschiedlicher Multiplett–Terme

im Endzustand ausgegangen. Ein Vergleich mit dem gemittelten Absorptionsspektrum von Europium–Metall [THO 85] zeigt ein identisches Absorptionsprofil und bestätigt den ionischen Ansatz. Abweichungen zwischen gemittelter Absorption und den Ergebnissen atomarer Multiplett–Rechnungen können auf dreiwertige Europium–Anteile zurückgeführt werden. Der Mischungsanteil unterliegt einer zeitlichen Änderung und ist vermutlich auf die stabilste Oxyd–Konfiguration Eu_2O_3 zurückzuführen. Ob Teile der dreiwertigen Beimischungen ferromagnetisch zum zweiwertigen Europium–Anteil koppeln, kann nicht ausgeschlossen werden. Tritt dies auf, so muß von einem zusätzlichen Kopplungsmechanismus, dem Doppelaustausch, ausgegangen werden. Dieser ist eine Folge der nichtstöchiometrischen Zusammensetzung des Kristalls. Hinweise auf einwertige Europium–Anteile, wie sie für den Superaustausch, bei dem ein Elektronentransfer vom Sauerstoff zum 4f–artigen Orbital stattfindet, erwartet werden, können nicht gefunden werden. Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse der atomaren Multiplett–Rechnungen zeigen den stark ionischen Charakter der 4f–artigen Orbitale des Europiums in EuO.

- *Die $L_{2,3}$–Absorption*: Die gemittelte Absorption von EuO und EuS zeigt jeweils für ein Chalkogenid an beiden Absorptionskanten eine typische Aufspaltung der weißen Linie. Sie beträgt 3.5 eV für EuO und 2.1 eV im Fall von EuS. Die beobachteten Aufspaltungen entsprechen den in der Literatur bekannten Kristallfeld–Aufspaltungen. Für den dichroischen Effekt lassen sich ebenfalls große Ähnlichkeiten zwischen der L_3– und L_2–Absorption jeweils eines Europium–Chalkogenides finden. Wie im Fall der gemittelten Absorption unterscheidet sich der dichroische Effekt der beiden Probensysteme deutlich. Im Fall des EuS kann ein atomares Multiplett–Modell gefunden werden, das sowohl die dichroische wie gemittelte Absorption beschreibt. Grundlage des Modells ist die Annahme, daß der Bahndrehimpuls des 5d–artigen Elektrons im Endzustand ausgelöscht ist und der 4f–Zustand ausschließlich durch den $^8S_{7/2}$–Term beschrieben wird. Das dichroische Signal wird wesentlich durch die 4f–5d–Austausch–Wechselwirkung des Endzustandes bestimmt, während die Kristallfeld–Aufspaltung nur geringfügige Änderungen hervorruft. Durch die 4f–5d–Wechselwirkung, die mit -1.1 eV bestimmt wird, wird neben einer energetischen Aufspaltung der Spin–up und Spin–down Zustände eine unterschiedliche Übergangswahrscheinlichkeit für beide Spin–Zustände hervorgerufen. Im Fall des EuO kann die dichroische Absorption nur unzureichend beschrieben werden. Unter Annahme einer Kristallfeldaufspaltung von 3 eV wird die resultierende Breite des Effektes wiedergegeben, der Anteil der e_g–Zustände gegenüber den t_{2g}–artigen Zuständen jedoch unterschätzt. Die spinabhängige Zustandsdichte, die mit Hilfe von LMTO–Rechnungen bestimmt worden ist, zeigt, daß es im Fall des EuO im Gegensatz zum EuS zwischen den e_g–artigen Zuständen und den unbesetzten 4f–artigen Orbitalen eine starke Beeinflussung gibt. Wie an der $M_{4,5}$–Absorption können für beide Probensysteme dreiwertige Europium–Anteile nachgewiesen werden.

- *Die L_1–Absorption*: Die L_1–Absorption der beiden Probensysteme zeigt sowohl in der gemittelten wie in der dichroischen Absorption deutliche Unterschiede. Besonders augenfällig ist die für L_1–Absorption stark ausgeprägte dichroische Absorption von 1 % des Absorptionskoeffizienten im Fall des EuO. Die starken Abweichungen zwischen gemittelter Absorption und gemittelter 6p–artigen Zustandsdichte des

Anfangszustandes für beide Systeme macht deutlich, daß eine starke intraatomare Kopplung vorliegt und die Multiplett–Effekte des Endzustandes nicht vernachlässigt werden können. Aufgrund des stark ausgeprägten Dichroismus nimmt EuO eine Sonderstellung ein. Wie die Anfangszustandsdichten zeigen, stimmt die energetische Position des dichroischen Effektes mit der der e_g– und $4f_a own$–artigen Zustandsdichte überein. Die intraatomare Hybridisierung führt zu einer e_g– 6p–Mischung.

- *Die Sauerstoff K–Absorption*: Die gemittelte K–Absorption des Sauerstoffes entspricht der typischen Form von Oxyden (siehe Kapitel 5.3.2) und zeigt eine starke Ähnlichkeit mit der in der Literatur veröffentlichten Form der Schwefel K–Absorption des EuS. Neben einer deutlichen Vorkantenabsorption, die auf hybridisierte $2p^O$–$5d^{Eu}$ Zustände zurückzuführen ist, wird das Erscheinungsbild durch eine breite weiße Linie geprägt. Im Gegensatz zur dichroischen Absorption des Schwefels, der nach [ROG 99] über 1 % der gemittelten Absorption beträgt, zeigt das dichroische Spektrum des Sauerstoffes maximal 0.5 %. Der Ursprung der dichroischen Vorkantenabsorption kann in einem *Anderson impurity model*, das auf den Zuständen des EuO–Clusters beruht, auf die Spin-Bahn–Wechselwirkung der Europium 5d–Zustände zurückgeführt werden. Als weitere wesentliche Bedingung wird die dominierende 4f–5d–Austausch–Wechselwirkung gefunden, die eine energetische Aufspaltung der 5d–Spin–up– und Spin–down–Zustände zur Folge hat. Die deutlich ausgeprägte dichroische Absorption, die mit der weißen Linie einhergeht, entspricht der energetischen Lage, bei der LMTO–Berechnungen die Lage der unbesetzten 4f–artigen und $5de_g$–artigen Zustände vorhersagen.

In Hinblick auf den Magnetismus zeigen die Einzelergebnisse, daß im Fall des EuO stark lokalisierte magnetische 4f–Momente vorliegen, die durch ionische Zustände gut beschrieben werden können. Ein Ladungstransfer, wie er im Fall einer inter– oder intraatomaren Hybridisierung der 4f–artigen Zustände die Folge ist, kann nicht nachgewiesen werden, wohl aber die Beimischung angeregter Multiplett–Terme zum Anfangszustand.

Faßt man alle Ergebnisse zusammen, so wird deutlich, daß im Gegensatz zu EuS im Fall des EuO eine besonders starke inter– und intraatomare Kopplung der Zustände mit u– und v–Symmetrie an die 4f–artigen Zustände vorliegt. Die Zustände mit ξ– und η–Symmetrie zeigen eine ähnliche intraatomare Kopplung für beide Systeme. In bezug auf die magnetischen Kopplungskonstanten J_1 und J_2 kann folgendes Modell entwickelt werden:

- *Die nächste Nachbarwechselwirkung* J_1: Wie in Kapitel 6.1 beschrieben, wird die Kopplungskonstante J_1 durch Wellenfunktionen der ξ– und η–Symmetrie vermittelt. Gegenüber der Eu–O–Eu–Kopplung dominiert die direkte Eu–Eu–Kopplung, die stets zu einer ferromagnetischen Kopplung führt [GOO 63]. Wie die Diskussion zeigt, ist für beide Probensysteme die intraatomare Kopplung der 4f–artigen und t_{2g}–artigen Zustände annähernd identisch. Die deutliche Reduktion der Kopplungskonstante J_1 mit zunehmendem Eu–Eu–Abstand, wie es in Abbildung 6.3 zu erkennen ist, ist folglich auf die unterschiedliche interatomare Kopplung zurückzuführen. Aufgrund des zunehmenden Abstandes der Europium–Ionen wird der Überlapp der 5d–Wellenfunktionen benachbarter Europium–Ionen geringer. Diese Erklärung ist konsistent mit den Ergebnissen druckabhängiger Messungen [GON 98].

- *Die übernächste Nachbarwechselwirkung* J_1: Die Kopplungskonstante J_2 wird im wesentlichen durch Zustände der *u*– und *v*–Symmetrie vermittelt. Für diese Symmetrien zeigen die d–artigen Zustände des EuO eine deutlich stärkere intraatomare Kopplung an die 4f–artigen Zustände als die des EuS. Ein ähnliches Verhalten zeigen die 6p–artigen Zustände an der L_1–Absorption. Im Gegensatz dazu spiegelt der deutlich stärkere dichroische Effekt an der Schwefel K–Absorption im Vergleich zur Sauerstoff K–Absorption eine stärkere Kopplung des Schwefels an die 4f–Zustände des Europiums wider. Geht man im Fall von EuO von einer dominierenden Eu–Eu–Kopplung aus, die durch die Europium e_g– und 6p–Zustände in 100–Richtung vermittelt werden, so resultiert nach [GOO 63] aufgrund einer sogenannten Korrelationskopplung eine ferromagnetische Kopplung, wie sie beobachtet wird (siehe Abbildung 6.3). Im Gegensatz dazu dominiert für das EuS der Superaustausch. Die interatomare Hybridisierung der 3p–artigen Schwefel–Orbitale mit den e_g–artigen Zuständen des Europiums erlaubt einen Elektronentransfer. Da die parallele Orientierung des Spins des 5d–Elektrons energetisch die Günstigste ist, folgt für die Kopplung der übernächsten Europium–Nachbarn eine antiferromagnetische Kopplung [GOO 63]. Begünstigt wird im Fall des EuS ein Elektronentransfer durch die geringere Elektronegativität des Schwefels gegenüber dem Sauerstoff (siehe Abbildung 6.2).

Die Ergebnisse erlauben eine Entwicklung eines Modells der Kopplung, die das unterschiedliche makroskopische Verhalten der beiden Probensysteme erklärt. Demzufolge wird die nächste Nachbarwechselwirkung J_1 wesentlich durch die t_{2g}–artigen Europium–Zustände vermittelt. Ihre intraatomare Kopplung an die 4f–artigen Zustände ist annähernd unabhängig vom Gitterabstand. Hingegen ist die interatomare Kopplung stark duch den Überlapp und somit vom Bindungsabstand abhängig. Die übernächste Nachbarwechselwirkung J_2 ist vom Zusammenspiel der Eu–Eu–Kopplung über die e_g– und 6p–Zustände und der Eu–O/S–Eu–Kopplung über den Superaustausch (e_g–2/3p–e_g) abhängig. Während im Fall des EuO die Eu–Eu überwiegt und zu einer positiven Kopplungskonstante führt, wird im Fall des EuS J_2 durch den antiferromagnetischen Superaustausch dominiert.

Tabellenverzeichnis

3.1 Mögliche Übergänge an der $L_{2,3}$–Absorption [SMI92]; 22
3.2 Wechselwirkungsenergien in Ni–Verbindungen 35

A.1 Erskine–Stern Modell III
A.2 Zusammenhang SO_3– O_h–Symmetrie IV
A.3 Atomarer Grundzustand von 3d/5d–Systemen IV
A.4 Atomarer Grundzustand von 3d/5d–Spin–Systemen V

B.1 Polarisationsgrad Harter Röntgenbereich VIII

C.1 Ion–Abstände in $Eu_3Fe_5O_{12}$ XI

Abbildungsverzeichnis

2.1 Der Superaustausch . . . 11
2.2 Der Superaustausch für 4f–Elemente . . . 12
2.3 Konfigurationen der Übergangsmetalle . . . 13
2.4 Auswirkung des Kristallfeldes . . . 13
2.5 Konfigurationen der Selten–Erd–Verbindungen . . . 14

3.1 Einfluß des Kristallfeldes . . . 26
3.2 Einflüsse des Multipletts auf das dichroische Spektrum . . . 28
3.3 Fe K–Absorption im *Anderson Impurity Model* . . . 29
3.4 Fe K–Absorption . . . 30
3.5 XMCD an $L_{2,3}$–Absorption . . . 37
3.6 XMCD und 5d-4f Austauschwechselwirkung . . . 37

4.1 Total–Electron–Sample–Yield . . . 42
4.2 TEY–Signalentstehung . . . 43
4.3 Transmissionsexperiment . . . 44
4.4 Die Synchrotronstrahlung . . . 47
4.5 Der Polarisationsgrad der Synchrotronstrahlung . . . 49
4.6 Meßaufbau im weichen Röntgenbereich . . . 51
4.7 Meßaufbau im harten Röntgenbereich . . . 53
4.8 Rockingkurve . . . 54
4.9 DuMond–Diagramme . . . 56
4.10 Auflösungsfunktion . . . 58

5.1 $Eu_3Fe_5O_{12}$ – Fe $L_{2,3}$–Absorption . . . 66
5.2 $Eu_3Fe_5O_{12}$ – Multiplett–Struktur der Fe $L_{2,3}$ Absorption . . . 67
5.3 $Ho_3Fe_5O_{12}$ – Die Fe K–Absorption . . . 69
5.4 $Ho_3Fe_5O_{12}$ – Die Fe K–Absorption/Theorie . . . 71
5.5 Fe K–Absorption im *Anderson Impurity Model* . . . 71
5.6 $Ho_3Fe_5O_{12}$ – Die Fe K–Absorption/Vorkantenabsorption . . . 74
5.7 $Eu_3Fe_5O_{12}$ – Die O K–Absorption . . . 76
5.8 Ho/$Eu_3Fe_5O_{12}$ – Vergleich O/Fe K–Absorption . . . 78
5.9 $Eu_3Fe_5O_{12}$ – Die Eu $M_{4,5}$ Absorption . . . 79
5.10 $Eu_3Fe_5O_{12}$ – Vergleich Eu $M_{4,5}$ Absorption/Multiplett–Rechnung . . . 80
5.11 $Ho_3Fe_5O_{12}$ – Die Temperaturabhängigkeit der Ho $L_{2,3}$ Absorption . . . 82
5.12 Atomare Multiplett Rechnungen der Selten–Erd $L_{2,3}$ Absorption . . . 83
5.13 $Ho_3Fe_5O_{12}$ – Magnetometermessungen . . . 88

6.1 Kistallstruktur und magnetische Kopplung / EuO . . . 90
6.2 Zustandsdichte der Eu–Chalkogenide . . . 91
6.3 Austauschkonstanten der EuX, X=O,S,Se,Te . . . 92

6.4 EuO – $M_{5,4}$; Vergleich mit Gd^{3+} Multiplett 94
6.5 EuO – $M_{5,4}$ Eu^{3+}–Zeitliche Entwicklung 95
6.6 Eu^{3+}–Anteil am EuO–Spektrum 96
6.7 Eu^{2+}–Anteil am EuO–Spektrums 97
6.8 Vergleich der $M_{4,5}$–Absorption von Tb und Eu mit Multiplett–Rechnungen 98
6.9 Vergleich der Eu $L_{2,3}$–Absorption von EuO/EuS 99
6.10 Vergleich der Eu L_2–Absorption mit LMTO–Rechnungen 101
6.11 Vergleich der EuS $L_{2,3}$–Absorption mit atomaren Multiplett–Rechnung . 103
6.12 XMCD an der Eu^{2+} $L_{2,3}$–Absorption 104
6.13 Vergleich der EuO/EuS L_1–Absorption 106
6.14 Vergleich der EuO/EuS L_1–Absorption mit LMTO–Rechnungen 108
6.15 Die O K–Absorption von EuO 110
6.16 Schematischer Überblick:Oktaeder 110
6.17 Die O K–Kante von EuO/LMTO–Rechnungen 113

C.1 $Eu_3Fe_5O_{12}$ – Kristallstruktur IX
C.2 $Eu_3Fe_5O_{12}$ – Orientierung der O–Atome X
C.3 $Eu_3Fe_5O_{12}$ – Nachbarschaft der Ionen XII

Literaturverzeichnis

[AHL 98] D. O. Ahlers Doktorarbeit, Universität Würzburg (1998).

[ALT 93] M. Altarelli, Phys. Rev. B, **47**, 597 (1993).

[ALT 99] M. Altarelli, *mündliche Mitteilung anlässlich eines Vortrages am HASYLAB/DESY* (1999).

[AND 64] E. Anderson, Phys. Rev., **134**, 1581 (1964).

[AND 61] P. Anderson, Phys. Rev., **124**, 41 (1961).

[ARP 93] U. Arp, B. Lagutin, G. Materlik, D. Petrov, B. Sonntag, L. Sukhorukov, J. Phys. B, **26**, 4381 (1993).

[BART 97] F. Bartolome, J.M. Tonnerre, L. Seve, D. Raoux, J. Chaboy, L. M. Gracia, M. Krisch, C.C. Kao, Phys. Rev. Lett., **79**, 3775 (1997).

[BER 56] F. Bertaut, F. Forrat, Compt. Rend., **242**, 382 (1956).

[BER 57] F. Bertaut, R. Pauthenet, Proc. Inst. Elec. Eng., **B104**, 261 (1957).

[BER 81] A. Berton,J. Chaussy, J. Odin, R. Rammal, J. Souletie, J. Tholence, R. Tournier, F. Holtzberg, S. Molnar, J. Appl. Phys., **52** (3), 1763 (1981).

[BASF 95] BASF / Jakusch, *schriftliche Mittteilung* Ref. 02.03.95/wü–051 VIT/PM–J 653 (1995).

[BAU 98] V. Nunez, C. Majkrzak, G. Springholz, G. Bauer, T. Giebultowicz, H. Kepa, K. Goldman, Superlattices and Microstructures, **23**, 41 (1998).

[BEA 67] J. A. Bearden, A. F. Burr, Rev. Mod. Phys., **39**, 125 (1967).

[BLA 93] P. Blaha, *schriftliche Mitteilung* (1993).

[BOE 94] T. Böske, W. Clemens, C. Carbone, W. Eberhardt, Phys. Rev. B, **49**, 4003 (1994).

[BOC 99] S. Bocharov, G. Dräger, D. Heumann, A. Simunek, O. Sipr, Phys. Rev. B, **58**, 7668 (1998).

[BOR 33] M. Born, *Lehrbuch der elektromagnetischen Lichttheorie* (1933).

[BOR 87] G. Borstel, W. Borgiel, W. Nolting, Phys. Rev. B, **36**, 5301 (1987).

[CAL 98] W. A. Caliebe, C.–C. Kao, J. B. Hastings, M. Taguchi, A. Kotani, T. Uozumi, F. M. F. de Groot, Phys. Rev. B, **58**, 13452 (1998).

[CAR 91] P. Cara, B. Harmon, B. Thole, M. Altarelli, G. Sawatzky, Phys. Rev. Lett., **66**, 2495 (1991).

[CAR 93] P. Cara, B. Thole, M. Altarelli, X. Wang, Phys. Rev. Lett., **70**, 694 (1993).

[CHA 77] B. L. Chamberland, *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences* (1977).

[CHE 95] C.T. Chen, Y. Idzerda, H. Lin, N. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. Ho, E. Pellegrin, F. Sette, Phys. Rev. Lett., **75**, 152 (1995).

[COL 91] C. Colliex, T. Manoubi, C. Ortiz, Phys. Rev. B, **44**, 11402 (1991).

[CON 35] E. Condon, G. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, University Press, Cambridge (1935).

[COW 81] R. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, University of California Press, Berkeley, 307 (1981).

[CRY 68] *International Tables of X–Ray Crystallography* , Band 1-3, The Kynoch Press (1968).

[DAR 61] F. J Darnell, J. Appl. Phys., **32**, 1269 (1961).

[DUM 37] J. DuMond, Phys. Rev., **52**, 873 (1937).

[ELL 94] P. Elleaume, Journal of Synchrotron Radiation, **1**, 19 (1994).

[ELP 93] J. Elp, S. George, G. Peng, B. Searle, Z. Zhou, M. Adams, C. Chen, S. Cramer, SPIE **2010**, 181 (1993).

[EBE 96] H. Ebert, Rep. Prog. Phys., **59**, 1665 (1996).

[EBE 00] H. Ebert, *schriftliche Mitteilung* (2000).

[ERS 75] L. Erskine, E. Stern, Phys. Rev B, **12**, 6785 (1991).

[ESP 62] G. P. Espinosa, J. Chem. Phys., **37**, 2344 (1962).

[EAS 69] D. E. Eastman, F. Holtzberg, S. Methfessel, Phys. Rev. Lett., **23**, 226 (1969).

[FLI 75] R. Flitsch, S. Raider, J. Vac. Sci. Technol., **12**, 305 (1975).

[FOL 58] L. Foldy, S. Wouthuysen, Phys. Rev., **78**, 29 (1958).

[FUK 99] K. Fukui, H. Matsuyama, I. Harada, J. Parlebas, A. Kotani, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **104**, 67 (1999).

[FUK 00a] K. Fukui, A. Kotani, *private Mitteilung* (2000).

[FUK 00a] K. Fukui, A. Kotani, *private Mitteilung* (2000).

[GEL 57] S. Geller, M. A. Gilleo, J. Phys. Chem. Solids, **3**, 30 (1957).

[GEL 59] S. Geller, R. Bozorth, M. A. Gilleo, C. Miller, J. Phys. Chem. Solids, **12**, 111 (1959).

[GEL 63] S. Geller, H. J. Williams, R. C. Sherwood, J. P. Remeika, G. P. Espinosa, Phys. Rev., **131**, 1080 (1963).

[GEL 65] S. Geller, J. P. Remeika, R. C. Sherwood, H. J. Williams, G. P. Espinosa, Phys. Rev., **137**, A1034, (1965).

[GEL 66] S. Geller, J. Cape, G. Espinosa, D. Leslie, Phys. Rev., **148**, 522 (1966).

[GIL 80] M. A. Gilleo, **Ferromagnetic Materials Volume 2** Edited by E. P. Wohlfahrth North–Holland Publishing Company (1980).

[GOE 89] J. B. Goedkoop Proefschrift aan de Katholieke Universiteit te Nijmegen, *ISBN 90–9003127–8* (1989).

[GOE 00] E. Goering, S. Gold, G. Schütz, *akzeptiert*

[GON 98] I. Goncharenko, I. Mirebeau, Phys. Rev. Lett., **80**, 1082 (1998).

[GOO 63] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond* (Interscience, New York 1963) Chap. 3 (1963).

[GUI 64] M. Guillot, R. Pauthenet, Compt. Rend., **259**, 1303, (1964).

[GRO 89] F. de Groot, M. Grioni, J. Fuggle, J. Ghijsen, G. Sawatzky, H. Petersen, Phys. Rev. B, **40**, 5715 (1989).

[GRO 94] F. de Groot, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **67**, 529 (1994).

[GRO 95] F. de Groot, S. Pizzini, A. Fontaine, K. Hämäläinen, C. Kao, J. Hastings, Phys. Rev. B, **51**, 1045 (1995).

[GRO 97] F. de Groot, M. Nakakazawa, A. Kotani, M. H. Krisch, F. Sette, Phys. Rev. B, **56**, 7285 (1997).

[GRO 00] F. de Groot, *private Mitteilung* (2000).

[HAE 92] K. Hämäläinen, C. Kao, J. Hastings, D. Siddons, L. Berman, V. Stojanoff, S, Cramer, Phys. Rev. B, **46**, 14274 (1992).

[HAR 74] B. Harmon, A. Freeman, Phys. Rev. B, **10**, 1979 (1974).

[HAR 96] I. Harada, T. Suzuki, A. Kotani, J. Phys. Soc. Jpn., **65**, 3016 (1996).

[HEL 94] K. H. Hellwege, **Einführung in die Festkörperphysik**, *Springerverlag ISBN 3–540–18927–0 3.Auflage* (1994).

[IDZ 94] Y. Idzerda, C.T. Chen, H. Lin, G. Meigs, G. Ho, C.–C. Kao, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A, **347**, 134, (1994).

[IGA 94] J. Igarashi, K. Hirai, Phys. Rev. B, **50**, 17820, (1994).

[INUI] T. Inui, Y. Tanabe, Y. Onodera, **Group Theory and Its Applications in Physics**, *Springer Series in Solid–State Sciences 78 / ISBN 0–387–19105–4*

[JAC 74] J. Jackson, *Clasical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, Chichester (1974).

[JAK] Jakusch, **BSAF** *schriftliche Mitteilung*

[JO 93] T. Jo, S. Imada, J. Phys Soc. Jpn., **62**, 3721 (1993).

[KAN 59] J. Kanamori, Phys. Chem. Solids, **10**, 87, (1959).

[KAN 63] J. Kanamori, in *Anisotropy and Magnetostriction of Ferromagnetic and Antiferromagnetic Materials*, Magnetism Vol. I, Section 12.8 (Academic, New York, 1963).

[KRA 56] H. A. Kramers, **Collected scientific papers** Amsterdam (1956).

[KRA 95] S. Kraft, Doktorarbeit, Universität Braunschweig (1995).

[KRI 95] M. H. Krisch, C. C. Kao, F. Sette, W. A. Caliebe, K. Hämäläinen, J. B. Hastings, Phys. Rev. Lett., **74**, 24 (1995).

[KLE 29] O. Klein, Y. Nishina, Z. Phys., **52**, 853 (1929).

[KNU 95] M. Knülle, Promotion Technische Universität München (1995).

[KOC 83] E. Koch, Synchrotron radiation – a powerful tool in science, in **Handbook on synchrotron radiation**, Nort–Holland Publishing Company, Amsterdam (1983).

[KOE 96] U. Köbler, R. Mueller, L. Smardz, D. Maier, K. Fischer, B. Olefs, W. Zinn, Z. Phys. B, 100, 497, (1996).

[KOT 92] A. Kotani, K. Okada, Core–level spectroscopy in transition metal compounds, in *Recent Advances in Magnetism of Transition Metal Compounds*, World Scientific, Singapure (1992).

[KRO 83] A. Krolzig, G. Materlik, M. Swars, J. Zegenhagen, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., **219**, 430, (1983).

[KUI 92] P. Kuiper, *private Mitteilung* (1992).

[LAA 86] G. van der Laan, J. C. Fuggle, M. P. van Dijk, A. J. Burggraaf, J. M. Esteva, R. C. Karnatak, J. Phys. Chem. Solids, **47**, 413 (1986).

[LAA 91] G. van der Laan, B. Thole, Phys. Rev. B, **43**, 13401 (1991).

[LAA 96] G. van der Laan, Phys. Rev. B **55**, 8086 (1996).

[LAA 97] G. van der Laan, B. Thole, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **86**, 57 (1997).

[Land] Landolt–Börnstein–Tabellen

[LOE 96] P. Loeffen, R. Pettifer, S. Müllender, M. Veenendaal, J. Röhler, D. Sivia, Phys. Rev. B, **54**, 14877 (1996).

[MAR] W. Martin, R. Zalubas, L. Hagan *Atomic Energy Levels – The Rare–Earth Elements* Nat. Stand. Ref. Data, Ser. Nat. Bur. Stand. (U.S.) **60**

[MAT 83A] G. Materlik, J. E. Müller, J. W. Wilkins, Phys. Rev. Lett., **50**, 267 (1983).

[MAT 83B] G. Materlik, B. Sonntag, M. Tausch, Phys. Rev. Lett., **51**, 1300 (1983).

[MAY 85] T. Mayer–Kuckuk, *Atomphysik* (Teubner Studienbücher Physik) zB. /Kap. 3.4 (1985).

[MER 74] L. Merz *Grundkurs der Regelungstechnik* (1976).

[MYE 68] S. M. Myers, J. P. Remeika, H. Meyer, Phys. Rev., **170**, 520 (1968).

[NIE 58] J. Nielsen, E. Dearborn, J. Phys. Chem. Solids, **5**, 202 (1958).

[NOL 86] W. Nolting, *Quantentheorie des Magnetismus 1 & 2* (Teubner Studienbücher, Stuttgard) Band 1/Kap. 5.2.1 (1986).

[NOL 95] W. Nolting, *Grundkurs: Theoretische Physik / 7.Viel–Teilchen–Theorie* (Zimmermann–Neufang, Ulmen) Band zB. 7/Kap. 2.1.2 oder 5.5.2 (1995).

[NOL 87] W. Nolting, G. Borstel, W. Borgiel, Phys. Rev. B, **35**, 7015 (1987).

[PAR 57] L. Parratt, C. Hempstead, E. Jossem Phys. Rev., **105**, 1228 (1957).

[POP 00] V. Popescu, H. Ebert, *private Mitteilung* (2000).

[PIL 97] B. Pillep, M. Fröba, M. Phillips, J. Wong, G. Stucky, P. Behrens, Solid State Commun., **103**, 203 (1997).

[ROG 99] A. Rogalev, J. Goulon, C. Brouder, J. Phys. Condens. Matter, **11**, 1115 (1999).

[SCH 46] J. Schwinger, Phys. Rev., **70**, 798 (1946).

[SCH 49] J. Schwinger, Phys. Rev., **75**, 1912 (1949).

[SCH 54] J. Schwinger, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S., **40**, 132 (1954).

[SCH 90] F. Schwabl, *Quantenmechanik*, Springer–Verlag ISBN 0–387–52359–6 (1990).

[SCH 95] M. Schmidbauer, A. L.D. Kilcoyne, H.-M. Köppe, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw Phys. Rev. A, **52**, 2095 (1995).

[SCH 98] J. Schwitalla, H. Ebert, Phys. Rev. Lett., **80**, 20 (1998).

[SCH 98a] S. Schröder, *Advances in Spectroscopy* **26**, John Wiley & Sons, Chichester (1998).

[SMI 92] N. V. Smith, C. T. Chen, F. Sette, L. F. Mattheiss, Phys. Rev. B, **46**, 1023 (1992).

[STE 81] E. Stern, K. Kim, Phys. Rev. B, **23**, 3781 (1981).

[STI 85] J. Stich, J. Kübler, Solid State Comm., **53**, 529 (1985).

[SUG 70] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kitamura, *Multiplets of Transition Metal Ions*, Academic Press, New York (1970).

[TAG 96] M.Takahasi, K. Mitsui, Phys. Rev. B, **54**, 11298 (1996).

[TAG 97] M.Taguchi, T. Uozumi, A. Kotani, J. Phys. Soc. Jpn., **66**, 247 (1997).

[THO 85] B. Thole, G. van der Laan, J. Fuggle, G. Sawatzky, R. Karnatak, J. Esteva, Phys. Rev. B, **32**, 5107 (1985).

[TIN 64] M. Tinkham, *Groop Theory and Quantum Mechanics*, McGraw–Hill, New York (1964).

[VEE 97] M. van Veenendaal, J. Goedkoop, B. Thole, Phys. Rev. Lett., **78**, 1162 (1997).

[VIC 49] J. A. Victoreen, J. Appl. Phys., **20**, 1141 (1949).

[VOR 98] In Vorbereitung **XIRS on $Eu_3Fe_5O_{12}$**

[WES 97] T. Westre, P. Kennepohl, J. DeWitt, B. Hedman, K. Hodgson, E. Solomon, J. Am. Chem. Soc., **119**, 6297 (1997).

[WER 00] Ph. Wernet, J. Schulz, B. Sonntag, K. Gedehusen, P. Zimmermann, M. Martins, C. Bethke, F. Hillebrecht, Phys. Rev. B, **im Druck** (2000).

[WHITE] R. M. White, **Quantum Theory of Magnetism**, *Springer Series in Solid–State Sciences 32, ISBN 0–387–11462–9*

[WHI 59] R. L White, J. P. Andelin (Jr.), Phys. Rev., **115**, 1435 (1959).

[WIE 98] H. Wiedemann, *Particle Accelerator Physics*, Springer, Berlin (1998).

[WIN 94] H. Winick, *Synchrotron Radiation Sources*, World Scientific, Sinapore (1994).

[WOH 80] M. Gilleo, *Ferromagnetic Insulators: Garnets* in E. Wohlfarth, **Ferromagnetic Materials** (1980).

[WYC 74] E. G. Wyckoff, *Crystal structures* 4th ed., Interscience (1974).

[ZEL 88] R. Zeller, Z. Phys. B, **72**, 79 (1988).

Anhang A

Theoretische Grundlagen

A.1 Darstellung der Bandstruktur im Rahmen der LCAO am Beispiel eines Krstallfeldes der Symmetrie O_h

$$
\begin{aligned}
t_{2g} &= \left\{ \begin{array}{lllll} d_{yz} & = & \Phi_\xi & = & \frac{i}{\sqrt{2}}\{Y_{2+1} + Y_{2-1}\} \\ d_{zx} & = & \Phi_\eta & = & \frac{1}{\sqrt{2}}\{-Y_{2+1} + Y_{2-1}\}, \\ d_{xy} & = & \Phi_\zeta & = & \frac{i}{\sqrt{2}}\{-Y_{2+2} + Y_{2-2}\}, \end{array} \right. \quad , \\
e_g &= \left\{ \begin{array}{llllll} d_{z^2} & = & \Phi_u & = & Y_{2+0} \\ d_{x^2-y^2} & = & \Phi_v & = & \frac{1}{\sqrt{2}}\{Y_{2+2} + Y_{2-2}\}, \end{array} \right. \quad ,
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
p_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_{1+1} + Y_{1-1}\right) \\
p_y &= \frac{i}{\sqrt{2}}\left(-Y_{1+1} + Y_{1-1}\right) \\
p_z &= \frac{1}{\sqrt{2}} Y_{10}
\end{aligned}
$$

Die inter–atomare Hybridisierung der d–artigen Orbitale des Zentralatoms mit den umgebenden p–artigen Orbitalen (Nomenklatur siehe Seite 110):

$$
\begin{aligned}
\chi_{\pi,\xi} &= \frac{1}{2}\left(p_{3y} - p_{6y} + p_{2z} - p_{5z}\right), \\
\chi_{\pi,\eta} &= \frac{1}{2}\left(p_{1z} - p_{4z} + p_{3x} - p_{6x}\right), \\
\chi_{\pi,\zeta} &= \frac{1}{2}\left(p_{1y} - p_{4y} + p_{2x} - p_{5x}\right),
\end{aligned}
$$

Die jeweiligen inter–atomaren Hybridisierungen führen zu den π–artigen Bindungen; die Wellenfunktionen setzen sich aus $\Phi_i = 1/\sqrt{N}\left(\Psi_i - \lambda_\pi \chi_{\pi,i}\right)$ zusammen. Der Index i beschreibt den Kristallfeldindex ξ, η und ζ; N ist ein Normierungsfaktor und λ_π beschreibt die Stärke der inter–atomaren Hybridisierung.

In analoger Weise können die σ–Bindungen bestimmt werden:

$$\begin{aligned}\chi_{s,u} &= \frac{1}{\sqrt{12}}\left(2s_3 + 2s_6 - s_1 - s_4 - s_2 - s_5\right), \\ \chi_{s,v} &= \frac{1}{2}\left(s_1 + s_4 - s_2 - s_5\right),\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\chi_{\sigma,u} &= \frac{1}{\sqrt{12}}\left(-2p_{3z} + 2p_{6z} + p_{1x} - p_{4x} + p_{2y} - p_{5y}\right), \\ \chi_{\sigma,v} &= \frac{1}{2}\left(-p_{1x} + p_{4x} + p_{2y} - p_{5y}\right),\end{aligned}$$

$\Phi_i = 1/\sqrt{N_e}\,(\Psi_i - \lambda_\sigma\chi_{\sigma,i} - \lambda_s\chi_{s,i})$ sind die resultierenden Wellenfunktionenen. Der Index i beschreibt den Kristallfeldindex u und v; N_e ist ein Normierungsfaktor und λ_σ und λ_s beschreiben die Stärke der jeweiligen inter–atomaren Hybridisierung.

A.2 Darstellung des Dipoloperators in Kugelflächenfunktionen

Sowohl der Dipoloperator, als auch der der Polarisationsvektor $\hat{\epsilon}$ wird in seinen sphärischen Komponenten angegeben:

$$\epsilon_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{\epsilon}_x + i\hat{\epsilon}_y\right),\ \epsilon_0 = \hat{\epsilon}_z,\ \epsilon_1 = +\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{\epsilon}_x - i\hat{\epsilon}_y\right)$$

analog erhält man für den Ortsoperator

$$\begin{aligned}r_1 &= -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(x + iy\right) = r\sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_{1,1}\left(\Theta,\Phi\right) \\ r_0 &= z = r\sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_{1,0}\left(\Theta,\Phi\right) \\ r_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(x - iy\right) = r\sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_{1,-1}\left(\Theta,\Phi\right)\end{aligned}$$

A.3 Erskine–Stern Modell der Absorption

A.4 Schönflies–Symbole

Der Zusammenhang zwischen der Darstellung der shpärischen und der kubischen Symmetrie ist in Tabelle A.2 unter Verwendung der Schönflies–Symbole gegeben. Allgemein kann unter Verwendung der Charaktertafeln der jeweilien Klustersymmetrie der entsprechende Zusammenhang zwischen shphärischer und gebrochener Symmetrie ermittelt werden.

	Spherical harmonic	Slater-Koster LCAO
$\|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle$	$Y_{00}^{\uparrow}$	$s^{\uparrow}$
$\|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle$	$Y_{00}^{\downarrow}$	$s^{\downarrow}$
$\|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}Y_{10}^{\uparrow}+\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}Y_{11}^{\downarrow}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}p_z^{\uparrow}-\frac{1}{\sqrt{3}}(p_x^{\downarrow}+ip_y^{\downarrow})$
$\|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle$	$-\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}Y_{1-1}^{\uparrow}+\frac{1}{\sqrt{3}}Y_{10}^{\downarrow}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}(p_x^{\uparrow}-ip_y^{\uparrow})+\frac{1}{\sqrt{3}}p_z^{\downarrow}$
$\|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\rangle$	$Y_{11}^{\uparrow}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}(p_x^{\uparrow}+ip_y^{\uparrow})$
$\|\frac{3}{2},\frac{1}{2}\rangle$	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}Y_{10}^{\uparrow}+\frac{1}{\sqrt{3}}Y_{11}^{\downarrow}$	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}p_z^{\uparrow}-\frac{1}{\sqrt{6}}(p_x^{\downarrow}+ip_y^{\downarrow})$
$\|\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{3}}Y_{1-1}^{\uparrow}+\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}Y_{10}^{\downarrow}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}(p_x^{\uparrow}-ip_y^{\uparrow})+\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}p_z^{\downarrow}$
$\|\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\rangle$	$Y_{1-1}^{\downarrow}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_x^{\downarrow}-ip_y^{\downarrow})$
$\|\frac{3}{3},\frac{3}{2}\rangle$	$-\frac{\sqrt{5}}{5}Y_{21}^{\uparrow}+\frac{2\sqrt{5}}{5}Y_{22}^{\downarrow}$	$\frac{1}{\sqrt{10}}(d_{zx}^{\uparrow}+id_{yz}^{\uparrow})+\frac{2}{\sqrt{10}}(d_{x^2-y^2}^{\downarrow}+id_{xy}^{\downarrow})$
$\|\frac{3}{2},\frac{1}{2}\rangle$	$-\frac{\sqrt{10}}{5}Y_{20}^{\uparrow}+\frac{\sqrt{15}}{5}Y_{21}^{\downarrow}$	$-\frac{2}{\sqrt{10}}d_{3z^2-r^2}^{\uparrow}-\frac{3}{\sqrt{30}}(d_{zx}^{\downarrow}+id_{yz}^{\downarrow})$
$\|\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\rangle$	$-\frac{\sqrt{15}}{5}Y_{2-1}^{\uparrow}+\frac{\sqrt{10}}{5}Y_{20}^{\downarrow}$	$-\frac{3}{\sqrt{30}}(d_{zx}^{\uparrow}-id_{yz}^{\uparrow})+\frac{2}{\sqrt{10}}d_{3z^2-r^2}^{\downarrow}$
$\|\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\rangle$	$-\frac{2\sqrt{5}}{5}Y_{2-2}^{\uparrow}+\frac{\sqrt{5}}{5}Y_{2-1}^{\downarrow}$	$-\frac{2}{\sqrt{10}}(d_{x^2-y^2}^{\uparrow}-id_{xy}^{\uparrow})+\frac{1}{\sqrt{10}}(d_{zx}^{\downarrow}-id_{yz}^{\downarrow})$
$\|\frac{5}{2},\frac{5}{2}\rangle$	$Y_{22}^{\uparrow}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{x^2-y^2}^{\uparrow}+id_{xy}^{\uparrow})$
$\|\frac{5}{2},\frac{3}{2}\rangle$	$\frac{2\sqrt{5}}{5}Y_{21}^{\uparrow}+\frac{\sqrt{5}}{5}Y_{22}^{\downarrow}$	$-\frac{2}{\sqrt{10}}(d_{xz}^{\uparrow}+id_{yz}^{\uparrow})+\frac{1}{\sqrt{10}}(d_{x^2-y^2}^{\downarrow}+id_{xy}^{\downarrow})$
$\|\frac{5}{2},\frac{1}{2}\rangle$	$\frac{\sqrt{15}}{5}Y_{20}^{\uparrow}+\frac{\sqrt{10}}{5}Y_{21}^{\downarrow}$	$\frac{3}{\sqrt{15}}d_{3z^2-r^2}^{\uparrow}-\frac{1}{\sqrt{5}}(d_{zx}^{\downarrow}+id_{yz}^{\downarrow})$
$\|\frac{5}{2},-\frac{1}{2}\rangle$	$\frac{\sqrt{10}}{5}Y_{2-1}^{\uparrow}+\frac{\sqrt{15}}{5}Y_{20}^{\downarrow}$	$\frac{1}{\sqrt{5}}(d_{zx}^{\uparrow}-id_{yz}^{\uparrow})+\frac{3}{\sqrt{15}}d_{3z^2-r^2}^{\downarrow}$
$\|\frac{5}{2},-\frac{3}{2}\rangle$	$\frac{\sqrt{5}}{5}Y_{2-2}^{\uparrow}+\frac{2\sqrt{5}}{5}Y_{2-1}^{\downarrow}$	$\frac{1}{\sqrt{10}}(d_{x^2-y^2}^{\uparrow}-id_{xy}^{\uparrow})+\frac{2}{\sqrt{10}}(d_{zx}^{\downarrow}-id_{yz}^{\downarrow})$
$\|\frac{5}{2},-\frac{5}{2}\rangle$	$Y_{2-2}^{\downarrow}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{x^2-y^2}^{\downarrow}-id_{xy}^{\downarrow})$

Tabelle A.1: Unterschiedliche Darstellung von Zuständen eines zentralsymmetrischen Potentials. In der linken Spalte ist die Charakterisierung des atomaren Zustandes nach J und m_J, in der mittleren die Darstellung in Kugelflächenfunktionen und in der rechten die Slater–Koster LCAO Darstellung angegeben. Letztere beruht auf der Darstellung der totalsymmetrischen Punktgruppe und ist im Bereich von atomaren beziehungsweise kluster Problemen üblich. Die vertikale Gruppierung der verschiedenen Familien entspricht der jeweiligen Bahndrehimpulsquantenzahl L (L=0, 1, 1, 2, 2).

Sphärisch	Kubisch
S	A_1
P	T_1
D	$E + T_2$
F	$A_2 + T_1 + T_2$
G	$A_1 + T_1 + T_2 + E$
H	$T_1 + T_1 + T_2 + E$
I	$A_1 + A_2 + T_1 + T_1 + T_2 + E$

Tabelle A.2: Zusammenhang SO_3– O_h–Symmetrie

Zustand	sphärisch	kubisch	Konfiguration	empfindlich auf
$3d^1$	^{2}D	$^2T_2$	$\left(t_{2g}^+\right)^1$	3d Spin–Bahn
$3d^2$	^{3}F	$^3T_1$	$\left(t_{2g}^+\right)^2$	3d Spin–Bahn
$3d^3$	^{4}F	$^4A_2$	$\left(t_{2g}^+\right)^3$	–
$3d^4_{HS}$	^{5}D	^5E	$\left(t_{2g}^+\right)^3 \left(e_g^+\right)^1$	Jahn–Teller
$3d^4_{LS}$	^{5}D	$^3T_1$	$\left(t_{2g}^+\right)^3 \left(t_{2g}^-\right)^1$	3d Spin–Bahn
$3d^5_{HS}$	^{6}S	$^6A_1$	$\left(t_{2g}^+\right)^3 \left(e_g^+\right)^2$	–
$3d^5_{LS}$	^{6}S	$^2T_2$	$\left(t_{2g}^+\right)^3 \left(t_{2g}^-\right)^2$	3d Spin–Bahn
$3d^6_{HS}$	^{5}D	$^5T_2$	$\left(t_{2g}^+\right)^3 \left(e_g^+\right)^2 \left(t_{2g}^-\right)^1$	3d Spin–Bahn
$3d^6_{LS}$	^{5}D	$^1A_1$	$\left(t_{2g}^+\right)^3 \left(t_{2g}^-\right)^3$	–
$3d^7_{HS}$	^{4}F	$^4T_1$	$\left(t_{2g}^+\right)^3 \left(e_g^+\right)^2 \left(t_{2g}^-\right)^2$	3d Spin–Bahn
$3d^7_{LS}$	^{4}F	^2E	$\left(t_{2g}^+\right)^3 \left(t_{2g}^-\right)^3 \left(e_g^+\right)^1$	Jahn–Teller
$3d^8$	^{3}F	$^3A_2$	$\left(t_{2g}^+\right)^3 \left(e_g^+\right)^2 \left(t_{2g}^-\right)^3$	–
$3d^9$	^{2}D	^2E	$\left(t_{2g}^+\right)^3 \left(e_g^+\right)^2 \left(t_{2g}^-\right)^2 \left(e_g^-\right)^1$	Jahn–Teller

Tabelle A.3: Grundzustand von 3d/5d–Zuständen; die Charakterisierung des Zustandes erfolgt im Ein–Elektronen–Bild. Demgegnüber sind in der zweiten und dritten Spalte die jeweiligen Symmetrien im sphärischen beziehungsweise kubischen Fall aufgezeigt. Spalte vier beschreibt die Konfiguration und Spalte 5 zeigt, über welche Wechselwirkungen Informationen gewonnen werden können. [GRO 94]

Zustand	Kristall–Proj.	Spin–Proj.	Gesammtsymmetrie	Anzahl
$3d^1$	$^2T_2$	E_1	$E_2 + G$	2
$3d^2$	$^3T_1$	T_1	$E + T_1 + T_2 + A_1$	4
$3d^3$	$^4A_2$	G	G	1
$3d^4_{HS}$	^5E	$E + T_2$	$A_1 + A_2 + E + T_1 + T_2$	5
$3d^4_{LS}$	$^3T_1$	T_1	$E + T_1 + T_2 + A_1$	4
$3d^5_{HS}$	$^6A_1$	$G + E_2$	$G + E_2$	2
$3d^5_{LS}$	$^2T_2$	E_1	$E_2 + G$	2
$3d^6_{HS}$	$^5T_2$	$E + T_2$	$A_1 + E + 2T_1 + 2T_2$	6
$3d^6_{LS}$	$^1A_1$	A_1	A_1	1
$3d^7_{HS}$	$^4T_1$	G	$E_1 + E_2 + 2G$	4
$3d^7_{LS}$	^2E	E_1	G	1
$3d^8$	$^3A_2$	T_1	T_2	1
$3d^9$	^2E	E_1	G	1

Tabelle A.4: Grundzustand von 3d/5d–Zuständen unter Berücksichtigung der Spin–Bahn–Wechselwirkung ; die Charakterisierung des Zustandes erfolgt im Ein–Elektronen–Bild. In der zweiten Spalte ist die Symmetrie des Zustandes in der Gruppe des Festkörpers, in der Dritten, die des Spinzustandes beschrieben. Die vierte Spalte zeigt die Gesamtsymmetrie des Zustandes. In der fünften Spalte ist die Anzahl der Zustände aufgeführt. Durch die Berücksichtung der Spin–Bahnwechselwirkung entspricht die Multiplizität nicht mehr der Anzahl der möglichen Zustände (siehe Text). [GRO 94]

Anhang B

Das Experiment

B.1 Polarisationsgrad

Die für diese Arbeit verwendeten Normierungsfaktoren im sogenannten Harten Röntgenbereich aufgrund der endlichen Polarisation sind in Tabelle B.1 aufgeführt. Hierbei wurden die Meßplätze Strahl X und CEMO am HASYLAB/DESY in Hamburg berücksichtigt.

Element	E /KeV	Kristall	Bragg °	Polaris.-Reduk.	Polaris.-Faktor	Polaris.-Syn.-	Pol.–Syn.-Faktor	Pol.-Grad total	Faktor total
Fe–K	7.112	Si (111)	16.141	0.84	1.19	0.94	1.06	0.79	1.27
Co–K	7.709	Si (111)	14.860	0.86	1.16	0.94	1.06	0.81	1.24
Ni–K	8.333	Si (111)	13.725	0.88	1.13	0.95	1.05	0.92	1.08
La–L_3	5.483	Si (111)	21.136	0.72	1.38	0.93	1.08	0.67	1.49
La–L_2	5.891	Si (111)	19.610	0.76	1.31	0.94	1.06	0.71	1.40
La–L_1	6.266	Si (111)	18.393	0.79	1.26	0.94	1.06	0.74	1.35
Ce–L_3	5.723	Si (111)	20.210	0.75	1.34	0.94	1.06	0.71	1.42
Ce–L_2	6.164	Si (111)	18.708	0.78	1.28	0.94	1.06	0.73	1.36
Ce–L_1	6.548	Si (111)	17.574	0.81	1.24	0.94	1.06	0.76	1.31
Sm–L_3	6.716	Si (111)	17.120	0.82	1.22	0.94	1.06	0.77	1.30
Sm–L_2	7.312	Si (111)	15.688	0.85	1.18	0.94	1.06	0.80	1.25
Sm–L_1	7.737	Si (111)	14.806	0.87	1.16	0.94	1.06	0.82	1.22
Eu–L_3	6.977	Si (111)	16.462	0.83	1.20	0.94	1.06	0.78	1.28
Eu–L_2	7.617	Si (111)	15.044	0.86	1.16	0.94	1.06	0.81	1.24
Eu–L_1	8.052	Si (111)	14.214	0.88	1.14	0.94	1.06	0.83	1.21
Gd–L_3	7.243	Si (111)	15.841	0.85	1.18	0.94	1.06	0.80	1.25
Gd–L_2	7.930	Si (111)	14.437	0.87	1.15	0.94	1.06	0.82	1.22
Gd–L_1	8.376	Si (111)	13.653	0.89	1.13	0.95	1.05	0.85	1.18
Tb–L_3	7.514	Si (111)	15.256	0.86	1.16	0.94	1.06	0.81	1.24
Tb–L_2	8.252	Si (111)	13.863	0.88	1.13	0.94	1.06	0.83	1.21
Tb–L_1	8.708	Si (111)	13.123	0.89	1.12	0.95	1.05	0.85	1.18
Dy–L_3	7.790	Si (111)	14.703	0.87	1.15	0.94	1.06	0.82	1.22
Dy–L_2	8.581	Si (111)	13.321	0.89	1.12	0.95	1.05	0.85	1.18
Dy–L_1	9.046	Si (111)	12.625	0.90	1.11	0.95	1.05	0.86	1.17
Ho–L_3	8.071	Si (111)	14.180	0.88	1.14	0.94	1.06	0.83	1.21
Ho–L_2	8.918	Si (111)	12.809	0.90	1.11	0.95	1.05	0.86	1.17
Ho–L_1	9.394	Si (111)	12.150	0.91	1.10	0.95	1.05	0.86	1.16
Er–L_3	8.358	Si (111)	13.683	0.88	1.13	0.94	1.06	0.83	1.21
Er–L_2	9.264	Si (111)	12.323	0.91	1.10	0.95	1.05	0.86	1.16
Er–L_1	9.751	Si (111)	11.698	0.92	1.09	0.95	1.05	0.87	1.14
Ir–L_3	11.215	Si (311)	19.730	0.76	1.32	0.95	1.05	0.72	1.39
Ir–L_2	12.824	Si (311)	17.171	0.82	1.22	0.95	1.05	0.78	1.28
Ir–L_1	13.419	Si (311)	16.388	0.83	1.20	0.95	1.05	0.79	1.27
Pt–L_3	11.564	Si (311)	19.111	0.77	1.29	0.95	1.05	0.73	1.37
Pt–L_2	13.273	Si (311)	16.573	0.83	1.20	0.95	1.05	0.79	1.27
Pt–L_1	13.880	Si (311)	15.829	0.85	1.18	0.95	1.05	0.81	1.24

Tabelle B.1: Polarisationsgrad Harter Röntgenbereich

Anhang C

Kristallstruktur der Probensysteme

C.1 $Re_3Fe_5O_{12}$

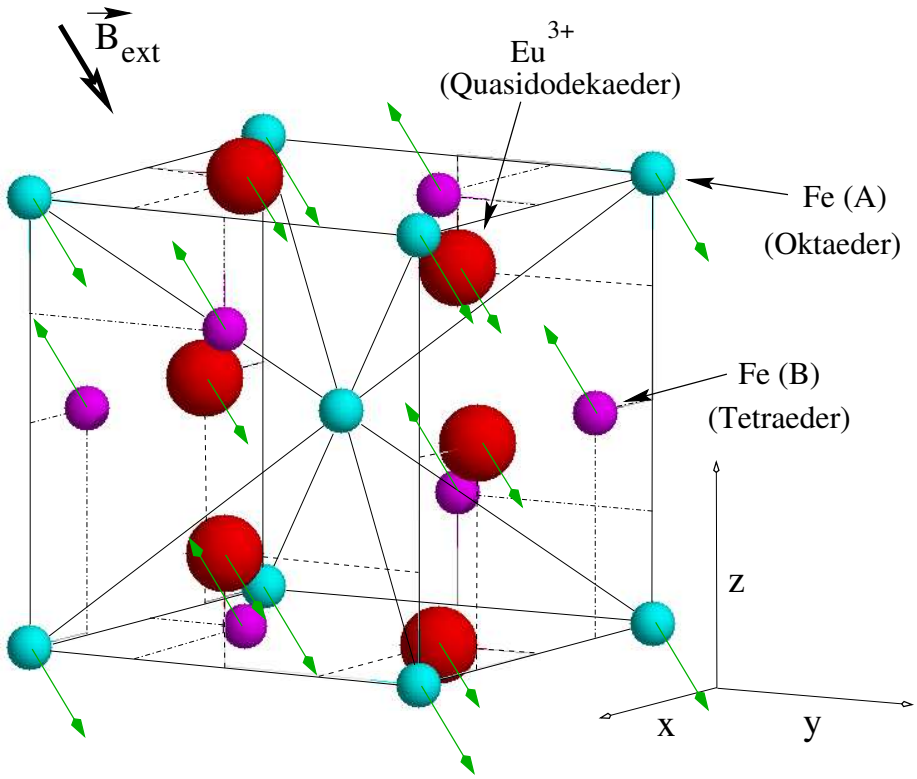


Abbildung C.1: **Kristallstruktur von $Eu_3Fe_5O_{12}$**; gezeigt ist ein Teil der Einheitszelle, welche aus 160 Atomen besteht. Der gezeigte Teil beschränkt sich auf die Fe–Atome des Types A (umgeben von einem O–Oktaeder), des Types B (umgeben von einem O–Tetraeder) und den Eu–Atomen (umgeben von O–Quasidodekaeder. Aus der Einheitszelle ist der Teil 0 0 0, 0 0 1/2, 0 1/2 0 dargestellt.

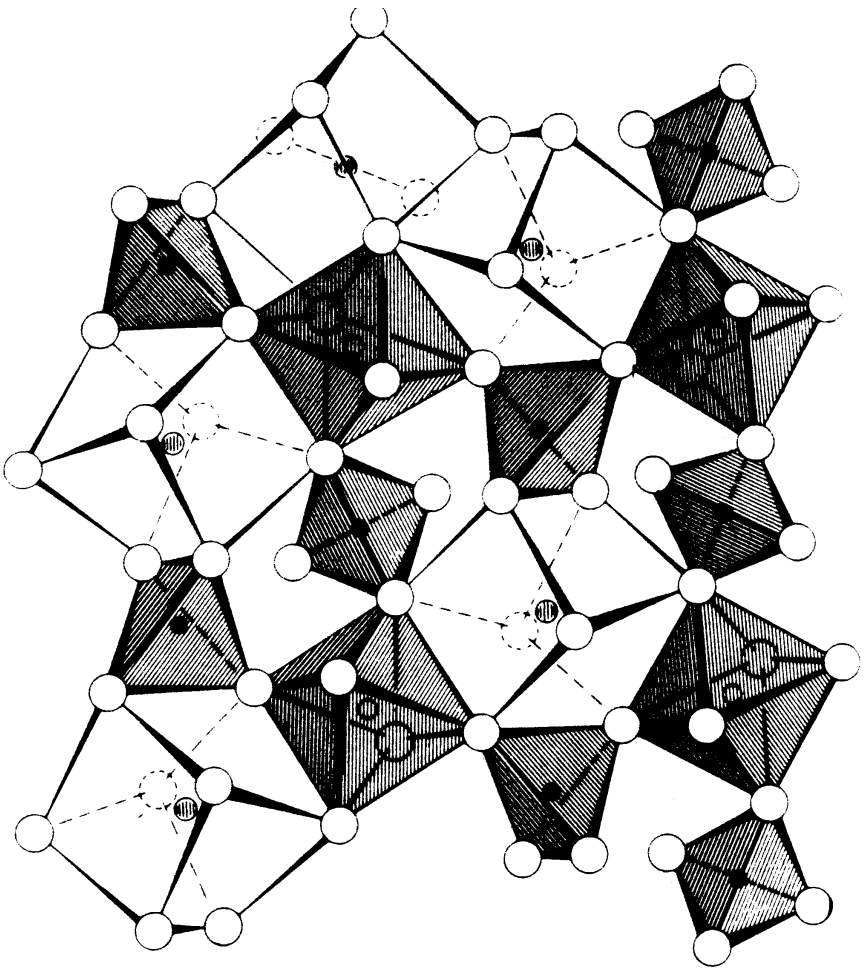


Abbildung C.2: **Orientierung der O– Oktaeder, Tetraeder und Quasidodekaeder von $Eu_3Fe_5O_{12}$**; für einen Teil der Einheitszelle sind jeweils die O–Konfigurationen angedeutet.

Abstände in $Eu_3Fe_5O_{12}$		
Ion	**Nachbar**	**Abstand (Å)**
Eu^{3+} (*Quasidodekaeder*)	4 Fe^{3+} (*Tetraeder*) 6 Fe^{3+} (*Oktaeder*) 8 O^{2-}	bei 3.49 bei 3.12, 3.83 bei 2.39, 2.45
Fe^{3+} (*Oktaeder*)	2 Eu^{3+} (*Quasidodekaeder*) 6 Fe^{3+} (*Oktaeder*) 6 O^{2-}	bei 3.49 bei 3.49 bei 2.03
Fe^{3+} (*Tetraeder*)	6 Eu^{3+} (*Quasidodekaeder*) 4 Fe^{3+} (*Tetraeder*) 4 Fe^{3+} (*Oktaeder*) 4 O^{2-}	bei 3.12, 3.83 bei 3.49 bei 3.83 bei 1.89
O^{2-}	2 Eu^{3+} (*Quasidodekaeder*) 1 Fe^{3+} (*Tetraeder*) 1 Fe^{3+} (*Oktaeder*) 9 O^{2-}	bei 2.39, 2.45 bei 2.03 bei 1.89 bei 2.71, 2.84, 2.90 bei 2.99, 3.02, 3.19

Tabelle C.1: Abstände der Ionen im $Eu_3Fe_5O_{12}$–Kristall; aufgeführt sind jeweils die Positionen der drei Untergitter und die O–Positionen (nach [GEL 57]).

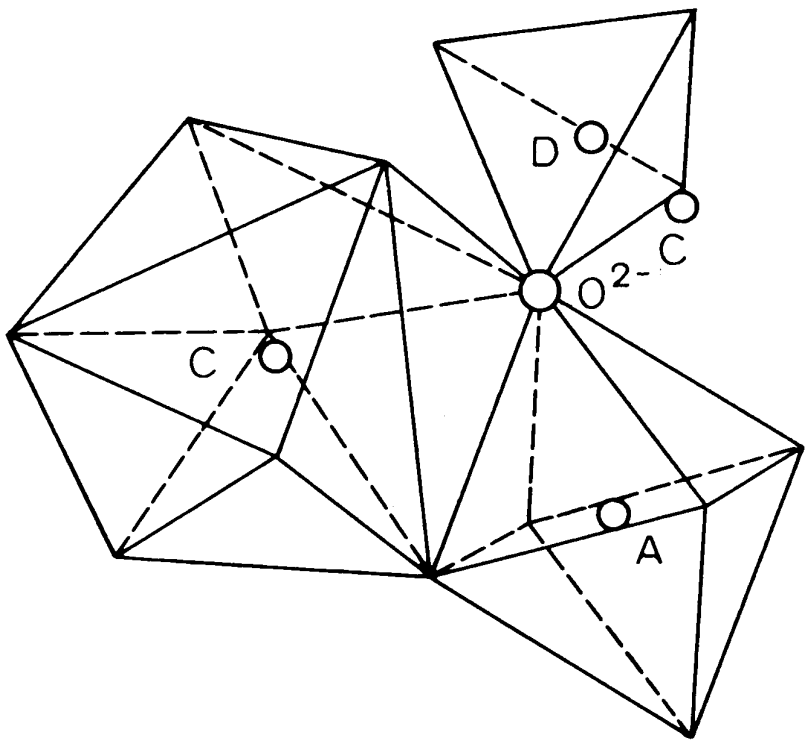


Abbildung C.3: **Anordnung der Oktaeder, Tetraeder und Quasidodekaeder in $\mathbf{Eu_3Fe_5O_{12}}$**; die entsprechenden Ion–Abstände sind in Tabelle C.1 aufgeführt. Die Position A beschreibt die Fe Oktaeder–, D die Fe Tetraeder– und C die Eu Quasidodekaeder–Plätze. Aufgrund des deutlich größeren Abstandes der Fe–Fe und Fe–Eu Ionen wird die chemische Bindung weitesgehend durch Hybridisierung der $3d^{Fe}$, beziehungsweise $5d^{Eu}$ mit den $2p^{O}$–Orbitalen gebildet.

Wer kennt die Völker, nennt die Namen?

Steht man am Ende einer Arbeit und wendet den Blick zum Anfang, so sieht man die Vielzahl der Menschen, die auf die eine oder andere Weise Anteil an dieser haben. Es ist mir ein tiefes Anliegen, diesen meinen Dank für ihre Unterstützung auszudrücken, auch wenn ich fürchte, daß die namentliche Nennung stets unvollständig bleiben muß. Da die Arbeit teilweise in der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Schütz und teilweise in der EXAFS–Gruppe des HASYLAB/DESY entstanden ist, ergibt sich eine Zweiteilung:

Arbeitsgruppe Schütz

Frau Prof. Schütz möchte ich für die Einführung in die Experimentiertechnik des zirkularen Röntgendichroismus und die finanzielle Absicherung danken, die erst die langjährige Tätigkeit ermöglicht hat. Aus ihrer Arbeitsgruppe sind vor allem Herr Dr. Knülle und Herr Dr. Ahlers zu nennen, die mit mir unzählige Meßzeiten bestritten haben. Namentlich erwähnt seien auch die übrigen Mitglieder der Gruppe: Herr Dr. Wienke, Frau Dr. Stähler, Herr Dr. Detlefs, Herr Dr. Fischer, Herr Dr. Goering.

HASYLAB/DESY

Die technischen Möglichkeiten und die Einbindung in den wissenschaftlichen Betrieb eines Meßplatzes formten sowohl inhaltlich wie der Form nach mein wissenschaftliches Arbeiten maßgeblich. Hierbei sei in besonderer Weise Herrn Prof. Materlik gedankt, der mich durch sein Wissen und seine Diskussionsbereitschaft zu zielorientierter Planung und Umsetzung anleitete. Herr Dr. Tröger und Herr Dr. Tischer bildeten den nötigen wissenschaftlichen Hintergrund, so daß ein effizientes Team entstehen konnte.

Als wissenschaftlicher Diskussionspartner und einer der federführenden Doktorväter prägt die Kompetenz, Präzision und Hilfsbereitschaft von Herrn Prof. Sonntag die eigentliche wissenschaftliche Arbeit. Ohne seine Hilfe wäre die vorliegende Arbeit undenkbar. Das Schriftstück ist die Frucht der unzähligen Stunden, die er mir gewidmet hat.

Die unerläßliche theoretische Hilfestellung erhielt ich von Herrn Prof. Ebert, Herrn Dr. Popescu, Herrn Prof. Kotani, Herrn Dr. Fukui und nicht zuletzt von Herrn Dr. de Groot.

Die unentbehrlichen Korrekturlesungen wurden von Herrn Prof. Sonntag, Herrn Prof. Materlik, Herrn Prof. Ebert, Herrn Prof. Schneider und Herrn Dr. Caliebe unermüdlich durchgeführt.

All jene Wissenschaftler und Techniker, die den Betrieb der jeweiligen Meßplätze erst ermöglichen, dürfen natürlich nicht vergessen werden. Stellvertretend seien die Mitarbeiter des HASYLAB und DESY genannt: Herr Brüggmann, Herr Herrmann, Herr Dr. Welter, Herr Dr. Haag, Herr Brehling, Frau von Appen, Herr Heuer, Herr Dr. Schulte–Schrepping, Herr Dr. Feldhaus, Herr Witt, Herr Duske, Herr Untied, Herr Maul, Herr Pfützenreuter, Herr Dr. Kracht, Herr Beimgraben, Herr Schultz, Herr Dr. Tschentscher, Herr Dr. Wroblewski, die Vakuum-Truppe, stellvertretend Herr Weiner,

Herr Hasselberg und Herr Hesse und natürlich die drei guten Seelen des Labors Frau Schaper, Frau Schmidt und Frau Weigert. Stellvertretend für die Menschen, die den Betrieb ermöglichen, seien auch noch die Meßplätze genannt, an denen Messungen durchgeführt worden sind: SX700III/BESSYI, U4B/NSLS, ID12B/ESRF, X21/NSLS, ID24/ESRF, D11/LURE.

Die Ultra–Hoch–Vakuum–Anlage wurde von den Werkstätten der Technischen Universität München und der Universität Augsburg unter übergroßem Einsatz und unter ständigem Zeitdruck gefertigt.

Für die anregenden Diskussionen und den herzlichen Umgang möchte ich auch allen Nutzern *meines* Meßplatzes A1 danken. Gleiches gilt für meine Kooparationspartner Herr Prof. Bauer, Herr Dr. Mac, Herr Prof. Hämäläinen, Herr Dr. Caliebe, Herr Dr. Kao und Herr Prof. Knöchel.

Unerwähnt soll auch nicht der Beistand in *stürmischen* Zeiten sein, den ich von Herrn Prof. Materlik, Herrn Prof. Schneider und Herrn Prof. Sonntag erfahren habe. Ohne sie hätte diese Arbeit nicht entstehen können.

All die Mühe und Arbeit wäre jedoch nicht möglich gewesen, hätte mich nicht meine Frau in allen Lagen des Lebens unterstützt. Für all die Arbeit, Lebenszeit und ihr Einfühlungsvermögen sei ihr hier ein besonderer Platz eingeräumt.