Spinselektive Messung der unbesetzten 5d Zustandsdichte von EuO mit resonanter unelastischer Röntgenstreuung (RIXS)

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

des Fachbereichs Physik der Universität Dortmund

vorgelegt von

Christof Wittkop

Juli 2000

Erster Gutachter:	Prof. Dr. W. Schülke
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. H. Keiter
Tag der mündlichen Prüfung:	21. Juli 2000

Inhaltsverzeichnis

Einleitung

Die Elemente der Seltenen Erden sind seit einigen Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen mit Röntgenstrahlung. Von Interesse sind hierbei vor allem die elektronischen Eigenschaften, die bei fast allen Lanthaniden zu magnetischem Verhalten führen.

Des weiteren hat sich die Verfügbarkeit von intensiven Röntgenquellen in jüngster Zeit stark erhöht, sodaß nun Untersuchungen von schwachen Emissionslinien und geringen Effekten möglich sind. Die unelastische Röntgenstreuung hat sich hierbei als sehr nützliche Methode erwiesen, und vor allem die resonant angeregte unelastische Röntgenstreuung (*Resonant Inelastic X-ray Scattering – RIXS*) zeigt sich für die Beobachtung von elektronischen Anregungen im Festkörper als gut geeignet.

In der vorliegenden Dissertation wird gezeigt, daß mit der RIXS-Methode und der in den Seltenen Erdelementen vorliegenden atomaren – und damit *internen* – Spinreferenz eine spinselektive Untersuchung der unbesetzten Elektronenzustände möglich ist. Hierfür wurde das zweiwertige Oxid des Europiums gewählt: EuO. Die Vorteile von EuO sind die maximale Spinpolarisation durch die genau zur Hälfte gefüllte 4f Schale des Eu, der Übergang zur ferromagnetischen Phase bei der Curie-Temperatur von 69 K und die gegenüber dem metallischen Europium höhere Stabilität an Luft, was die Handhabung der Proben vereinfacht.

Im folgenden Kapitel wird zunächst das Prinzip der resonanten unelastischen Röntgenstreuung erläutert und auf die dabei auftretenden Besonderheiten des untersuchten EuO eingegangen. Das Kapitel 2 gibt einen Einblick in die Umsetzung des RIXS-Prinzips in den experimentellen Aufbau und beleuchtet die Eigenschaften des eingesetzten Rowland-Spektrometers. Ebenso wird die Energieauflösung für die verschiedenen durchgeführten Experimente abgeschätzt. Schließlich wird an dieser Stelle detailliert auf die Anfertigung und Charakterisierung der Proben eingegangen.

Um die Zustandsdichte des unbesetzten 5d Bandes spinselektiv messen zu können, benötigt man zunächst Informationen über die Spinpolarisation des 4d Emissionsniveaus in Bezug auf die Spinorientierung der 4f Elektronen. Kapitel 3 beschreibt das dazu durchgeführte Experiment zur Messung des zirkularen Dichroismus in der Emission an EuO, einschließlich der theoretischen Berechnungen der Emissionsspektren durch ein atomares Multiplett-Modell. Dieses Experiment ermöglicht die

Vermessung der Aufspaltung des 4d Emissionsniveaus durch deren Kopplung an die 4f Elektronen und belegt das Vorhandensein der erwähnten Spinreferenz. Das darauffolgende Kapitel 4 widmet sich dann dem eigentlichen Experiment, der spinselektiven Messung der unbesetzten 5d Zustandsdichte. Die experimentelle Vorgehensweise und die gewonnenen Daten werden vorgestellt und Vergleiche zu Simulationen des Meßverfahrens gezogen. Weiterhin erfolgt eine Interpretation der experimentellen Ergebnisse in Hinblick auf ein vorhandenes theoretisches Modell zur Beschreibung der 5d Zustandsdichte, welches im ersten Abschnitt des Kapitel 4 ausführlich vorgestellt wird.

Abschließend folgen Zusammenfassung und Ausblick.

Kapitel 1

Grundlagen der unelastischen Röntgenstreuung

Dieses Kapitel soll eine Einführung in die theoretische Beschreibung der unelastischen Röntgenstreuung geben und die im Streuexperiment zugängliche Meßgröße, den doppelt-differentiellen Streuquerschnitt (DDSQ), vorstellen. Weiterhin wird vor allem auf die resonante unelastische Streuung (RIXS) eingegangen. Schließlich erfolgt eine Darstellung für die am EuO beobachteten Absorptions- und Emissionsprozesse.

1.1 Klassifizierung von unelastischen Streuprozessen

1.1.1 Das unelastische Streuprinzip

Der typische unelastische Streuprozeß läßt sich schematisch folgendermaßen darstellen (Abbildung 1.1):

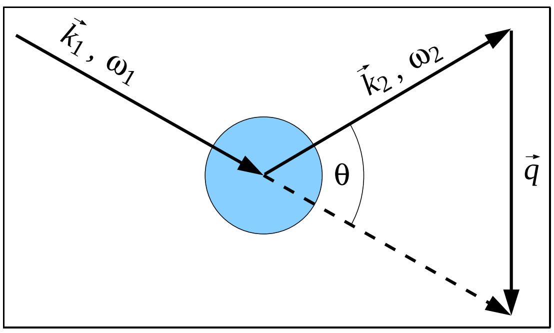

Abbildung 1.1: Der allgemeine Streuprozeß.

Das einfallende Photon mit der Energie $\hbar\omega_1$ wird an der Probe gestreut und das austretende Photon mit der Energie $\hbar\omega_2$ detektiert. Die an das System übertragende Energie beträgt dadurch $\hbar\omega = \hbar(\omega_1 - \omega_2)$ und der Impulsübertrag hat den Wert $\hbar\vec{q} = \hbar(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)$. Bei einem geringen Energieübertrag im Verhältnis zum Wert der eingestrahlten Energie gilt näherungsweise die Beziehung zwischen Streuwinkel und Impulsübertrag: $|\vec{q}| \approx 2|\vec{k}_1|\sin(\theta/2)$. Wird keine Energie an das Streusystem übertragen, so liegt der Fall der elastischen Streuung vor, der hier nicht weiter betrachtet wird.

1.1.2 Der Hamilton-Operator der Wechselwirkung

Der Hamilton-Operator, der das Elektronensystem des Festkörpers und dessen Kopplung an das elektromagnetische Feld beschreibt, hat in nichtrelativistischer Näherung die Form [Simionovici 1990]

$$H = \sum_j \frac{1}{2m}\left(\vec{p}_j - \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r}_j)\right)^2 + V(\vec{r}_j) + H_\nu \ . \tag{1.1}$$

Hierbei ist über alle Elektronen j des Systems zu summieren. H_ν ist der Hamilton-Operator des freien Photonfeldes, $V(\vec{r}_j)$ beinhaltet das Atompotential der Coulomb-Wechselwirkung mit den Elektronen am Ort $\vec{r}_j$ und $\vec{A}(\vec{r}_j)$ stellt das Vektorpotential des elektromagnetischen Feldes dar, welches im folgenden nur mit $\vec{A}_j$ bezeichnet wird. Wechselwirkungen der magnetischen Momente der Elektronen untereinander bzw. mit dem elektromagnetischen Feld bleiben hierbei unberücksichtigt.
Für die Beschreibung der unelastischen Streuung ist der Wechselwirkungsterm des Elektronensystems mit dem Vektorpotential $\vec{A}_j$ von Interesse (mit der Coulomb-Eichung $\vec{\nabla}\vec{A} = 0$):

$$H_{int} = \sum_j \frac{e^2}{2mc^2}\vec{A}_j{}^2 + \sum_j \frac{e}{mc}\vec{A}_j\,\vec{p}_j := H_{int}^{(1)} + H_{int}^{(2)} \ . \tag{1.2}$$

Die Behandlung des Streuprozesses kann in niedrigster Ordnung Störungstheorie erfolgen, wobei der Term $H_{int}^{(1)}$ in erster Ordnung und der Term $H_{int}^{(2)}$, in dem das Vektorpotential $\vec{A}_j$ linear auftritt, in zweiter Ordnung Störungsrechnung berücksichtigt werden.
Die Wahrscheinlichkeit für das Elektronensystem, vom Anfangszustand $|i\rangle$ in den Endzustand $|f\rangle$ zu gelangen, wird durch Fermis Goldene Regel bestimmt (vgl. z.B. [Gottfried 1966], [Scherz 1999])

$$W_{i\mapsto f} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle f \mid \mathcal{T} \mid i\rangle\right|^2 \times \delta\left(E_i - E_f - \hbar\omega\right) \ . \tag{1.3}$$

Die δ-Funktion gewährleistet die Energieerhaltung, und ein Übergang des Systems vom Zustand $|i\rangle$ nach $|f\rangle$ findet somit nur statt, wenn die Energie des Endzustandes gleich der Energie des Anfangszustandes plus der vom eingestrahlten Röntgenquant übertragenen Energie $\hbar\omega$ ist. Der Übergangsoperator $\mathcal{T}$ hängt dabei mit dem Wechselwirkungs-Hamilton-Operator H_{int} über die Lippmann-Schwinger-Gleichung zusammen (siehe wieder [Gottfried 1966])

$$\mathcal{T} = H_{int} + H_{int} \frac{1}{E_i - H_0 + i\,\Gamma/2} \mathcal{T} \,, \tag{1.4}$$

sodaß sich für die Übergangswahrscheinlichkeit bis zu zweiter Ordnung ergibt:

$$W_{i\mapsto f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f\,|H_{int}|\,i\rangle + \sum_n \frac{\langle f\,|H_{int}|\,n\rangle\,\langle n\,|H_{int}|\,i\rangle}{E_i - E_n + i\,\Gamma_n/2} \right|^2 \times \delta(E_i - E_f - \hbar\omega) \,. \tag{1.5}$$

Die Summation $\sum_n$ ist über alle möglichen Zwischenzustände $|n\rangle$ des Systems auszuführen. Γ_n gibt die Lebensdauerverbreiterung dieser Zustände an und ist mit der Lebensdauer τ_n durch $\Gamma_n = \hbar/\tau_n$ verknüpft.

1.1.3 Der doppelt-differentielle Streuquerschnitt

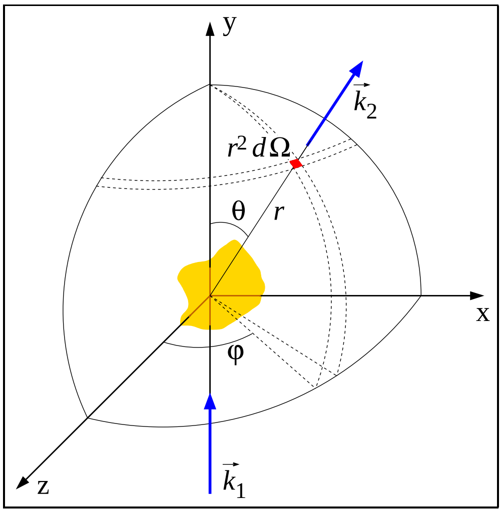

Abbildung 1.2: Zur Verdeutlichung des doppelt-differentiellen Streuquerschnitts (DDSQ).

Die experimentell zugängliche Größe im Streuexperiment ist die Anzahl der gestreuten Photonen pro Raumwinkelelement $[\Omega, \Omega + d\Omega]$ und Energieintervall $[\omega_2, \omega_2 + d\omega_2]$ (Abbildung 1.2), normiert auf die Stromdichte der einfallenden Photonen.

Die Beziehung des DDSQ zur quantenmechanischen Übergangswahrscheinlichkeit $W_{i\mapsto f}$ (1.5) ist gegeben durch [Blume 1985]

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} = \sum_f W_{i\mapsto f}\ \frac{\rho(E_f)}{I_0} \tag{1.6}$$

mit

$$\rho(E_f) = \frac{V}{(2\pi)^3}\frac{\omega_2^2}{\hbar c^3} \quad \text{und} \quad I_0 = \frac{c}{V} \qquad V = \text{Quantisierungsvolumen} \tag{1.7}$$

und damit direkt proportional zur Dichte der Endzustände $\rho(E_f)$ und normiert auf die einfallende Photonenstromdichte.

Man stellt nun zunächst das Vektorpotential $\vec{A}_j$ in zweiter Quantisierung als Linearkombination von Erzeuger- und Vernichteroperatoren $a^+_{\vec{k},\lambda}$ und $a_{\vec{k},\lambda}$ dar.

$$\vec{A}_j = \sum_{\vec{k},\lambda=1,2} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{k}}}} \left(\vec{\epsilon}_{\vec{k},\lambda} a_{\vec{k},\lambda}\ \mathrm{e}^{i\vec{k}\vec{r}_j} + \vec{\epsilon}^{\,*}_{\vec{k},\lambda} a^+_{\vec{k},\lambda}\ \mathrm{e}^{-i\vec{k}\vec{r}_j}\right) \ , \tag{1.8}$$

mit der Summation über die beiden Polarisationsrichtungen λ der Photonen und den Polarisationseigenvektoren $\vec{\epsilon}_{\vec{k},\lambda}$ und mit den bekannten Vertauschungsrelationen für $a^+_{\vec{k},\lambda}$ und $a_{\vec{k},\lambda}$. Setzt man dann den gefundenen Ausdruck (1.5) für $W_{i\mapsto f}$ in die Gleichung (1.6) ein, so erhält man unter Berücksichtigung des für den Streuprozeß benutzten Hamilton-Operators (1.2) und unter Vernachlässigung aller Terme, die das Vektorpotential $\vec{A}_j$ in höherer Ordnung als quadratisch enthalten, nach längerer Rechnung die sogenannte Kramers-Heisenberg Formel für den DDSQ (vergleiche auch [Schülke 1991] oder [Sakurai 1978]):

$$\begin{aligned}
\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} \ = \ & r_0^2\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)\sum_f \Bigg| \left\langle f \left| \textstyle\sum_j \mathrm{e}^{i\vec{q}\vec{r}_j} \right| i \right\rangle (\vec{\epsilon}_1\vec{\epsilon}_2^{\,*}) \\
& -\frac{1}{m}\sum_n \Bigg\{ \frac{\left\langle f \left| \vec{\epsilon}_2^{\,*} \sum_j \vec{p}_j \mathrm{e}^{-i\vec{k}_2\vec{r}_j} \right| n \right\rangle \left\langle n \left| \vec{\epsilon}_1 \sum_j \vec{p}_j \mathrm{e}^{i\vec{k}_1\vec{r}_j} \right| i \right\rangle}{E_n - E_i - \hbar\omega_1 - i\,\Gamma_n/2} \\
& \qquad + \frac{\left\langle f \left| \vec{\epsilon}_1 \sum_j \vec{p}_j \mathrm{e}^{i\vec{k}_1\vec{r}_j} \right| n \right\rangle \left\langle n \left| \vec{\epsilon}_2^{\,*} \sum_j \vec{p}_j \mathrm{e}^{-i\vec{k}_2\vec{r}_j} \right| i \right\rangle}{E_n - E_i + \hbar\omega_2} \Bigg\} \Bigg|^2 \\
& \times \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \ .
\end{aligned} \tag{1.9}$$

Im doppelt-differentiellen Streuquerschnitt tritt der $\vec{A}_j\vec{p}_j$ -Term aus der Störungsrechnung in erster Ordnung nicht auf, da er nur Ein-Photon-Prozesse beschreibt.

Diese beinhalten die Vernichtung oder Erzeugung *eines* Photons, wie sie z.B. in der Röntgenabsorptions- (XAS) oder Emissionsspektroskopie (XES) auftritt. Die Größe r_0 in Gleichung (1.9) entspricht dem klassischen Elektronenradius e^2/mc^2.

Die einzelnen Summanden in (1.9) repräsentieren nun verschiedene Streuprozesse:

- Der erste Summand rührt aus dem $\vec{A}_j{}^2$-Term in erster Ordnung Störungsrechnung her und beschreibt die nichtresonante inelastische Streuung (IXSS), die sowohl bei kleinen als auch bei großen Energie- und Impulsüberträgen durchgeführt werden kann. Bei kleinen Energie- und Impulsüberträgen liefert die IXSS Informationen über räumliche und zeitliche Dichte-Dichte Korrelationen der Valenzelektronen und im Falle großer Energie- und Impulsüberträge (Compton-Streuung) Zugang zur Impulsdichte und Besetzungsfunktion des elektronischen Grundzustandes.
  Für den einfachsten Fall, daß $|f\rangle = |i\rangle$ und $\hbar\omega_1 = \hbar\omega_2$ gilt, liegt elastische Streuung am Elektronensystem vor (Rayleigh-Streuung) und der DDSQ reduziert sich zu $r_0^2\ (\vec{\epsilon}_1\vec{\epsilon}_2)^2$, was auch als Thomson-Streuquerschnitt $(d\sigma/d\Omega)_{Th}$ bezeichnet wird.

- Der dritte Summand, aus $\vec{A}_j\vec{p}_j$ in zweiter Ordnung stammend, beschreibt einen nichtresonanten unelastischen Streuprozeß. Da der Nenner nicht Null werden kann, ist der Beitrag im Vergleich zu denen erster Ordnung vernachlässigbar klein und hat hier keine weitere Bedeutung.

- Der zweite Summand führt auf den resonanten Anteil der unelastischen Streuung. Sein Beitrag wird dann dominant, wenn der Wert der eingestrahlten Energie $\hbar\omega_1$ in der Nähe des Betrages $(E_n - E_i)$ liegt. Dies ist der Fall, wenn die Anregungsenergie dem Energiewert einer Absorptionskante entspricht. Das emittierte Röntgenquant hat dann die Energie $\hbar\omega_2 = E_n - E_f$. Der so beschriebene Streuprozeß entspricht der Absorption eines Photons und einer Anregung des Elektronensystems in einen intermediären Zwischenzustand $|n\rangle$, gefolgt von der Emission eines Photons mit der Energie $\hbar\omega_2$.

Da der resonante Anteil des DDSQs für die von uns betrachteten Streuprozesse entscheidend ist, soll er im folgenden etwas näher betrachtet werden.

1.2 Die resonante Raman-Streuung

Die bei der resonanten unelastischen Streuung stattfindenen Übergänge des Elektronensystems vom Anfangszustand $|i\rangle$ über den intermediären Zwischenzustand $|n\rangle$ in den Endzustand $|f\rangle$ stellen sich schematisch wie folgt dar (Abbildung 1.3):

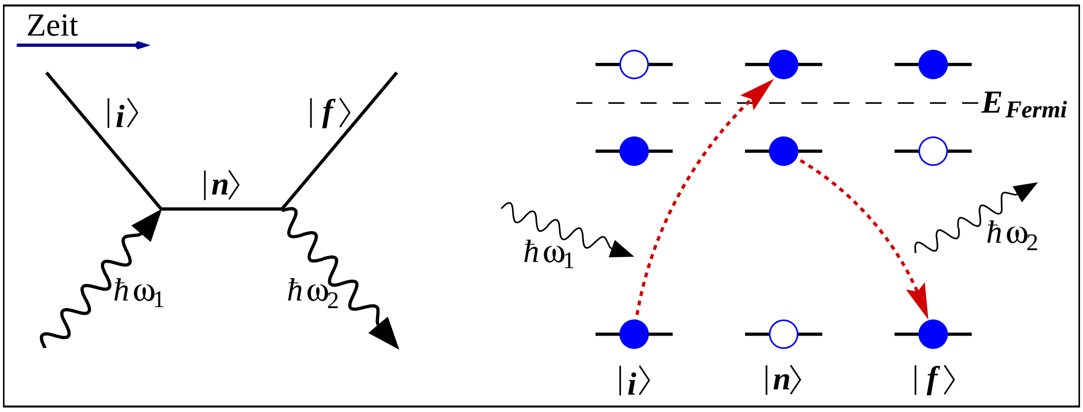

Abbildung 1.3: Schematische Darstellung des resonanten unelastischen Streuprozesses (RIXS).

Ausgehend vom Grundzustand $|i\rangle$ des Festkörpers wird durch die Absorption des eingestrahlten Röntgenquants mit der Energie $\hbar\omega_1$ ein Elektron aus einem Rumpfniveau (core) in einen unbesetzten Zustand im Leitungsband gehoben. Der intermediäre (virtuelle) Zwischenzustand $|n\rangle$ besteht also aus einem core-Loch und einem angeregten Elektron. Im anschließenden Emissionsprozeß fällt dann ein Elektron aus einem anderen tiefliegenden Niveau in das core-Loch und es wird die Differenz der Bindungsenergien der beiden beteiligten core-Niveaus als Röntgenquant frei. Dies folgt direkt aus der Deltafunktion in Gleichung (1.9) und ist in Abbildung 1.4 nochmals verdeutlicht.

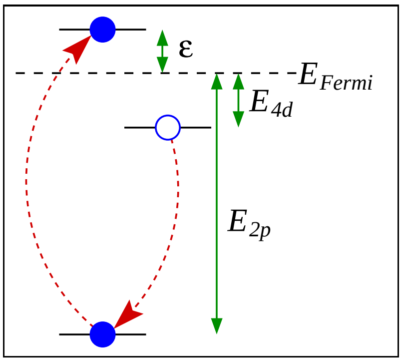

Abbildung 1.4: Energiewerte der beim RIXS-Prozeß beteiligten Niveaus.

$$E_f - E_i \stackrel{!}{=} \hbar\omega = \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2 \tag{1.10}$$

mit

$$E_i = 0 \quad \text{(Grundzustand)}$$
$$E_f = E_{4d} + \varepsilon \quad \Rightarrow$$

$$\hbar\omega_2 = E_{2p} + \varepsilon - E_{4d} - \varepsilon\ . \tag{1.11}$$

Es können auch Elektronen aus dem Valenzband das Loch im core-Niveau wieder auffüllen. Die dabei auftretende Röntgenemission ist jedoch deutlich schwächer. Der Endzustand $|f\rangle$ besteht somit aus einem Loch in einer inneren Schale und einem angeregten Elektron im Leitungsband. Dieser Streuprozeß wird normalerweise als resonante inelastische Röntgenstreuung (RIXS) oder auch als resonante Raman-Streuung (RRS) im Röntgenbereich bezeichnet. C. V. Raman untersuchte erstmals die Streuung von Photonen an Materie im Jahre 1928. Um Verwechslungen mit der Raman-Streuung von Photonen an Phononen auszuschließen, hat sich seit einiger Zeit der Begriff der resonanten inelastischen Röntgenstreuung durchgesetzt.

Eine bedeutende Eigenschaft des beschriebenen Zwei-Photonen-Prozesses besteht darin, daß die Anregung des Rumpfelektrons zu einem *virtuellen* Zwischenzustand führt und somit keine Energieerhaltung erfüllen muß. Das erzeugte core-Loch wird innerhalb seiner Lebensdauer im Re-Emissionsprozeß von einem Elektron des anderen beteiligten core-Niveaus wiederaufgefüllt. Dies führt dazu, daß bereits vor dem Erreichen der Absorptionskantenenergie eine Anregung aus dem lebensdauerverbreiterten core-Niveau in das Leitungsband möglich ist. Die Energie des emittierten Photons verringert sich dabei, und zwar linear abhängig von der Anregungsenergie. Diese Verschiebung des Emissionsspektrums (Raman-Shift) wurde experimentell erstmals von P. Eisenberger beobachtet [Eisenberger 1976].

Da dieser Effekt eine nicht unwesentliche Rolle in den durchgeführten Messungen spielt, wird an dieser Stelle genauer darauf eingegangen. Abbildung 1.5 stellt die Ursache der Raman-Shift schematisch dar.

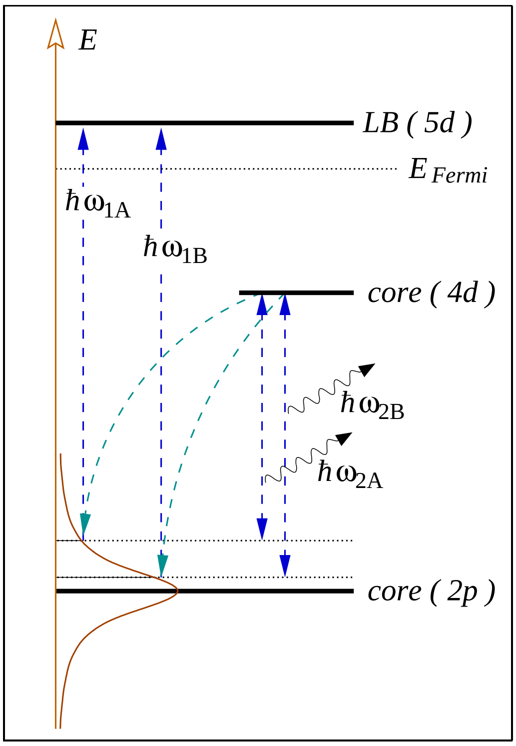

Abbildung 1.5: Verschiebung der Emissionslinie in Abhängigkeit von der Anregungsenergie (Raman-Shift).

Aufgrund der endlichen Lebensdauer des intermediären Zwischenzustandes $|n\rangle$ kann das erzeugte core-Loch als energetisch verbreitert betrachtet und dessen Energieverteilung durch eine Lorentzfunktion beschrieben werden. Anhand der Abbildung 1.5 läßt sich erkennen, daß Anregungen in das Leitungsband (LB) schon aus dem niederenergetischen Ausläufer der Lorentzkurve mit der Energie $\hbar\omega_{1A}$ erfolgen können. Im Re-Emissionsprozeß fällt das Elektron des höher liegenden core-Niveaus dann energetisch gesehen an die Position der Lorentz-Verbreiterung, von der aus das Rumpfelektron angeregt wurde. Die dabei freiwerdene Energie $\hbar\omega_{2A}$ ist geringer als die Differenz der Bindungsenergien der beiden beteiligten core-Niveaus. Erhöht man die Anregungsenergie zu $\hbar\omega_{1B}$, dann erfolgt die Anregung aus der niederenergetischen Flanke der Lorentzkurve und die Emissionsenergie erhöht sich auf den Wert $\hbar\omega_{2B}$. Man erkennt, daß die Differenz der Emissionsenergien denselben Wert aufweist wie die Differenz der beiden betrachteten Anregungsenergien $\hbar\omega_{1A}$ und $\hbar\omega_{1B}$. Diese lineare Shift des Emissionsspektrums läßt sich bei RIXS-Experimenten gut beobachten. Erhöht man die Primärenergie weiter, über den Wert der Bindungsenergie des Rumpfniveaus hinaus, so verschiebt sich die Emissionslinie nur dann weiterhin linear mit der Anregungsenergie, wenn die vorausgehende Anregung in einen scharfen unbesetzten Zustand des Leitungsbandes erfolgt ist (so wie es im Beispiel der Abbildung 1.5 der Fall ist). Da im Leitungsband jedoch eine Vielzahl unbesetzter Zustände vorliegen, in die mit geringerer Energie angeregt werden kann, verschiebt sich der Schwerpunkt der Emissionslinie nach Überschreiten der Bindungsenergie normalerweise nicht mehr. So spricht man bei Anregungsenergien deutlich oberhalb der Absorptionskante von *Röntgen-Fluoreszenzstreuung*.

Man beachte in diesem Zusammenhang, daß die endliche Energieauflösung des Monochromators die Anregungsenergie zusätzlich verbreitert.

1.3 RIXS an EuO

1.3.1 Untersuchte Absorptions- und Emissionsniveaus

Die für unsere Messungen relevanten Niveaus bzw. Übergänge sind in Abbildung 1.6 auf Seite 11 dargestellt.
Eu^{2+} hat die Elektronenkonfiguration[1] [Xe]$4f^7$ und damit die 4f Schale genau zur Hälfte gefüllt – was bedeutet, daß die maximale Anzahl ungepaarter Spins vorliegt.

In den durchgeführten Experimenten werden Elektronen aus dem $2p_{3/2}$ (L_{III}) core-Niveau in das unbesetzte 5d Leitungsband angeregt. Die Re-Emission wird aus dem $4d_{3/2}$ (N_{IV}), bzw. dem $4d_{5/2}$ (N_V) Niveau beobachtet. Diese besitzen die gleiche

[1] Die $6s^2$ Elektronen gehen die Bindung mit dem O^{2-} ein.

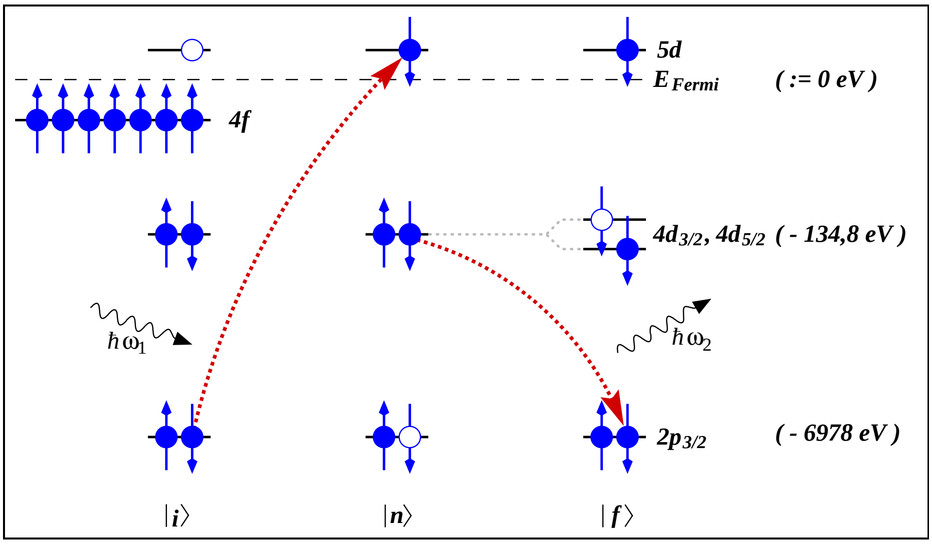

Abbildung 1.6: Betrachteter Anfangs-, Zwischen- und Endzustand beim EuO.

Bindungsenergie [Zschornack 1989] und führen zur sogenannten $\beta_{2,15}$ Fluoreszenz. Die Bindungsenergien der einzelnen Elektronenschalen sind in der Abbildung 1.6 angegeben, und die Fermienergie wird wie üblich als Energienullpunkt gewählt.

Bei der Auffüllung des $2p_{3/2}$ core-Lochs durch ein Elektron der 4d Schale verbleibt ein Loch im 4d Niveau. Dadurch sind die Spins dieser Elektronen nicht mehr abgesättigt, und durch die Austauschwechselwirkung mit den 4f Elektronen kommt es zu einer Aufspaltung dieser Niveaus. Je nach Spinorientierung des angeregten 2p Elektrons fällt ein 4d Elektron mit identischer Spinorientierung in das core-Loch und es werden folglich zwei Emissionslinien beobachtet, die vom aufgespaltenen 4d Niveau herrühren.[2]

Kennt man die Spinorientierung der beiden 4d Emissionsniveaus, dann kennt man ebenso die Spinorientierung des angeregten 2p Elektrons. Da weiterhin bekannt ist, daß das 2p Niveau im Grundzustand nicht spinaufgespalten ist, folgt, daß Anregungen von $2p^{\uparrow}$ Elektronen (Spinorientierung Spin-Up) bevorzugt in das Leitungsband erfolgen, wenn dort die Zustandsdichte für $5d^{\uparrow}$ Elektronen größer ist als die für 5d Elektronen mit Spin-Down und vice versa.

Beobachtet man folglich die Intensität der Emissionsspektren in Abhängigkeit von der Anregungsenergie, dann erhält man einen direkten Rückschluß auf die Spinorientierung der 5d Zustandsdichte (*Density of States – DOS*). Die Spinorientierung der 4f Elektronen stellt dabei die Quantisierungsachse dar, sodaß die 5d

[2] In der Realität führt die 4f-4f Wechselwirkung und die starke Kopplung 4f-4d auf eine Multiplett-Aufspaltung der Emissionslinien mit jeweils unterschiedlichen Spinorientierungen. Im wesentlichen dominiert aber die Aufspaltung in zwei Hauptlinien mit entgegengesetzter Spinausrichtung. Es sei hier auf das Kapitel 3.5 verwiesen.

Zustandsdichte selektiv zur Orientierung der Spins der 4f Elektronen vermessen werden kann und die 4f Elektronen als interne Spinreferenz fungieren.

Intensität des Emissionsprozesses als Funktion der Anregungsenergie

Eine Darstellung der analysierten Intensität des Emissionsprozesses als Funktion der Anregungsenergie $I(E_M)$ ist wie folgt möglich:

$$\begin{aligned} I(E_M) &= \int_0^\infty dE\ \mathrm{DOS}(E)\ I^{4d}(-E_{4d}+E')\ I^{2p}(-E_{2p}+E'') \\ &\quad \times \delta(E''-E'-E_A)\ \delta(E_M-E-E'-E_A)\ . \end{aligned} \tag{1.12}$$

Hierbei entspricht I^{4d} bzw. I^{2p} der Amplitude der Lorentzfunktion, welche die Lebensdauerverbreiterung des jeweiligen core-Lochs darstellt und DOS(E) stellt die Zustandsdichte des unbesetzten 5d Leitungsbandes in Abhängigkeit von der Energie E dar. Die Energiewerte E, E' und E'' können ebenso wie die Gültigkeit der δ-Funktionen aus der Zeichnung 1.7 entnommen werden.

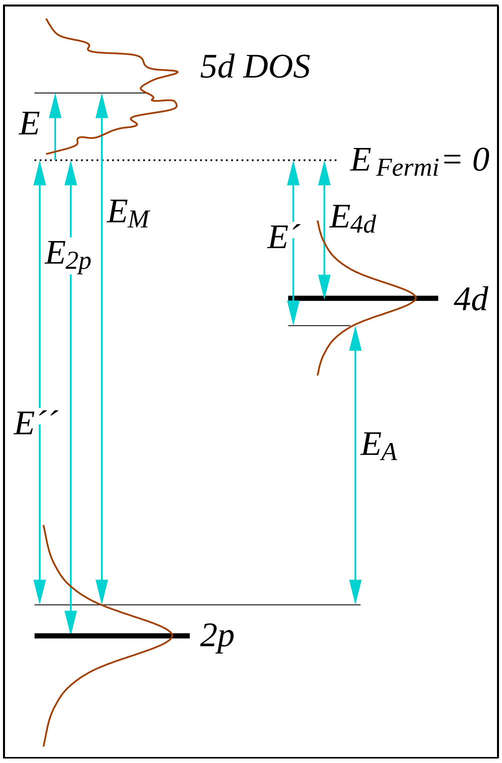

Abbildung 1.7: Zur Definition der in der analytischen Darstellung verwendeten Energiewerte.

Bezieht man die Energieverteilung der anregenden Strahlung und die Energieauflösung des Analysators mit ein, so sind diese durch eine Faltung mit der Auflösungsfunktion des Monochromators $A_M(E)$ bzw. des Analysators $A_A(E)$ zu berücksichtigen.

$$I(E_A) \quad \longrightarrow \quad \int_{-\infty}^{\infty} dE'_A \; I(E'_A) \; A_A(E_A - E'_A) \tag{1.13}$$

$$I(E_M) \quad \longrightarrow \quad \int_{-\infty}^{\infty} dE'_M \; I(E'_M) \; A_M(E_M - E'_M) \; . \tag{1.14}$$

Einbeziehen von (1.13) und (1.14) in (1.12) und Auswertung der Deltafunktionen ergibt schließlich:

$$\begin{aligned} I(E_M) \quad = \quad & \int_{-\infty}^{\infty} dE'_A \int_{-\infty}^{\infty} dE'_M \int_0^{\infty} dE \quad \mathrm{DOS}(E) \\ & \times A_A(E_A - E'_A) \; I^{4d}(-E_{4d} + E'_M - E'_A - E) \\ & \times A_M(E_M - E'_M) \; I^{2p}(-E_{2p} + E'_M - E) \; . \end{aligned} \tag{1.15}$$

Berücksichtigt man schließlich noch die Aufspaltung des 4d Niveaus im Emissionsprozeß in $4d^{\uparrow}$ und $4d^{\downarrow}$, dann ergeben sich zwei Intensitäten $I^{\uparrow}(E_M)$ und $I^{\downarrow}(E_M)$, die sich durch verschiedene Werte für $E_{4d^{\uparrow}}$, $E_{4d^{\downarrow}}$ und für $\mathrm{DOS}^{\uparrow}(E)$, $\mathrm{DOS}^{\downarrow}(E)$ unterscheiden.

Des weiteren lassen sich folgende Grenzfälle diskutieren:

- Die Auflösung des Analysators A_A, die Energieverteilung der anregenden Strahlung A_M und die Lebensdauerverbreiterung des 4d Niveaus I^{4d} entsprechen δ-Funktionen.

$$A_A(E_A - E'_A) = \delta(E_A - E'_A) \quad \text{und} \quad A_M(E_M - E'_M) = \delta(E_M - E'_M)$$

$$\text{mit} \quad I^{4d} \neq 0 \quad \text{für} \quad E_A = E_M - E - E_{4d} \quad \Longrightarrow$$

$$I(E_M) = \textstyle\int_0^{\infty} dE \; \mathrm{DOS}(E) \; I^{4d}(0) \; I^{2p}(-E_{2p} + E_M - E) \; . \tag{1.16}$$

  I^{2p} ist nur noch eine Funktion von E und damit kann die DOS der 5d Elektronen ohne Energieverbreiterung durch die Lebensdauer des 2p core-Lochs vermessen werden.

- Nur die experimentellen Energieauflösungen A_A und A_M sind δ-Funktionen.

$$I(E_M) = \int_0^{\infty} dE \; \mathrm{DOS}(E) \; I^{4d}(-E_{4d} + E_M - E_A - E) \; I^{2p}(-E_{2p} + E_M - E) \; . \tag{1.17}$$

In diesem Fall ist die 5d DOS verfaltet mit dem Produkt aus den Intensitäten I^{4d} und I^{2p} der Lorentzfunktionen und damit deutlich verschmiert gegenüber ihrer ursprünglichen Struktur. Da in einem realen Experiment zusätzlich noch die experimentelle Auflösung zu berücksichtigen ist, detektiert man immer eine Intensität, in der die gesuchte Größe DOS(E) nach (1.15) verbreitert ist.

Darstellung des DDSQs für die an EuO untersuchten Niveaus

Betrachtet man nun die in Abschnitt 1.1.3 hergeleitete allgemeine Beziehung (1.9) für den DDSQ und wendet die Dipol-Näherung $\mathrm{e}^{i\vec{k}\vec{r}} \approx 1$ an, dann erhält man unter Vernachlässigung aller nichtresonanter Beiträge für den Streuprozeß folgenden Ausdruck:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} = \frac{r_0^2}{m^2}\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)\left|\sum_n \frac{\langle f\,|\vec{\epsilon}_2^{\,*}\vec{p}\,|\,n\rangle\,\langle n\,|\vec{\epsilon}_1\vec{p}\,|\,i\rangle}{E_n - E_i - \hbar\omega_1 - i\,\Gamma_n/2}\right|^2 \times\ \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)\ . \qquad (1.18)$$

Die jeweiligen Zustände des Systems und die entsprechenden Energiewerte sind folgendermaßen zu ersetzen:

- $|i\rangle$: Grundzustand mit einem unbesetzten Zustand oberhalb der Fermienergie im 5d Band mit der Energie $E_i = 0$.
- $|n\rangle$: Ionisiertes Atom mit einem Lochzustand im $2\mathrm{p}_{3/2}$ Niveau mit dem Energiewert $E_n = E_{2p_{3/2}} + E_{5d}$.
- $|f\rangle$: Endzustand mit dem Atom ionisiert in der 4d Schale und der Energie $E_f = E_{4d} + E_{5d}$.

Die Auswertung der Deltafunktion liefert dann für den DDSQ:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} = \frac{r_0^2}{m^2}\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)\sum_{j=\frac{3}{2},\frac{5}{2}} \frac{\left|\big\langle 4d_j\,|\vec{\epsilon}_2^{\,*}\vec{p}\,|\,2p_{3/2}\big\rangle\,\big\langle 2p_{3/2}\,|\vec{\epsilon}_1\vec{p}\,|\,5d\big\rangle\right|^2}{[(E_{2p_{3/2}} - E_{4d}) - \hbar\omega_2]^2 + \Gamma^2/4}\ . \qquad (1.19)$$

Die Bedingung für exakte Resonanz ist folglich gegeben, wenn die Energie des emittierten Röntgenquants $\hbar\omega_2$ genau der Differenz der Bindungsenergien der beiden beteiligten core-Niveaus entspricht. Liegt die Energie des eingestrahlten Röntgenquants um den Betrag Δ unter der Bindungsenergie $E_{2p_{3/2}}$, sodaß die Anregung in das unbesetzte 5d Band nur aus dem niederenergetischen Ausläufer der Lorentzkurve erfolgen kann, so erhält man für die Resonanzbedingung im Nenner von (1.19): $(E_{2p_{3/2}} - \Delta - E_{4d}) - \hbar\omega_2 \stackrel{!}{=} 0$, was der Raman-Shift entspricht.

Angemerkt sei an dieser Stelle, daß der Einfluß des core-Lochs auf das Kernpotential vernachlässigt wurde. Ebenso sei erwähnt, daß für polykristalline Streuproben die Übergangsmatrixelemente unabhängig vom Winkel zwischen den Polarisationsvektoren $\vec{\epsilon}_1$ und $\vec{\epsilon}_2$ sind und damit der doppelt-differentielle Streuquerschnitt unabhängig vom Streuwinkel ist.

1.3.2 Austauschwechselwirkung

EuO ist eines der wenigen bekannten Isolatoren, für die das Heisenbergsche Modell des Ferromagnetismus gut zutrifft, wonach der Spin-Hamilton-Operator zweier Gitteratome mit den Spinvektoren $\vec{S}_i$ und $\vec{S}_j$ gegeben ist durch

$$H_{spin} = -A_{ij}\, \vec{S}_i \vec{S}_j \ , \tag{1.20}$$

wobei A_{ij} als Austausch- oder Kopplungskonstante bezeichnet wird und sich aus der Überlappung der Elektronenhüllen benachbarter Gitteratome ergibt. Die Differenz der Eigenwerte von H_{spin} im $S = 1$ (Triplett) und $S = 0$ (Singlett) Zustand ist gleich der Austauschaufspaltung. Für ein Ionensystem kann man (1.20) zum sogenannten Heisenbergmodell-Spinoperator

$$H_{spin} = -\sum_{i,j} A_{ij}\, \vec{S}_i \vec{S}_j \tag{1.21}$$

erweitern. Für $A_{ij} > 0$ liegt im Grundzustand eine parallele Spinorientierung und damit Ferromagnetismus vor.

Für den Ferromagnetismus verschiedener Seltener Erden spielt die langreichweitige *RKKY-Wechselwirkung*[3] eine entscheidende Rolle. Die Kopplung der magnetischen Ionen erfolgt hierbei im wesentlichen durch die Leitungselektronen. Das magnetische Moment eines Atomrumpfes richtet die Spins der Leitungselektronen aus, und diese orientieren dann die magnetischen Momente der benachbarten Atomrümpfe [Kopitzki 1993].

Für EuO trifft eine Beschreibung durch die RKKY-Wechselwirkung jedoch nicht zu. Hier läßt sich die *Kramers-Anderson Superaustausch* Theorie benutzen und der Austausch-Hamilton-Operator kann aufgespalten werden in einen Wechselwirkungsterm der nächsten (nn) und übernächsten (nnn) Nachbarkationen

$$H_{spin} = -\sum_{nn} \bar{A}_1\, \vec{S}_0 \vec{S}_{nn} - \sum_{nnn} \bar{A}_2\, \vec{S}_0 \vec{S}_{nnn} \ . \tag{1.22}$$

Die Kopplungskonstante A_{ij} ist dann nicht mehr als Wert eines Austauschintegrals, sondern als Parameter, der den experimentellen Ergebnissen angepaßt wird,

[3] benannt nach M. A. Rudermann, C. Kittel, T. Kasuya und K. Yosida.

aufzufassen. Für EuO findet man sowohl für $\bar{A}_1$ als auch für $\bar{A}_2$ einen positiven Wert, was zu der korrekten Beschreibung des ferromagnetischen Verhaltens führt [Wachter 1979].

Kapitel 2

Der experimentelle Aufbau

Um die resonante Streuung, wie sie in Kapitel 1.2 dargestellt wurde, zu beobachten, ist eine durchstimmbare Röntgenquelle nötig. In den letzten Jahren ist die Verfügbarkeit von Synchrotronstrahlungsquellen stark gestiegen, sodaß experimentelle Methoden wie RIXS zur Untersuchung von elektronischen Anregungen immer mehr Anwendung finden.

Das vorliegende Kapitel soll zunächst einen kurzen Überblick über die Parameter der Beamline G 3 am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB geben, an der die Messungen durchgeführt worden sind. Danach wird das am Lehrstuhl Experimentelle Physik I entwickelte Rowland-Spektrometer vorgestellt und es wird auf die für die Messungen relevanten Parameter eingegangen. Im weiteren ist der Herstellung der EuO Probe ein Abschnitt gewidmet, da die Präparation qualitativ hochwertiger Proben nicht trivial ist.

2.1 Die verwendete Apparatur

2.1.1 Der Meßplatz G 3 am HASYLAB

Der am HASYLAB betriebene Speicherring DORIS III mit einem Umfang von 289,2 m und einer maximalen Positronenenergie von 4,5 GeV beliefert ca. 40 Meßplätze mit Synchrotronstrahlung. Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen fanden am Meßplatz G 3 statt, der seine Synchrotronstrahlung von einem DORIS-Ablenkmagneten erhält. Trotz der geringen Photonenintensität eines Ablenkmagneten im Vergleich zu modernen *Insertion Devices*, hat man hierbei den Vorteil, recht einfach zirkular polarisierte Röntgenstrahlung zu erzeugen, welche für die Messungen des zirkularen Dichroismus an EuO benötigt wurde. Nach einem Umbau im Herbst 1997 konnten bei den neueren Messungen der verbesserte Doppel-Kristall-Monochromator mit „fixed exit“ Geometrie und das erweiterte, auf Schienen montierte Rowland-Spektrometer verwendet werden. So ermöglichen neue

Präzisions-Einkreisgoniometer am Spektrometer eine genauere Justage und einen stabileren Aufbau. Zusätzlich wird nun sowohl die Ansteuerung des Monochromators als auch die des Spektrometers von der DESY-standardisierten VME-Technik und der SPECTRA-Software übernommen.

Bei allen Messungen wurden zwei Ge (311) Kristalle als Monochromatorkristalle verwendet. Die erwähnte „fixed exit“ Anordnung sorgt dafür, daß sich bei Änderung des Braggwinkels die vertikale Strahlhöhe nicht ändert und somit der Auftreffpunkt des Strahls auf der Probe konstant bleibt. Auf die Energieauflösung des Monochromators wird bei der Abschätzung der Gesamtauflösung im Abschnitt 2.1.4 eingegangen.

2.1.2 Das Rowland-Spektrometer

Das benutzte Röntgenspektrometer zur Analyse der Fluoreszenzstrahlung arbeitet in sogenannter Rowland-Geometrie. Hierbei verwendet man einen sphärisch gekrümmten Analysatorkristall, welcher bewirkt, daß Strahlen die von einem Punkt der Probe ausgehen und den Kristall an unterschiedlichen Stellen treffen, wieder auf einen Punkt des Rowlandkreises fokussiert werden.[1] Zur Verdeutlichung der Strahlengänge im Rowlandkreis dient Abbildung 2.1.

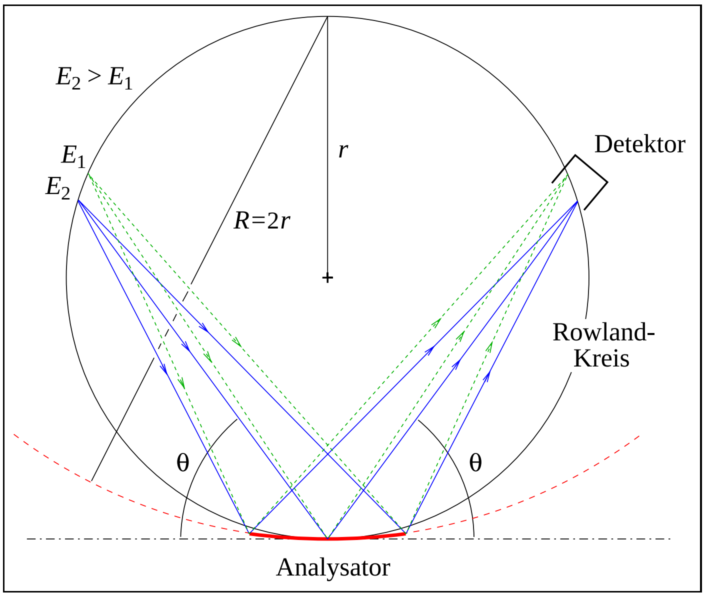

Abbildung 2.1: Strahlengang bei Rowland-Geometrie.

[1] Dies gilt nur näherungsweise, da eine exakte Abbildung nur gegeben ist für Strahlen, die in der Streuebene verlaufen und für Analysatorkristalle, die so angeschliffen sind, daß ihre Oberfläche am Rowlandkreis anliegt.

Eine genaue und sehr detaillierte Abhandlung über die Eigenschaften und die Auflösung des verwendeten Rowland-Spektrometers findet sich bei [Wohlert 2000]. Hier wird deshalb nur kurz auf die wesentlichen Aspekte eingegangen.

Da jeder Punkt auf dem Rowlandkreis einem bestimmten Braggwinkel θ und damit einer Energie zugeordnet ist, wird durch die Braggreflexion am Analysatorkristall ein spiegelsymmetrisches Abbild der Probe auf dem Detektor erzeugt (vgl. Abbildung 2.1). Liegt ein endlich ausgedehnter Primärstrahl vor, der auf die Probe fällt,[2] so wird ein Energiebereich $\delta E = E_2 - E_1$ auf dem Rowlandkreis gleichzeitig beleuchtet (vgl. Abbildungen 2.1 und 2.3). Durch die Verwendung eines ortsempfindlichen Detektors erhält man dann direkt ein Streuspektrum des Energiebereichs δE abgebildet. Die räumlichen Abmessungen des Rowland-Spektrometers liegen durch den vorgegebenen Krümmungsradius des Spiegels $R = 1\,m$ in eben dieser Größenordnung. Eine Skizze des Spektrometers zeigt Abbildung 2.2:

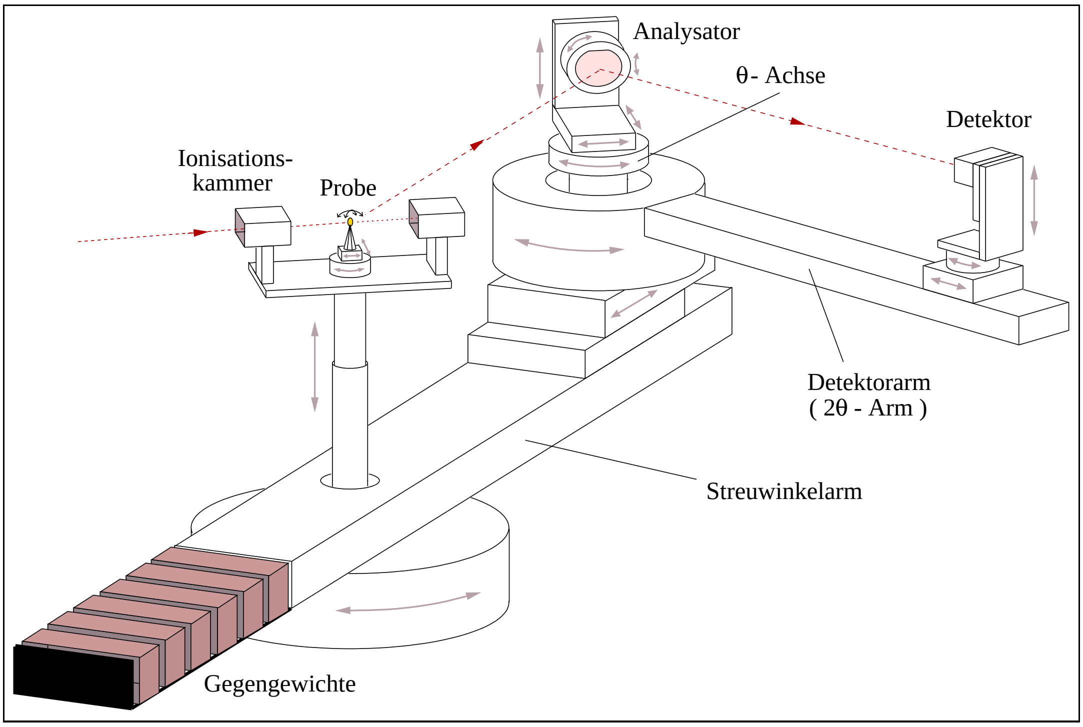

Abbildung 2.2: Das Rowland-Spektrometer und seine Freiheitsgrade. Nicht eingezeichnet sind die evakuierbare Streukammer und die ebenfalls abpumpbaren Strahlrohre, die in den eingezeichneten Strahlengang positioniert werden.

[2] Dies setzt natürlich voraus, daß Proben mit den gewünschten Abmessungen zur Verfügung stehen, was nicht immer der Fall ist.

2.1.3 Besonderheiten des Meßverfahrens

Obwohl ein Streuspektrum der Breite δE simultan gemessen werden kann, wie in Abschnitt 2.1.2 geschildert, ist üblicherweise jedoch ein größerer Energiebereich der Fluoreszenzstrahlung von Interesse. Dazu muß ein Energiescan mit dem Spektrometer über den gewünschten Bereich ΔE durchgeführt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Intensität des auf die Probe treffenden Röntgenstrahls in der horizontalen Verteilung nicht unbedingt konstant ist, sodaß die Schrittbreite des Spektrometerscans klein gegenüber δE zu wählen ist. Dies gewährleistet die Mittelung über alle Punkte der Intensitätsverteilung („Ausleuchtkurve") auf der Probe. Bei der späteren Auswertung der so erhaltenen Einzelspektren muß dementsprechend eine energetisch richtige Aufaddition der Kanalinhalte zu einem Gesamt-Summenspektrum vorgenommen werden. Für weitergehende Betrachtungen siehe wieder die ausführliche Behandlung in [Wohlert 2000].

Abschließend ist eine Gesamtübersicht über die Streugeometrie und die Diffraktionsebene gegeben (Abbildung 2.3).

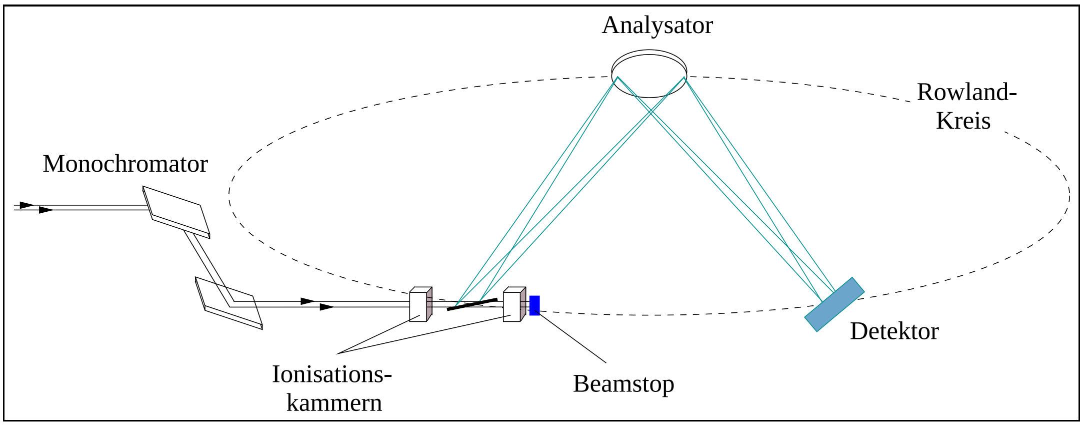

Abbildung 2.3: Gesamtübersicht über die Streugeometrie, Streuebene und Rowlandkreis.

2.1.4 Energieauflösung und Parameter für die Messungen

Wie Abbildung 2.3 erkennen läßt, ist exakte Rowland-Geometrie nur für einen Punkt der Probe bzw. des Detektors gegeben. Die Ausdehnung der Probe, bzw. die Breite des beleuchteten Bereichs auf der Probe und die horizontale Ausdehnung des Detektors führen somit – neben anderen Faktoren – auf eine endliche Energieauflösung des Spektrometers. Die für die Auflösung entscheidenden Spektrometer-Komponenten werden im folgenden aufgelistet, um schließlich eine Abschätzung der Gesamtauflösung geben zu können. Hingewiesen sei hierbei auf die Tatsache, daß für die Messungen des zirkularen Dichroismus teilweise andere Parameter gewählt wurden als bei den Messungen der Fluoreszenzspektren und der Spektren der 5d Zustandsdichte. Dies hängt mit den unterschiedlichen Abmessungen der verwendeten Probenstücke und leicht verschiedenen Proben- und Streuwinkeln zusammen. Für die Messungen des zirkularen Dichroismus stand außerdem noch kein (531)-Analysatorkristall zur Verfügung, sodaß ein asymmetrischer (531)-Reflex eines (111) Si-Wafers verwendet wurde (Asymmetrie-Winkel: 28,56°).

Durchlaßbreite des Monochromators

Eine der entscheidenden Größen für die Energieauflösung ist die vertikale Photonenstrahl-Divergenz der vom Ablenkmagneten erzeugten Synchrotronstrahlung σ_{total}. Es läßt sich hierbei folgende Überschlagsrechnung benutzen [Brefeld 1998], [Hasylab 1997]:

$$\sigma_{total} = \sqrt{\sigma_{e^+}^2 + \sigma_{ph}^2} \tag{2.1}$$

mit

$$\sigma_{e^+} = \frac{0{,}565}{\gamma} \cdot \left(\frac{E_{krit.}}{E_{ph}}\right)^{0{,}425} \quad \text{und} \quad \sigma_{ph} = \frac{0{,}679}{E_{e^+}[\mathrm{MeV}]} \cdot \left(\frac{E_{krit.}}{E_{ph}}\right)^{0{,}425} , \tag{2.2}$$

sowie mit der kritischen Energie $E_{krit.} = 16{,}45$ keV und $\gamma = E_{e^+}/m_0c^2 = 8{,}806 \cdot 10^3$ für die Positronenenergie von 4,5 GeV und der Ruhemasse von 0,511 MeV.

Damit ergibt sich als vertikale Winkeldivergenz für die Energie $E_{ph} = 6980\,\mathrm{eV}$ als Mittelwert für die in den Experimenten eingestellte Monochromatorenergie:

$$\sigma_{total} = 0{,}236\,\mathrm{mrad}\ (\text{Halbwertsbreite})\ . \tag{2.3}$$

Setzt man für die Winkeldivergenz des zu monochromatisierenden Strahls $\Delta\theta_B \approx \sigma_{total}$ an, dann erhält man für den benutzten Ge (311) Kristall bei einem Braggwinkel θ_B von 31,37°:

$$\Delta E_{ph} = E_{ph} \cot\theta_B\ \sigma_{total} = 2{,}7\,\mathrm{eV}\ . \tag{2.4}$$

Dies gilt für geöffnete Blenden und deckt sich mit gemessenen Halbwertsbreiten von elastischen Streuspektren. Um die Energieauflösung auf Werte $\approx 1\,\mathrm{eV}$ zu verringern, wurden die vertikalen Strahlblenden auf 1 bis 2 mm geschlossen. Zu beachten ist die endliche Quellgröße des Synchrotronstrahls, sodaß die Auflösung durch das Verkleinern der Blendenöffnung nicht beliebig verringert werden kann.

Eine Übersicht über die resultierende Gesamtauflösung für die verschiedenen Messungen wird am Ende dieses Abschnitts gegeben.

Detektorauflösung

Als ortsempfindlicher Detektor dient ein gasbetriebenes Proportional-Zählrohr. Bedingt durch die endliche Zählrohrtiefe und die Ablage des Detektors vom Rowlandkreis (vgl. Abbildung 2.3) treten hier gleich mehrere Faktoren auf, die die Energieauflösung der Apparatur bestimmen. Zur Übersicht wird hier nur eine tabellarische Auflistung der jeweiligen Einflußgrößen für die Auflösung gegeben. Die Werte sind für einen Analysatorwinkel θ von 80,75°, der der Eu L $\beta_{2,15}$ Fluoreszenzenergie von 6843,2 eV entspricht, berechnet worden. Für weiterführende Betrachtungen siehe [Wittkop 1996], bzw. [Wohlert 2000].

Komponente	Auflösung für (531) Analysator	Auflösung für asym. (531) Reflex
Ortsauflösung	0,10 eV	0,11 eV
Parallaxe	0,35 eV	0,37 eV
Ablage R.-Kreis	0,03 eV	0,06 eV

Analysatorauflösung

Als sphärisch gekrümmter Analysatorkristall werden seit Anfang 1997 von der Fa. Zeiss, Oberkochen „angesprengte“ Si-Wafer mit einer Dicke von ca. 300 μm und einem Krümmungsradius von 1 m verwendet. Diese Wafer haften nur durch Adhäsionskräfte an dem Glasträger. Die Abweichungen von einer idealen Kugelfläche liegen bei vermessenen Analysatoren unter 0,04 μm; damit sind diese Kristalle eine Größenordnung besser als konventionell geklebte Spiegel.

Die Einflüsse des Spiegels auf die Auflösung sind vielfältig. Sowohl die Einkristall-Reflexionsbreite, die Tiefenabhängigkeit des Netzebenenwinkels (da die Braggbedingung nur in einer bestimmten Tiefe des Kristalls exakt erfüllt ist), die Deformation des Kristallgitters, als auch die Ablage vom Rowlandkreis tragen zur Auflösung bei. Die vertikale Höhenausdehnung des Spiegels, die bewirkt, daß Strahlen, die am unteren oder oberen Rand des Analysators reflektiert werden, den Detektor nicht im Fokus treffen, trägt nur für den asymmetrisch genutzten (531)-Reflex des (111)-Spiegels nennenswert zur Auflösung bei und beträgt bei einem Braggwinkel von 80,75° und dem daraus resultierenden geometrischen Winkel von 52,19° 0,08 eV. Den stärksten Einfluß auf die Auflösung hat die Ablage vom Rowlandkreis, die beim symmetrischen (531)-Reflex und dem Braggwinkel von 80,75° einen Beitrag zur Auflösung von 0,11 eV und im asymmetrischen Fall von 0,24 eV verursacht.
Alle anderen genannten Faktoren sind etwa eine Größenordnung niedriger und bleiben hier unberücksichtigt. Die angegebenen Werte sind mit Hilfe der in [Wohlert 2000] hergeleiteten Formeln berechnet.

Letztendlich ausschlaggebend für die Energieauflösung ist jedoch immer der Braggwinkel θ des Analysators, denn durch die Beziehung

$$\Delta E = E \cot \theta \; \Delta \theta \tag{2.5}$$

hängt die Auflösung der Messungen empfindlich vom gewählten Braggwinkel ab. Der vom Analysator erfaßte Winkelbereich der ausgeleuchteten Probe beträgt dabei $2\Delta\theta$.
Durch die Verwendung des (531) Reflexes für die Analyse der erwähnten Emissionsenergien konnten große und damit günstige Braggwinkel von ca. 80° erreicht werden.

Übersicht über die unterschiedlichen Parameter der jeweiligen Messungen

Die folgende Tabelle soll eine Übersicht über die verschiedenen Meßzeiten und deren Parameter geben. Die unterschiedlichen Probenwinkel und Blendenöffnungen resultieren aus den verschiedenen Anforderungen an das jeweilige Experiment und z.T. aus den unterschiedlichen Abmessungen der verwendeten Probenstücke. φ_{in} bzw. φ_{out} ist der Einfalls- bzw. Ausfallswinkel des Strahls zur Probenoberflächennormalen hin gemessen. Die angegebene Gesamtauflösung ergibt sich aus der vertikalen Blendenöffnung, die die Energieauflösung des Monochromators bestimmt und den o.a. Einflüssen der Spektrometerkomponenten, deren Auflösungen quadratisch zu addieren sind, und wurde experimentell durch Messung von elastischen Streuspektren ermittelt.

Messung	Zeitraum	Blende (hor. × vert.)	φ_{in}	φ_{out}	**Gesamt-auflösung**
Dichroismus	Apr/Mai '98	5 × 2 mm	55°	35°	**1,40 eV**
RIXS an EuO	Sep/Okt '98	5 × 1 mm	35°	55°	**1,38 eV**
5d Messung	Feb/Apr '99	4 × 1,5 mm	50°	40°	**1,22 eV**

2.2 Anfertigung und Charakterisierung der Probe

2.2.1 Präparation der EuO Probe

Da weder einkristalline noch polykristalline EuO Proben kommerziell erhältlich sind, mußten Proben angefertigt werden. Zur Darstellung von EuO eignet sich hierbei besonders die Reduktion von Eu_2O_3 mit Eu zu EuO [Gmelin 1974]. Die Präparation wurde von P. Stauche, Abteilung Festkörperphysik der Ruhr-Universität Bochum vorgenommen. Das EuO wurde gemäß der Gleichung $Eu_2O_3 + Eu \rightarrow 3EuO$

stöchiometrisch aus der Schmelze hergestellt. Wegen des hohen Dampfdrucks von Eu mußte hierbei in geschlossenen Tiegeln gearbeitet werden. Dazu wurde ein Wolfram-Tiegel mit Innendurchmesser 12 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm mit einem Lichtbogen zugeschweißt. Da Eu_2O_3 nur als Pulver erhältlich ist und erfahrungsgemäß viel Gas im Eu_2O_3 gespeichert ist, wurde das Pulver zunächst zu Tabletten gepreßt und dann in einem abgedeckten Wolfram-Tiegel unter Hochvakuum erhitzt. Nachdem die Einwaage von ca. 6 g Eu_2O_3 und 2,6 g Eu dann im HF-Ofen unter 1900° C optisch zwar durchreagiert, jedoch noch nicht zusammengeschmolzen war, wurden noch weitere 2,5 g Eu_2O_3 und 1,1 g Eu dazugewogen und die Temperatur auf 2100° C gesteigert.
Nach Abkühlen des Tiegels wurde dieser aufgebrochen, und man erhielt mehrere Bruchstücke von grobkristallinem, bräunlich glänzendem EuO. Die einzelnen Kristallite haben eine Größe von ca. 1-3 mm und sind recht spröde. Die mehrere Millimeter breiten und dicken Bruchstücke wurden zum Schutz vor Oxidation in evakuierte Glasampullen eingeschlossen.

Um Streuproben geeigneter Größe und glatter Oberfläche zu erhalten, wurden aus einem größeren EuO-Stück mit einer Kristallsäge zwei Scheiben geschnitten. Die so erhaltenen Proben haben die Abmessungen von ca. 6 $\times$ 4 mm und eine Dicke von etwa 2 mm. Diese beiden Streuproben wurden nach der Präparation wiederum unter Vakuum in Glasampullen eingeschlossen.

2.2.2 Überprüfung der Probenqualität

Obwohl Eu und seine Oxide charakteristische Farben aufweisen, die eine visuelle Bestimmung der Probengüte ermöglicht, findet man doch recht unterschiedliche Farbangaben in der Literatur. Werden die polykristallinen EuO-Proben oft als schwarzbraun, rotbraun [Schwab 1968] oder purpurbraun [Nereson 1962] beschrieben, sind EuO-Filme oft dunkelblau [Kawabe 1972] bis hellbraun [Yu 1993] gefärbt. Kontamination durch Bildung von $Eu(OH)_2 \cdot H_2O$ oder $Eu(OH)_3$ läßt sich jedoch gut an einer gelben Kruste, bzw. weißlicher Färbung erkennen [Bärnighausen 1966].

Um die Qualität der hergestellten Proben zu ermitteln, wurden deshalb Braggreflexe an einem kleinen einkristallinen Probenstück mit einer Cu-Röntgenröhre am o.a. Lehrstuhl der Ruhr-Universität Bochum vermessen ($\theta - 2\theta$ Scan). Abbildung 2.4 zeigt die Ergebnisse für die drei untersuchten Reflexe. Die Daten demonstrieren die Einkristallinität des Probenstücks. Zusätzlich wurde am (200)-Reflex eine Rockingkurve gemessen, indem der Detektor auf den festen 2θ-Wert des Braggreflexes justiert und der Probenwinkel θ gescannt wurde (hier nicht gezeigt).

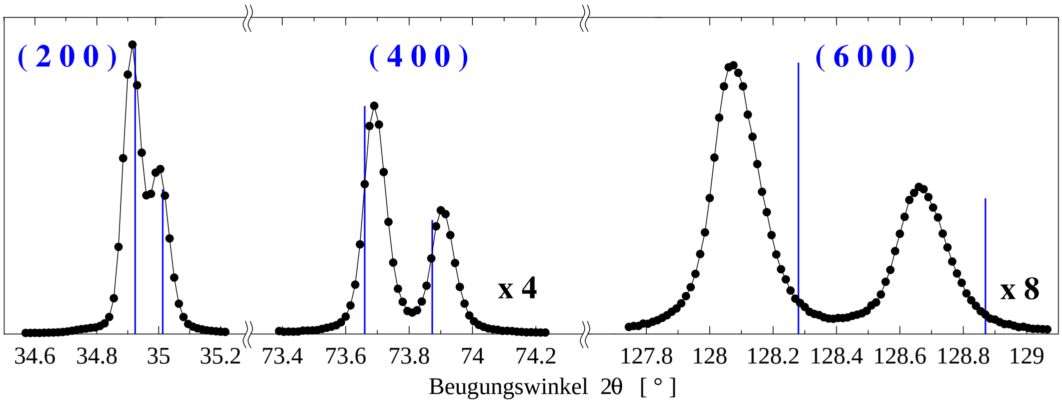

Abbildung 2.4: Aufnahme des EuO (200), (400) und (600)-Braggreflexes. Die vertikalen Linien stellen die aus der Gitterkonstante bestimmten Beugungswinkel der jeweiligen Reflexe dar. Die Abweichungen lassen sich durch Justage-Ungenauigkeiten des Goniometers erklären. Gut zu erkennen ist die Auflösung der Cu K α_1 und K α_2 Linie der Röntgenröhre.

2.2.3 Messung der magnetischen Eigenschaften der Probe

Um ebenfalls eine quantitative Aussage über die magnetischen Größen wie Sättigungsmagnetisierung oder Curie-Temperatur der angefertigten Proben zu erhalten, wurden Messungen von Mitarbeitern des Lehrstuhls von Prof. Dr. J. Kötzler, Institut für angewandte Physik der Universität Hamburg durchgeführt. Der Gruppe steht ein Quantum Design MPMSR2 SQUID[3]-Magnetometer zur Verfügung, mit dem Messungen bei Temperaturen bis zu 5 K möglich sind. Es wurde die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung für zwei einkristalline Probenbruchstücke gemessen (Abbildung 2.5). Aus den Daten läßt sich die Curie-Temperatur T_C zu 69,5 K bestimmen. Der Wert stimmt mit den in der Literatur angegebenen Werten überein, die zwischen 69,0 K [Suits 1967] und 69,5 K [Wachter 1968] liegen. Leicht unterschiedliche Werte der Magnetisierung für Probe 1 und Probe 2 lassen sich zum Teil dadurch erklären, daß das Magnetometer Meßwerte in der Maßeinheit emu[4] liefert und zur Umrechnung in die Einheit A/m durch das Probenvolumen dividiert werden muß. Das Probenvolumen konnte jedoch nur durch recht ungenaues Abwiegen der Proben bestimmt werden. Nicht gezeigt sind hier Messungen der Temperaturabhängigkeit bei verschiedenen Werten von H_{ext}, die die Linearität zwischen der Magnetisierung und dem angelegten Feld zeigen.

[3]Superconducting QUantum Interference Device
[4]electromagnetic unit

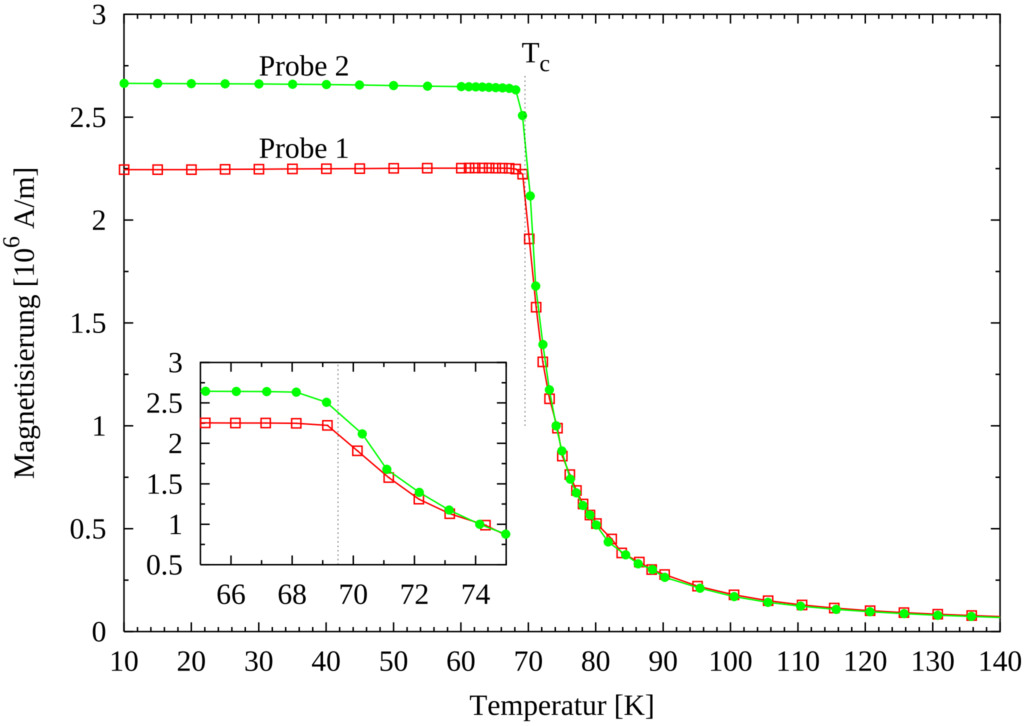

Abbildung 2.5: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung bei einem äußeren Feld von 1 kOe für zwei verschiedene EuO Probenstücke. Für T_C wird 69,5 K abgelesen. Die Ursache für die unterschiedlichen Magnetisierungswerte bei Probe 1 und Probe 2 ist im Text erklärt.

Weiterhin wurden Magnetisierungskurven $M(H)$ aufgezeichnet für beide Proben und unterschiedliche Orientierungen zum äußeren Magnetfeld. Exemplarisch zeigt Abbildung 2.6 auf Seite 27 die Messung für Probe 1 mit den beiden möglichen Orientierungen zu H_{ext}.

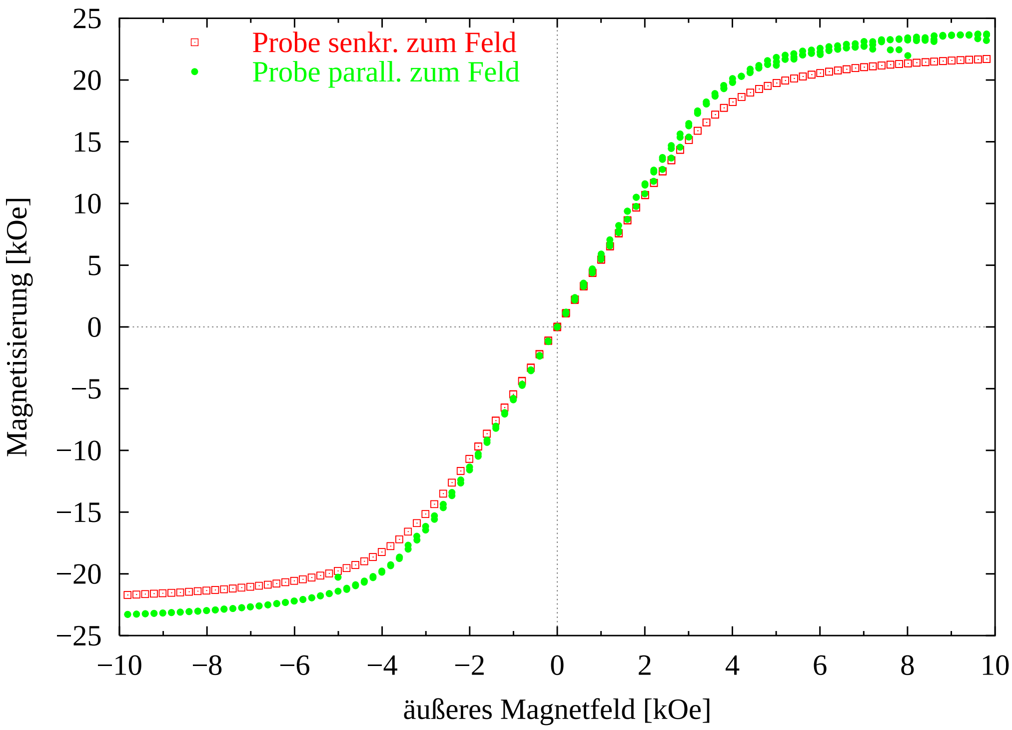

Abbildung 2.6: Magnetisierungskurve $M(H)$ für senkrechte, bzw. parallele Orientierung der Probenoberfläche zum externen Magnetfeld. Die Sättigungsmagnetisierung liegt zwischen 21,6 kOe und 23,7 kOe.

Die Probentemperatur beträgt 5 K. EuO ist ein Weichmagnet und zeigt daher keine Remanenz. Die Sättigungsmagnetisierung M_S liegt zwischen 21,6 kOe und 23,7 kOe und entspricht damit gut den bekannten Werten von 24,1 kOe [Matthias 1961]. Die Sättigung wird für externe Felder zwischen 5 und 6 kOe (entspricht einer Flußdichte von 0,5 bzw. 0,6 T) erreicht. Im späteren Experiment wurde ein Permanentmagnet der Fa. *Magnetic Solutions*, Dublin (Irland) verwendet, der ein homogenes Feld von 0,9 T am Probenort erzeugt, sodaß sichergestellt war, daß die Probe vollständig magnetisiert wurde.

Die durchgeführten Messungen zeigen, daß die hergestellten EuO-Proben von guter Qualität sind. Vor allem die Bestimmung von T_C bestätigt die Reinheit der Proben, da sich die Curie-Temperatur durch Beimischung von Eu z.B. auf bis zu 124 K erhöhen kann [Capiomont 1972].

Kapitel 3

Zirkularer Dichroismus in der Emission

Der magnetische zirkulare Dichroismus in der Röntgenabsorption und in der Photoemission ist schon länger bekannt [Schütz 1987], bzw. [Baumgarten 1990]. Die ersten Beobachtungen des magnetischen zirkularen Dichroismus in der Röntgenemission wurden jedoch erst vor wenigen Jahren gemacht [Hague 1993], nachdem theoretische Voraussagen zwei Jahre zuvor [Strange 1991] veröffentlicht worden waren. Waren zunächst die magnetischen Eigenschaften der bekannten Ferromagnetika und der Übergangsmetalle Gegenstand zahlreicher Untersuchungen mit zirkular polarisierter Röntgenstrahlung [Duda 1994], so sind seit einiger Zeit die Seltenen Erden von Interesse [Krisch 1996], da die meisten von ihnen ein dichroisches Verhalten zeigen, welches bis zu einer Größenordnung stärker ist als bei dem klassischen Ferromagneten Eisen.
Bei den Seltenen Erden verursacht die starke Austauschwechselwirkung zwischen den lokalisierten 4f Elektronen und dem 4d core-Loch (bzw. dem 3d core-Loch) des Endzustandes eine Aufspaltung der Emissionslinie.

Um im Falle des EuO die Zustandsdichte des unbesetzten 5d Bandes spinselektiv zu messen, benötigt man zunächst die Information über die Spinpolarisation des untersuchten $4d_{3/2}$ bzw. $4d_{5/2}$ Emissionsniveaus in Bezug auf die Spinorientierung der 4f Elektronen. Diese Information läßt sich durch das vorliegende Experiment gewinnen.

3.1 Grundlagen des Dichroismus

Der Begriff des Dichroismus kommt aus der Optik und bedeutet die Abhängigkeit der Lichtabsorption durch einen Körper von der Polarisation des Lichtes. Die Ursache des Dichroismus – die selektive Absorption – besteht in der anisotropen Struktur des absorbierenden Körpers und bewirkt so z.B. die unterschiedliche

Farbe eines Kristalls (wie Turmalin oder Hypersthen) in Abhängigkeit von der Beleuchtungsrichtung. Dichroismus tritt bei einer Vielzahl von Materialien und für Wellenlängen bis in den Röntgenbereich auf.

Magnetischer Dichroismus wird hervorgerufen durch ungepaarte Elektronenspins, z.B. eines Ferromagneten. Hier ist der Absorptionskoeffizient unterschiedlich für Polarisationsrichtungen von linear polarisiertem Licht parallel und senkrecht zur Richtung der leichten Magnetisierungsrichtung des Probenkristalls. Wird dies als magnetisch *linearer* Dichroismus bezeichnet, tritt häufig bei Materialen mit einem resultierenden magnetischen Moment zusätzlich magnetisch *zirkularer* Dichroismus (MCD) auf. Dabei beobachtet man unterschiedliches Absorptionsverhalten für die entgegengesetzten Orientierungen der Photon-Helizität (zur Definition der Helizität s.u.) zur Richtung der Probenmagnetisierung.
Liefert der MCD in der Absorption Informationen über die durch Spinpolarisation hervorgerufene Aufspaltung der unbesetzten Zustände im Leitungsband, können beim MCD in der Emission Rückschlüsse auf die Spinpolarisation der besetzten Zustände gezogen werden.

Ist die Erzeugung zirkular polarisierten Lichtes durch die Kombination von Polarisationsfolien aus Polymer und $\lambda/4$-Plättchen aus Quarz oder polymerem Kunststoff recht einfach, so ist die Beobachtung der selektiven Absorption im Röntgenbereich erst möglich geworden durch die Verfügbarkeit von Speicherringen als Quelle zirkular polarisierter Röntgenstrahlung.

3.2 Zirkular polarisierte Röntgenstrahlung

An dieser Stelle sei zunächst auf die unterschiedliche Definition von rechts- bzw. linkszirkularem Licht in der Optik und in der Quantentheorie hingewiesen. In der klassischen Theorie ist z.B. die Rechtszirkularität so definiert, daß für einen Beobachter, der dem Strahl entgegensieht, die Drehung des elektrischen Feldvektors $\vec{E}$ im Uhrzeigersinn erfolgt. In der Quantentheorie ist die Definition des rechtszirkularen Lichtes umgekehrt (Abbildung 3.1).

Entspricht im Quantenbild ein Photonenspin $\vec{S}$ parallel zur Ausbreitungsrichtung des Photonenstroms rechtszirkular polarisiertem Röntgenlicht, spricht man bei Röntgenstrahlung auch häufig von einer *Helizität* von $+1$. Ein Photon kann nur zwei Helizitäts-Zustände aufweisen: Helizität von $+1$ entspricht rechtszirkular polarisierter Strahlung mit dem Photonendrehimpuls $+\hbar$ und Helizität von -1 entspricht einer antiparallelen Orientierung des Photonenspins zur Propagationsrichtung des Strahls mit Photonendrehimpuls $-\hbar$ [Shewandrow 1973].

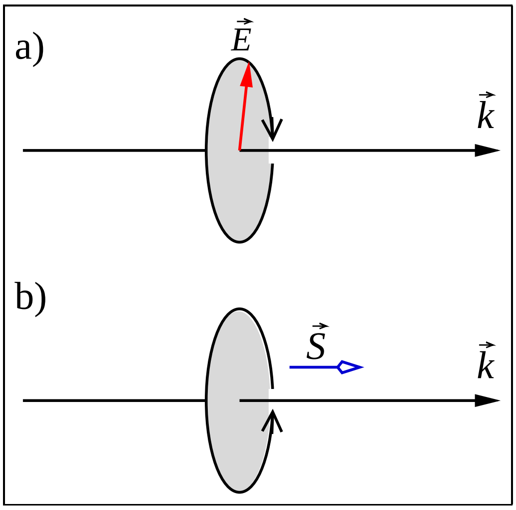

Abbildung 3.1: Definition von rechtszirkular polarisiertem Licht in der klassischen Optik (a) und in der Quantentheorie (b). $\vec{k}$ gibt die Fortpflanzungsrichtung des Lichtes an, $\vec{S}$ ist der Photonenspin.

Quellen zirkular polarisierter Röntgenstrahlung sind neben speziellen Nukliden, die bei sehr tiefen Temperaturen und angelegtem Magnetfeld elliptisch polarisierte γ-Strahlung abgeben, im wesentlichen die Synchrotronstrahlungsquellen. Magnetstrukturen wie asymmetrische Wiggler [Goulon 1987] oder gekreuzte Undulatoren [Kim 1984] können hierbei einen sehr hohen Anteil zirkular polarisierter Strahlung bei gleichzeitig hohem Photonenfluß erzeugen. Des weiteren können sogenannte Bragg-Phasenplatten eingesetzt werden, die linear polarisierte Röntgenstrahlung in zirkular polarisierte konvertieren [Gabriel 1995], [Kaprolat 1995]. Eine Alternative zu den genannten Insertion Devices ist die Nutzung der Synchrotronstrahlung, die ein einfacher Dipol-Ablenkmagnet unter einem Winkel zur Ring-Orbitebene abgibt. Der zirkulare Anteil dieser Strahlung nimmt nämlich mit steigendem Abstrahlwinkel relativ zur Orbitalebene zu, wobei jedoch gleichzeitig die Intensität stark abnimmt. Hierbei ist der Strahl für Betrachtungswinkel oberhalb der Orbitalebene linkszirkular, für Winkel unterhalb der Orbitalebene rechtszirkular polarisiert.
Die Messungen des zirkularen Dichroismus von EuO wurden mit dieser Methode durchgeführt. Angaben zum zirkularen Anteil der Röntgenstrahlung im Experiment werden im dazugehörigen Abschnitt 3.4.2 weiter unten gemacht.

3.3 Grundzüge der Theorie des zirkularen Dichroismus in der Absorption und Emission

Die Absorption eines zirkular polarisierten Photons und die Anregung eines polarisierten Rumpfelektrons in einen unbesetzten Zustand läßt sich in einem einfachen Ein-Elektronen-Modell als Zwei-Schritt Prozeß auffassen [Erskine 1975]. Zunächst absorbiert das Elektron das Photon und übernimmt dabei dessen Drehimpuls $\vec{S} = \pm 1 \cdot \hat{e}_{\vec{k}}$, mit $\hat{e}_{\vec{k}}$ als Einheitsvektor der Propagationsrichtung. Das Elektron befinde sich im quantenmechanischen Zustand $|JM\rangle$ mit M als Projektion seines Drehimpulses $\vec{J}$ auf den Einheitsvektor der Magnetisierungsrichtung $\hat{e}_{\vec{m}}$. Um ein rechtszirkular polarisiertes Photon ($\vec{S} = +\hat{e}_{\vec{k}}$) zu absorbieren, muß demnach die Auswahlregel $\Delta M = M' - M = +1$ erfüllt sein, da gilt

$$M' = \vec{J}' \cdot \hat{e}_{\vec{m}} = (\vec{J} + \vec{S})\, \hat{e}_{\vec{m}} \ . \tag{3.1}$$

Dies setzt voraus, daß Magnetisierungsrichtung und Photon-Propagationsrichtung parallel zueinander sind. Im zweiten Schritt besetzt dann das spinpolarisierte Elektron einen freien Zustand oberhalb der Fermienergie. Die Übergangsrate wird bestimmt durch die Anzahl freier Zustände mit derselben Spinpolarisation wie die des Photoelektrons.
Es kann gezeigt werden [Lovesey 1996], daß als weitere Auswahlregeln für den Übergang des Elektrons vom Anfangszustand in den angeregten Zustand gelten müssen (ΔL ist die Änderung des Bahndrehimpulses des Elektrons):

$$\Delta S = 0 \quad \text{und} \quad \Delta L = \Delta J = 0, \pm 1 \tag{3.2}$$

(ausgenommen $J = J' = 0$). In diesem vereinfachten Bild wird vernachlässigt, daß in der Realität aufgrund von Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltene Niveaus vorliegen, was dazu führt, daß Niveaus mit derselben Quantenzahl l aber unterschiedlichem j aufspalten, wie das Beispiel des 2p Niveaus in Abbildung 3.2 zeigt.

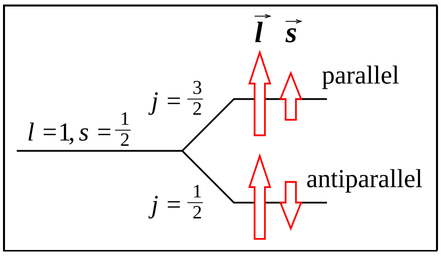

Abbildung 3.2: Spin-Bahn-Kopplung beim atomaren 2p Niveau. Für $j = 3/2$ ist $\vec{s}\vec{l} = +1/2$, für $j = 1/2$ gilt $\vec{s}\vec{l} = -1$.

Für die Beschreibung der Absorption (und Emission) bei Seltenen Erdelementen und Verbindungen der 3d Übergangsmetalle, bei denen die Endzustände als atomar betrachtet werden können, hat sich ein atomares Multiplett-Modell als geeignet erwiesen [de Groot 1990b]. Hierbei geht man von einer atomaren Multiplettkonfiguration unter Vernachlässigung aller Festkörpereffekte aus. Auf den Absorptionsprozeß an der L_{III} Kante angewendet, muß der Übergang $2p^6 4f^7 5d^0 \rightarrow 2p^5 4f^7 5d^1$ mit sämtlichen Kopplungen der drei beteiligten Schalen betrachtet werden, d.h. allen möglichen Konfigurationen des $2p^5, 4f^7,$ und $5d^1$ Zustandes. Die vernachlässigten Festkörpereffekte werden durch Zusatzterme, die u.a. die Teilchenkorrelationen

in Form von Slaterintegralen berücksichtigt, zum Hamilton-Operator hinzugefügt. Ebenso wird häufig eine Erweiterung der atomaren Multiplett-Theorie durch die Berücksichtigung des Kristallfeldes vorgenommen.
Bei der theoretischen Beschreibung von Emissionsspektren wird hingegen der Übergang aller möglichen Konfigurationen des intermediären Zwischenzustandes zu den möglichen Endzustandskonfigurationen berechnet. Für die Messungen an EuO entspricht dies dem Übergang $2p^5 4d^{10} 4f^7 \rightarrow 2p^6 4d^9 4f^7$. Der Absorptionsprozeß, der das 2p Elektron in einen Zustand weit oberhalb der Fermienergie anregt, geht in die Berechnungen nur als Konstante ein.

Weitere Ausführungen zur Berechnung von MCD Spektren im speziellen Fall des EuO finden sich im dazugehörigen Abschnitt 3.5.

3.4 Messung des zirkularen Dichroismus in der 2p4d Emission von EuO

3.4.1 Motivation

Um, wie zu Beginn des Kapitels erwähnt, experimentelle Informationen über die Spin-Zustandsdichte des unbesetzten 5d Bandes zu erlangen, benötigt man die Kenntnis über die Spinorientierung des aufgespaltenen $4d^9$ Endzustandes in Bezug auf die Spins der 4f Elektronen. Dazu regt man selektiv mit zirkular polarisierter Röntgenstrahlung Elektronen aus dem $2p_{3/2}$ Niveau mit Spinorientierung parallel bzw. antiparallel zu den 4f Spins an, wobei die Probe sich im Zustand ferromagnetischer Ordnung befindet. Im Re-Emissionsprozeß beobachtet man dann Fluoreszenzstrahlung von 4d Elektronen mit derselben Spinorientierung wie die des angeregten $2p_{3/2}$ Elektrons (vgl. dazu auch Abbildung 1.6, Seite 11). Aus den unterschiedlichen Fluoreszenzspektren lassen sich dann Rückschlüsse auf die Spinpolarisation des $4d^9$ Endzustandes ziehen.
Diese Information läßt sich dann später zur Messung der 5d Zustandsdichte benutzen, wenn man den resonant angeregten Prozeß $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ im Lichte der Re-Emission aus dem 4d Niveau untersucht. Zunächst jedoch wird in diesem Kapitel die experimentelle Bestimmung der Spinpolarisation des $4d_{5/2}$, bzw. $4d_{3/2}$ Niveaus behandelt.

3.4.2 Beschreibung der Messungen

Mit Hilfe von Monte-Carlo Simulationen konnte der zirkulare Anteil der Röntgenstrahlung am Meßplatz G 3 unter Berücksichtigung der im Experiment gewählten Parameter abgeschätzt werden [Gabriel 1995].

Dazu wurden Photonen per Zufallszahlengenerator erzeugt und dabei für jedes Photon Entstehungsort und Richtung voneinander unabhängig bestimmt. Ort und horizontale Richtung werden als gaußförmig verteilt angenommen; die vertikale Intensitätsverteilung hat eine kompliziertere Abhängigkeit von Energie und Winkel zwischen Orbitebene und Photonenstrahlrichtung und berechnet sich nach Schwinger [Schwinger 1949]. Über die vom Ablenkmagneten emittierten σ und π Komponenten des $\vec{E}$-Feldes ergibt sich dann der zirkulare Polarisationsgrad zu [Kaprolat 1995]

$$P_c = 2\,\frac{|\vec{E}_\sigma|\cdot|\vec{E}_\pi|}{|\vec{E}_\sigma|^2+|\vec{E}_\pi|^2}\,. \tag{3.3}$$

Für die im Experiment eingestellte vertikale Blendenöffnung von 2 mm und dem Abstand von ±2 mm zur Ringebene läßt sich damit ein zirkularer Polarisationsgrad von ≈ 70 % abschätzen. Die Abhängigkeit des zirkularen Anteils bzw. der Strahlintensität vom Abstand der Blenden zur Ring-Orbitebene zeigt Abbildung 3.3.

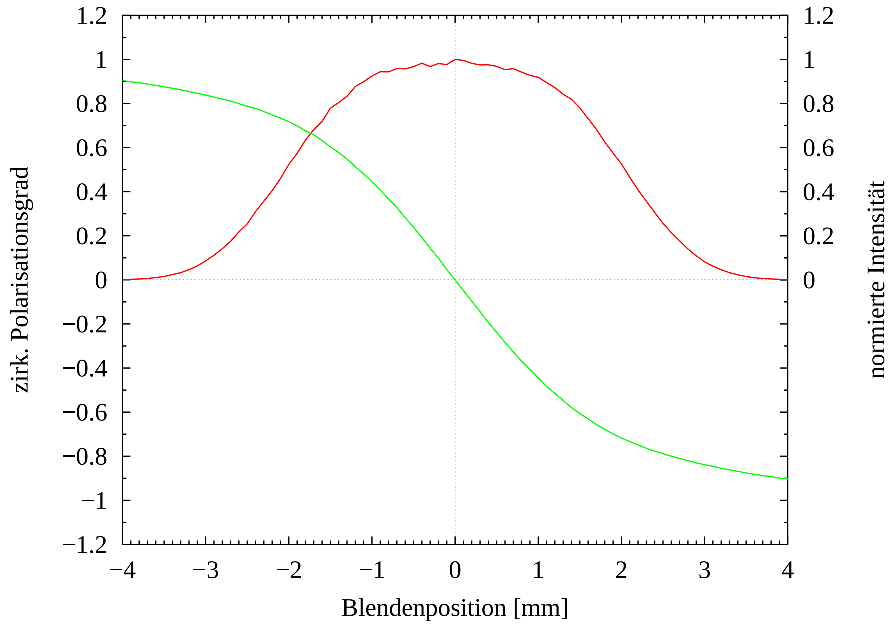

Abbildung 3.3: Zirkularer Polarisationsgrad und Intensität des Röntgenstrahls für den Meßplatz G3 am HASYLAB bei einer Blendenöffnung von 2 mm Höhe und 5 mm Breite und einer Energie von 7030 eV, berechnet mit dem Simulationsprogramm von [Gabriel 1995].

Zu berücksichtigen ist außerdem das unterschiedliche Reflektionsverhalten der Monochromatorkristalle für die linearen Polarisationsrichtungen $\vec{E}_\pi$ und $\vec{E}_\sigma$ in

Abhängigkeit vom Braggwinkel θ. Durch die Verwendung eines Doppel-Kristall-Monochromators läßt sich der Einfluß auf den zirkularen Polarisationsgrad durch eine semi-empirische Betrachtung abschätzen [Kaprolat 1995]:

$$P_{degr} = \frac{4\cos^2 2\theta}{(1+\cos 2\theta)^2} \ . \tag{3.4}$$

Bei dem eingesetzten Ge (311) Monochromator liegt der Braggwinkel für die Energie von 7030 eV bei 31,13° und reduziert so den zirkularen Anteil der Strahlung um einen weiteren Faktor von 0,40.

Die Richtung der Probenmagnetisierung wurde parallel zur Oberfläche eingestellt, sodaß ein Winkel von 35° zwischen Magnetisierungsrichtung und einfallendem Strahl vorlag. Die Projektion des Photonspins auf die Richtung der Magnetisierung bewirkt einen weiteren Korrekturfaktor von $\cos 35° = 0{,}82$ für den Polarisationsgrad. Somit liegt der endgültige Anteil des zirkularen Polarisationsgrades bei 23 %.

Die Probe wurde mit einem He-Durchflußkryostaten auf die konstante Temperatur von 30 K gekühlt. Der zur Probenmagnetisierung benutzte Permanentmagnet ist zylindrisch aufgebaut. Er besitzt in der Achsenmitte eine Bohrung von 45 mm Durchmesser, in die die evakuierte Streukammer des Kryostaten eingeführt wird, und seitliche Schlitze mit einer Höhe von 5 mm, die den Strahlzugang zur Probe ermöglichen (Abbildung 3.4). Die magnetische Flußdichte wurde vom Hersteller mit 0,9 T angegeben und mit einer Hallsonde überprüft.

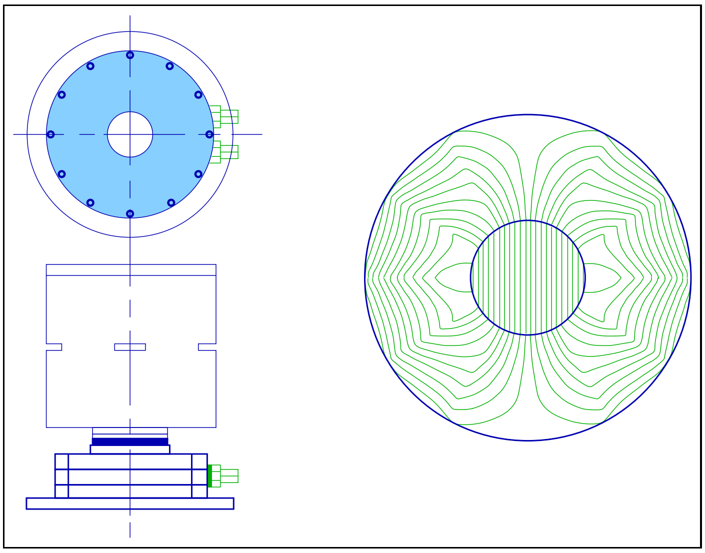

Abbildung 3.4: Skizze der verwendeten Permanentmagnet-Struktur und des Feldlinienverlaufs innerhalb des Magneten.

Als Monitorsignal bei den Messungen diente eine Ionisationskammer, die ein Signal proportional zur einfallenden Photonenintensität lieferte und so eine Normierung der Spektren ermöglichte.

Die Probengeometrie, der Streuwinkel und die Breite der verwendeten Probe von ca. 7 mm erlauben durch die Verwendung des ortsauflösenden Detektors, einen energetischen Bereich von etwa 9 eV gleichzeitig zu analysieren. Dadurch konnte die Schrittweite des Energiescans auf 1 eV gesetzt werden. Der gesamte zu analysierende Emissionsbereich erstreckt sich von 6800 eV bis 6860 eV, d.h. für ein Gesamtspektrum mußten 61 Einzelspektren aufgezeichnet werden. Für jedes dieser Einzelspektren betrug die Zählzeit 7 min. Um systematische Fehler auszuschließen, wurde zwischen den Einzelspektren jedesmal der Permanentmagnet um 180° gedreht und weiterhin nach jedem kompletten Scan die Photon-Helizität durch Wechsel der Blenden- und Spektrometer-Position symmetrisch zur Orbitebene (oberhalb/unterhalb) umgekehrt.

3.4.3 Ergebnisse

Auf diese Weise wurden insgesamt sechs Scans pro Orientierung durchgeführt. Die Spektren mit jeweils paralleler (antiparalleler) Orientierung der Photon-Helizität zur Probenmagnetisierung wurden aufaddiert, nachdem sie auf die einfallende Intensität normiert wurden. Außerdem erfolgte eine Glättung der Daten durch kubische Splinefunktionen. Die so erhaltenen Gesamtspektren sind in Abbildung 3.5 zu sehen.

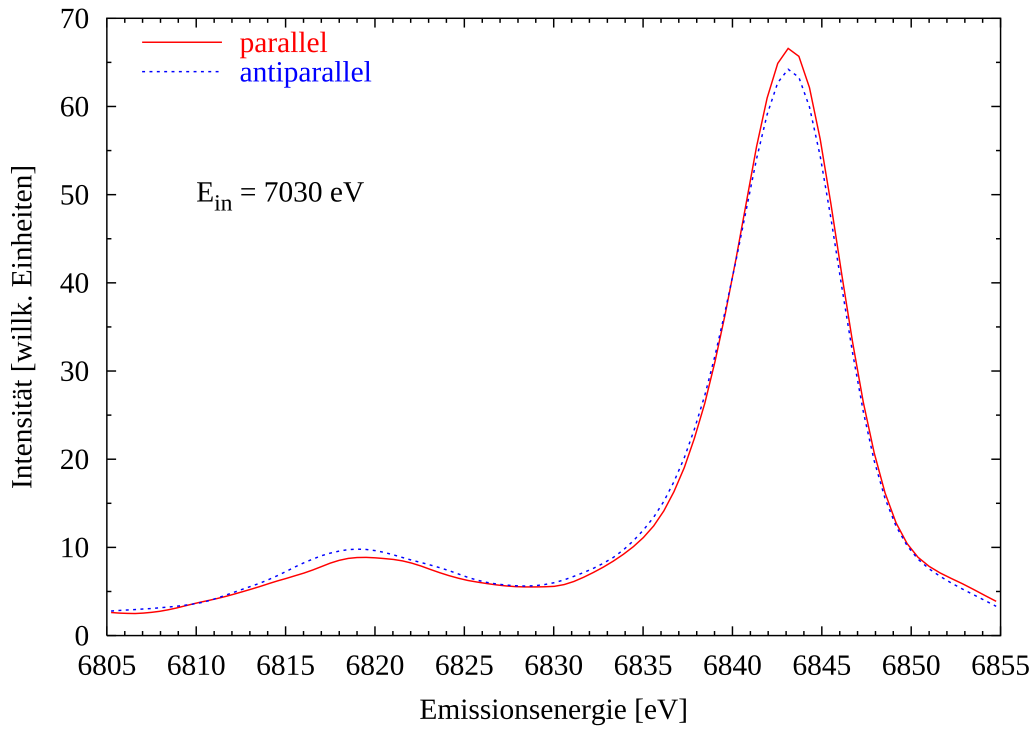

Abbildung 3.5: Gemessene $2p_{3/2}4d$ Emissionsspektren (L $\beta_{2,15}$ Fluoreszenz) für parallele (durchgezogene Linie) und antiparallele (gestrichelte Linie) Orientierung der Photon-Helizität zur Richtung der Probenmagnetisierung. Beide Spektren sind auf die einfallende Intensität normiert und durch kubische Splinefunktionen geglättet.

Das dichroische Signal erhält man dann durch Subtraktion der beiden Spektren (parallel minus antiparallel). Hierbei wurden die ungeglätteten Daten aus Abbildung 3.5 voneinander subtrahiert und anschließend wieder mit kubischen Splinefunktionen geglättet.
Abbildung 3.6 zeigt das Ergebnis mit auf 100 % zirkularen Polarisationsgrad reskaliertem Signal in derselben Ordinatenskala wie Abbildung 3.5.

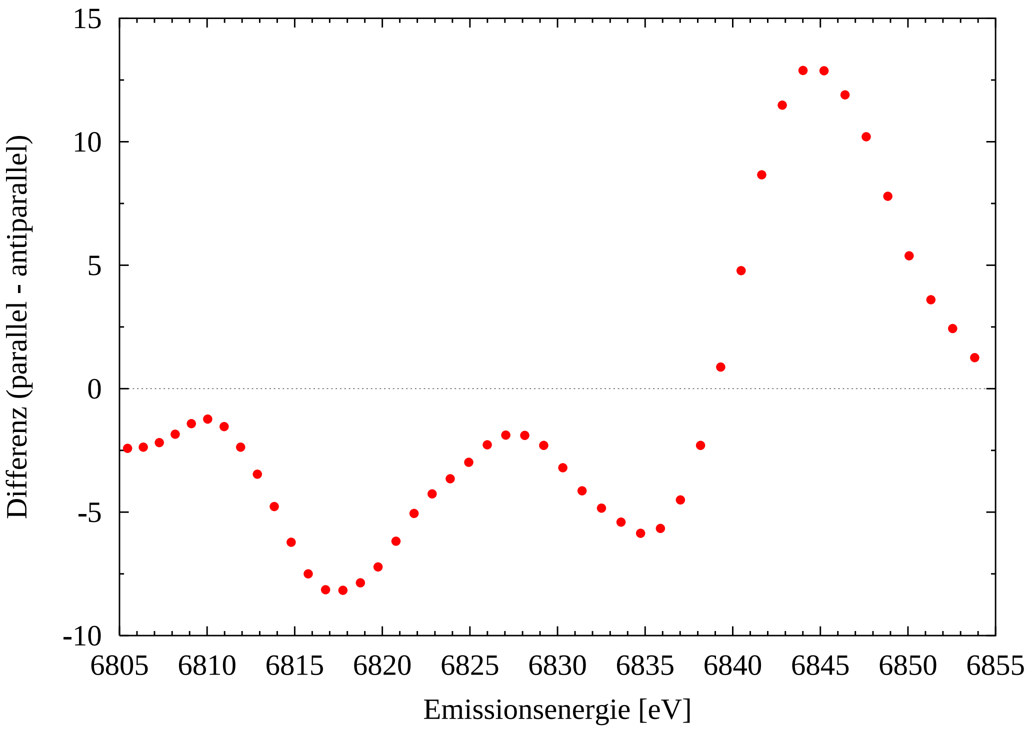

Abbildung 3.6: Dichroisches Signal (parallel minus antiparallel) der beiden Emissionspektren aus Abbildung 3.5, normiert auf 100 % zirkularen Polarisationsgrad und mit kubischen Splinefunktionen geglättet. Die Skala der Ordinate ist identisch zur Abbildung 3.5.

Deutlich zu erkennen ist ein starkes positives dichroisches Signal des Hauptpeaks bei 6843 eV mit einem Überschwinger in den negativen Bereich bei 6835 eV und ein negativer Dichroismus für den Satelliten bei 6818 eV. Dies läßt zunächst die Interpretation zu, daß Satellit und Hauptpeak genau entgegengesetzte Spinpolarisation aufweisen, mit der Einschränkung, daß für die Energiebereiche des Hauptpeaks zwischen 6835 und 6839 eV Beiträge mit einer Spinpolarisation identisch zu der des Satelliten hinzukommen. Die weitergehende Deutung der Ergebnisse soll jedoch im folgenden Abschnitt 3.5 erfolgen, nachdem dort die theoretischen Resultate vorgestellt worden sind.

3.5 Atomare Multiplett-Rechnungen zum zirkularen Dichroismus von EuO

3.5.1 Motivation

Konnte für die ersten Beobachtungen des magnetischen zirkularen Dichroismus in der Emission an Fe [Hague 1993] eine gute Übereinstimmung mit Berechnungen gefunden werden, die auf einer relativistischen Vielfach-Streutheorie basieren [Strange 1991], [Strange 1989], so sind theoretische Voraussagen für Röntgenemissionsspektren der Seltenen Erdelemente recht schwierig [de Groot 1997a], [Butorin 1996].

Die Schwierigkeiten bestehen darin, die starken Austauschwechselwirkungen zwischen den 4d und 4f, bzw. 4f und 4f Elektronen zu berücksichtigen.
Haben sich für die theoretische Beschreibung der 2p Röntgenabsorptionsspektren (XAS) von Übergangsmetall-Verbindungen schon vor einiger Zeit *atomare Multiplett-Rechnungen* als geeignet herausgestellt [de Groot 1990b], so zeigt sich das Modell auch für die Analyse von Röntgenemissionsdaten als gut anwendbar [Wang 1997]. Speziell für die Messungen des zirkularen Dichroismus an Gadolinium [Krisch 1996] wurden von Frank de Groot Multiplett-Rechnungen zur Analyse der experimentellen Daten durchgeführt [de Groot 1997b], die die experimentellen Beobachtungen sehr gut wiedergeben. Da EuO und Gd im wesentlichen dieselbe Elektronenkonfiguration besitzen,[1] lag es nahe, für die Messungen des zirkularen Dichroismus an EuO ebenfalls atomare Multiplett-Rechnungen von Frank de Groot vornehmen zu lassen, um so einen Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen ziehen zu können.

3.5.2 Rechnungen

Allgemeines

Für den resonanten Röntgenemissionsprozeß läßt sich die Intensität darstellen durch [de Groot 1997b]

$$I(\hbar\omega_1, \hbar\omega_2) \sim \sum_{q'=0,\pm1} \sum_{q=\pm1} F_{q'q} \times \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \; , \qquad (3.5)$$

wobei q und q' den Polarisationszustand des einfallenden und ausfallenden Photons bezeichnen, mit der Definition, daß $q = 0$ einer Polarisation entlang der Quantisierungsache z entspricht und x- und y-polarisierte Röntgenstrahlen als Linearkombination von rechtszirkular ($q = 1$) und linkszirkular ($q = -1$) polarisierter

[1] $Eu^{2+} : 4f^7 5d^0, \; Gd : 4f^7 5d^1$

Strahlung dargestellt werden können.[2] $F_{q'q}$ ist gegeben durch

$$F_{q'q} = \sum_{\phi_f} \left| \sum_{\phi_n} \frac{\langle \phi_f | C_{q'} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | C_q | \phi_i \rangle}{E_n - E_i - \hbar\omega_1 - \frac{i}{2}\Gamma_n} \right|^2 \tag{3.6}$$

mit C_q als Dipol-Übergangsoperator in normalisierten sphärischen Harmonischen (vergleiche auch die Darstellung des doppelt-differentiellen Streuquerschnitts (1.18) auf Seite 14). Bei der Beschreibung des Grundzustandes von Eu^{2+} erfolgt im atomaren Modell nur eine Berücksichtigung der 4f Elektronen, die sich nach den Hundschen Regeln in einem ^8S Grundzustand befinden.[3] Somit ist für ϕ_i der $4f^7(^8S)$ Grundzustand und für ϕ_n als intermediären Zwischenzustand $2p^5 4f^7(^8S)\varepsilon_d$ einzusetzen. Die Endzustände werden durch die $2p_{3/2}4d$ Emission erreicht und führen zu $4d^9 4f^7 \varepsilon_d$ Konfigurationen als ϕ_f.
Für den Fall, daß die Anregungsenergie deutlich oberhalb der $2p_{3/2}$ (L_{III}) Absorptionskante liegt und die Zwischenzustände als voneinander unabhängig betrachtet werden können, läßt sich $F_{q'q}$ vereinfacht darstellen als Produkt der Intensitäten aus Absorptions- und Emissionsprozeß

$$F_{q'q} = \sum_{\phi_f} |\langle \phi_f | C_{q'} | \phi_n \rangle|^2 \cdot |\langle \phi_n | C_q | \phi_i \rangle|^2 \ . \tag{3.7}$$

Das $2p_{3/2}4d$ Emissionspektrum kann somit allein durch das Matrixelement

$$\left| \left\langle 4d^9 4f^7 | C_{q'} | 2p^5 4f^7 \right\rangle \right|^2 \tag{3.8}$$

beschrieben werden, und die Anregung des 2p Elektrons in einen Kontinuumszustand oberhalb der Fermienergie mit Energie ε_d stellt nur eine Konstante in (3.7) dar [de Groot 1997b].

Wechselwirkungen und Weg der numerischen Rechnungen

Ist normalerweise die Spin-Bahn-Wechselwirkung der beteiligten core-Niveaus der dominierende Faktor, der zur Aufspaltung der Emissionsniveaus führt, so ist für das 4d Niveau die Spin-Bahn-Wechselwirkung mit einer Aufspaltung von 2 eV deutlich schwächer als die 4d4f und 4f4f Austausch-Wechselwirkungen, die zwischen 5 und 15 eV liegen.[4] Dies führt u.a. dazu, daß die Bindungsenergien von $4d_{3/2}$ und

[2] $\hat{e}_x = \frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{e}_1 - \hat{e}_{-1})$, $\hat{e}_y = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{e}_1 + \hat{e}_{-1})$.

[3] Notation: ^{2S+1}L, für das 4f Niveau von Eu^{2+} ist der Spin $S = 7/2$ und der Bahndrehimpuls $L = 0 \to {}^8S$, vgl. auch Anhang A.

[4] Vergleiche dazu auch die tabellierten Werte für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ξ_c für das 2p und 4d, bzw. ξ_f für das 4f Niveau in der Übersichtstabelle auf Seite 41.

$4d_{5/2}$ gleich sind und somit $4d^9_{3/2}4f^7$ von $4d^9_{5/2}4f^7$ Endzuständen nicht mehr zu unterscheiden sind.

Berücksichtigt man nun die Spinorientierung des 2p core-Lochs, was ein S von ± 1 bedeutet, dann spaltet die $2p^5 4f^7$ Konfiguration in Zustände mit Gesamtspin $S = 4$ und $S = 3$ auf, was zu einer ${}^9P$ und ${}^7P$ Konfiguration führt (siehe Anhang A). Für den Endzustand ergibt sich in diesem Ein-Teilchen Bild eine Aufspaltung der $4d^9 4f^7$ Konfiguration zu ${}^9D$ und ${}^7D$ ($S = 4, 3$). Demnach erwartet man im wesentlichen ein Emissionsspektrum aufgespalten in einen Spin-Up und einen Spin-Down Peak. Die Aufspaltung in ${}^9P$ und ${}^7P$ resultiert jedoch aus den Coulomb Wechselwirkungen $\langle 4d\,4f\,|1/r_{12}|\,4d\,4f\rangle$ (direkt) und $\langle 4d\,4f\,|1/r_{12}|\,4f\,4d\rangle$ (Austausch). Die radialen Anteile dieser Wechselwirkungsintegrale sind die Slater-Integrale F^k und G^k [Cowan 1981]:

$$F^k(i,j) = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r_<^k}{r_>^{k+1}} \left|P_i(r_1)\right|^2 \left|P_j(r_2)\right|^2 dr_1 dr_2 \tag{3.9}$$

$$G^k(i,j) = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r_<^k}{r_>^{k+1}} P_i^*(r_1) P_j^*(r_2) P_j(r_1) P_i(r_2)\; dr_1 dr_2\ , \tag{3.10}$$

mit $P_{i(j)}$ als Radialwellenfunktion für das $i(j)$-te Elektron, r_{12} als Elektron-Elektron Abstand und $r_<(r_>)$ als der kleinere (größere) Abstand des Elektrons vom Kern. Für die Slater-Integrale F^k und G^k gilt allgemein

$$F^0 > F^1 > F^2 > \cdots > 0 \quad \text{und} \quad G^0 > G^1 > G^2 > \cdots > 0\ , \tag{3.11}$$

da der Integrand in (3.9) und (3.10) überall positiv ist und für alle Paare (r_1, r_2) kleiner wird, je größer der Wert von k ist. Für die zweite Ungleichung wird außerdem vorausgesetzt, daß für $P(r)$ realistische Funktionen vorliegen. Weiter kann gezeigt werden [Cowan 1981], daß die Slater-Integrale nur Beiträge liefern für

$$F^k(i,j) \ :\ k = 0, 2, 4, \cdots, \min(2l_i, 2l_j) \qquad \text{und} \tag{3.12}$$

$$G^k(i,j) \ :\ k = |l_i - l_j|, |l_i - l_j| + 2, \cdots, l_i + l_j \tag{3.13}$$

mit $l_{i(j)}$ als Drehimpulsquantenzahl des $i(j)$-ten Elektrons.

Für die 4d4f Konfiguration bedeutet dies einen Beitrag ungleich Null nur von $F^{0,2,4}$ und $G^{1,3,5}$. Die 4f4f Coulomb-Wechselwirkung wird in gleicher Weise berücksichtigt und führt auf die Slater-Integrale $F^{0,2,4,6}$.

Diese Integrale werden mit Hilfe der Hartree-Fock Methode und einem numerischen Verfahren nach Cowan [Cowan 1981] berechnet. Die erhaltenen Werte bestimmen so die Energien der möglichen $2p^5 4f^7$ Anfangs- und $4d^9 4f^7$ Endzustands-Konfigurationen, da die mittlere Bindungsenergie des i-ten Elektrons gegeben ist durch

$$E^i = E^i_{kin} + E^i_{nuc} + \sum_{j \neq i} E^{ij}\ ,\ \text{mit} \tag{3.14}$$

$$E^{ij} = F^0(i,j) - \frac{1}{2}\sum_k \begin{pmatrix} l_i & k & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G^k(i,j)\ . \tag{3.15}$$

Die Definition der Wigner 3-j Symbole ist im Anhang A wiedergegeben und tabellierte Werte dafür sind z.B. in [Cowan 1981] zu finden. Die Ergebnisse der Slater-Integrale sind zusammen mit den Werten der Spin-Bahn-Aufspaltung in der folgenden Tabelle aufgeführt, wobei der Beitrag von F^0 für die relevanten Wechselwirkungen keine Rolle spielt und unberücksichtigt bleibt [de Groot 1990a].

Eu^{2+} :	$2p^5 4f^7$	$4d^9 4f^7$
	Spin-Bahn-Kopplung	
ξ_c	445,14 eV	2,00 eV
ξ_f	0,20 eV	0,19 eV
	4f4f Austausch	
F^2	12,470 eV	12,130 eV
F^4	7,868 eV	7,656 eV
F^6	5,673 eV	5,521 eV
	core-4f Austausch	
F^2	$1{,}505^\dagger$ eV	13,315 eV
F^4		8,548 eV
G^1	$0{,}156^\ddagger$ eV	15,716 eV
G^3	$0{,}100^\ddagger$ eV	9,915 eV
G^5		7,025 eV

†wird zu 0,001 gesetzt, ‡wird zu 0 gesetzt.

Die Austausch Slater-Integrale G^1_{pf} und G^3_{pf} werden zur Vereinfachung der Berechnungen gleich Null gewählt. Dies setzt voraus, daß der Grundzustand der 4f Elektronen sich in Gegenwart des core-Lochs nicht ändert und im Hundschen Grundzustand ^8S bleibt. Bei Verwendung der in der Tabelle angegebenen Werte würden Beiträge $\approx 1\,\%$ anderer Konfigurationen dazukommen. Die Reduzierung des F^2_{pf} Coulomb Slater-Integrals zu 0,001 (und nicht zu Null) ist darin begründet, daß durch die Entartung aller sechs Zustände des $2p^5 4f^7(^8S)$ Grundzustandes es sonst nicht möglich wäre, Spin-Up und Spin-Down Zustände zu identifizieren, was für die Berechnung des theoretischen MCD Spektrums notwendig ist.

Mathematisch läßt sich nun der Grundzustand durch eine $n \times n$ und der Endzustand durch eine $m \times m$ Matrix beschreiben, die die verschiedenen orthogonalen Konfigurationen der Anfangs- und Endzustände enthält und deren Energiewerte

durch die Slater-Integrale und die Spin-Bahn-Aufspaltung definiert sind. Für Eu^{2+} besitzen die Matrizen die Dimension $n = 20592$, bzw. $m = 34320$. Theoretisch ergibt sich dadurch eine 20592×34320 dimensionale Übergangsmatrix (3.8), deren Matrixelemente zu berechen wären, da jedoch viele Konfigurationen entartet sind, reduziert sich der Rechenaufwand erheblich.
Die Slater-Integrale werden in den Rechnungen üblicherweise auf 80 % ihres Wertes aus den Hartree-Fock Gleichungen reduziert, um die Vielkörperproblem-Korrekturen zu berücksichtigen [Cowan 1981].

Ergebnisse

Abbildung 3.7 zeigt die Ergebnisse der atomaren Multiplett-Rechnung für die $2p_{3/2}4d$ Röntgenemission (L $\beta_{2,15}$ Fluoreszenz).

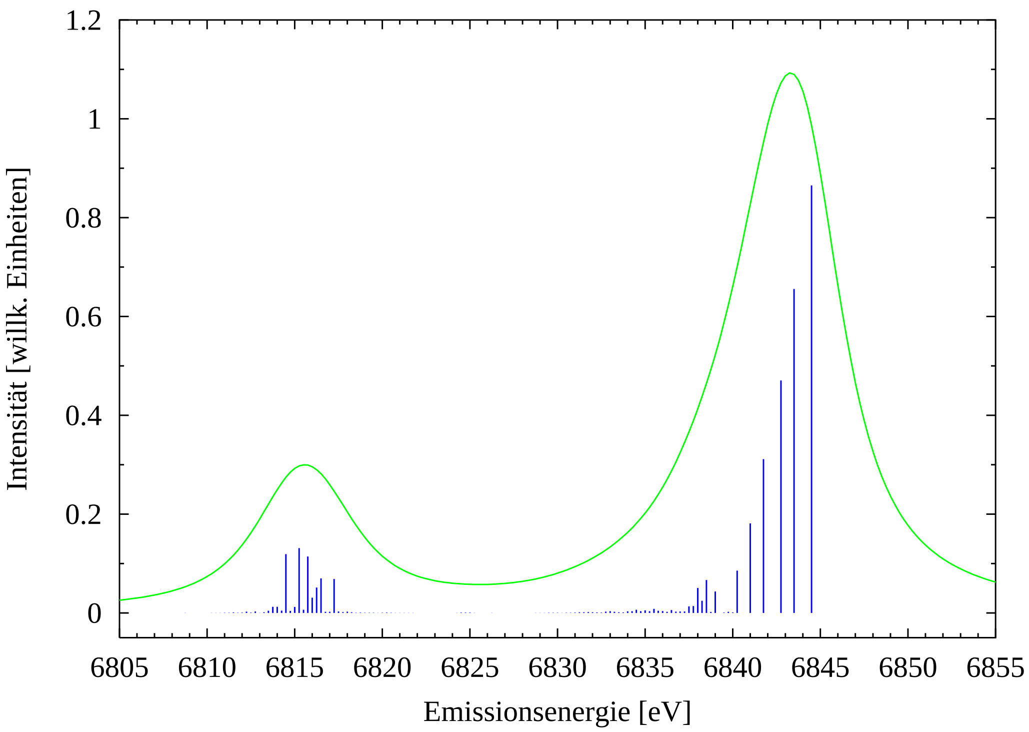

Abbildung 3.7: Berechnetes $2p_{3/2}4d$ Emissionsspektrum. Die vertikalen Linien geben die Intensitäten der Übergangswahrscheinlichkeiten an. Die durchgezogene Linie ergibt sich aus einer Faltung der Übergangswahrscheinlichkeiten mit einer Lorentzfunktion (5,0 eV FWHM), die der Kombination aus $2p_{3/2}$ und 4d core-Loch Lebensdauer entspricht und einer Gaußfunktion (1,5 eV FWHM), die den direkten Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen ermöglichen soll.

Das Emissionsspektrum wird charakterisiert durch die starke 4d4f Austauschwechselwirkung und die starke 4f4f Wechselwirkung (vgl. die Werte für G^1_{df} bzw. F^2_{ff} in der Tabelle auf Seite 41). So zeigen sich sechs vertikale Linien mit großer Intensität im Hauptpeak zwischen 6840 und 6845 eV, die durch die 4d Spin-Bahn-Kopplung herrühren und eine Aufspaltung des $4d^9_{5/2}4f^7(^8S)$ Zustandes nach $J = 6, 5, 4, 3, 2, 1$ bewirken. Die 4f Elektronen verursachen (im ^8S Grundzustand) nur dieses Austauschfeld und weisen keine Spin-Bahn-Kopplung auf, da das 4f Niveau genau halbgefüllt ist.
In Analogie zum $4d^9_{5/2}4f^7(^8S)$ Endzustand spaltet der $4d^9_{3/2}4f^7(^8S)$ Endzustand in vier Zustände mit Gesamtdrehimpuls $J = 4, 3, 2, 1$ auf, was zu den vier stärksten Linien im Satelliten führt. Zur Aufspaltung der Emissionsniveaus siehe auch Anhang A.

Das dazugehörige MCD Spektrum erhält man durch Subtraktion der Zustände mit entgegengesetzter Spinpolarisation und ist in Abbildung 3.8 zu sehen.

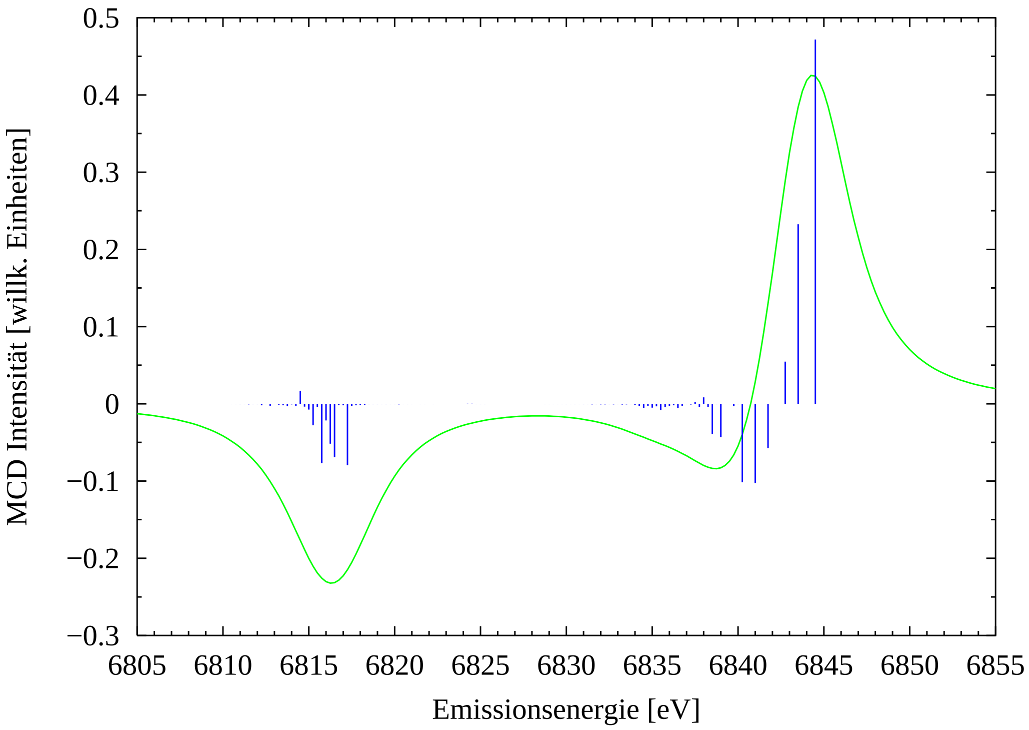

Abbildung 3.8: MCD Signal zu dem in Abbildung 3.7 gehörigen $2p_{3/2}4d$ Emissionsspektrum.

Im wesentlichen entspricht die ^9D Konfiguration der Spin-Up Komponente (des 2p core-*Lochs*!) und die ^7D Konfiguration dem Spin-Down Anteil des MCD Spektrums. Dies ist jedoch nur grob richtig, da sich die ^7D Zustände deutlich stär-

ker mischen und sowohl im Satelliten als auch im Hauptpeak zu finden sind [de Groot 1997b], was Abbildung 3.8 deutlich macht.
Deutlich zu erkennen ist die fast 100 % Spinpolarisation des Satelliten bei 6816 eV, lediglich auf der niederenergetischen Seite sind einige positive Beiträge zu finden. Der Hauptpeak bei 6843 eV enthält sowohl negative als auch positive „Linien", jedoch überwiegen die Intensitäten in positiver Richtung, sodaß insgesamt ein starkes positives Signal bei der Energie 6844 eV vorliegt, mit einem Überschwingen in den negativen Bereich auf der niederenergetischen Seite.

Aufgrund der Definition der positiven Quantisierungsachse als parallel zur Orientierung der magnetischen Momente, entspricht eine Spinorientierung parallel zur Orientierung der 4f Elektronen *(Majoritätsspin)* Spin-Down, sodaß man im Grunde genommen von einer $4d^{\downarrow}$ (Spin-Down) und einer $4d^{\uparrow}$ (Spin-Up) Aufspaltung für Hauptpeak und Satellit sprechen kann und nicht von einer Aufspaltung in $4d_{5/2}$ und $4d_{3/2}$.

3.5.3 Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen

Betrachtet man die gemessenen Emissionspektren (Abbildung 3.5), bildet den arithmetischen Mittelwert aus den beiden Spektren mit paralleler und antiparalleler Orientierung der Photon-Helizität zur Probenmagnetisierung und vergleicht dies mit dem theoretischen Spektrum (Abbildung 3.7), dann erkennt man zunächst, daß sich die Struktur des gemessenen Hauptpeaks bei 6843 eV nahezu exakt mit dem berechneten Spektrum deckt (Abbildung 3.9, Seite 45).

Des weiteren ist jedoch ersichtlich, daß die Energieposition des Satelliten bei experimentellem und theoretischem Spektrum unterschiedlich ist. Liegt das Maximum des Hauptpeaks vom Maximum des Satelliten im gerechneten Spektrum 27,5 eV entfernt, so beträgt der energetische Abstand bei den experimentellen Daten nur 23,5 eV. Die Distanz zwischen Hauptpeak und Satellit wird maßgeblich von der 4d4f Austauschaufspaltung hervorgerufen und diese wird innerhalb der Multiplett-Rechnungen durch auf 80 % reduzierte Werte der Slater-Integrale $G_{df}^{1,3,5}$ beschrieben. Dies zeigt, daß eine stärkere Reduzierung auf 67 % nötig ist, um den Satelliten die fehlenden 4 eV in die richtige Richtung zu verschieben. Dieser Effekt ist für Gd [de Groot 1997b] und für die Photoemissionsdaten einiger Seltener Erden [Ogasawara 1994] beschrieben und diskutiert.

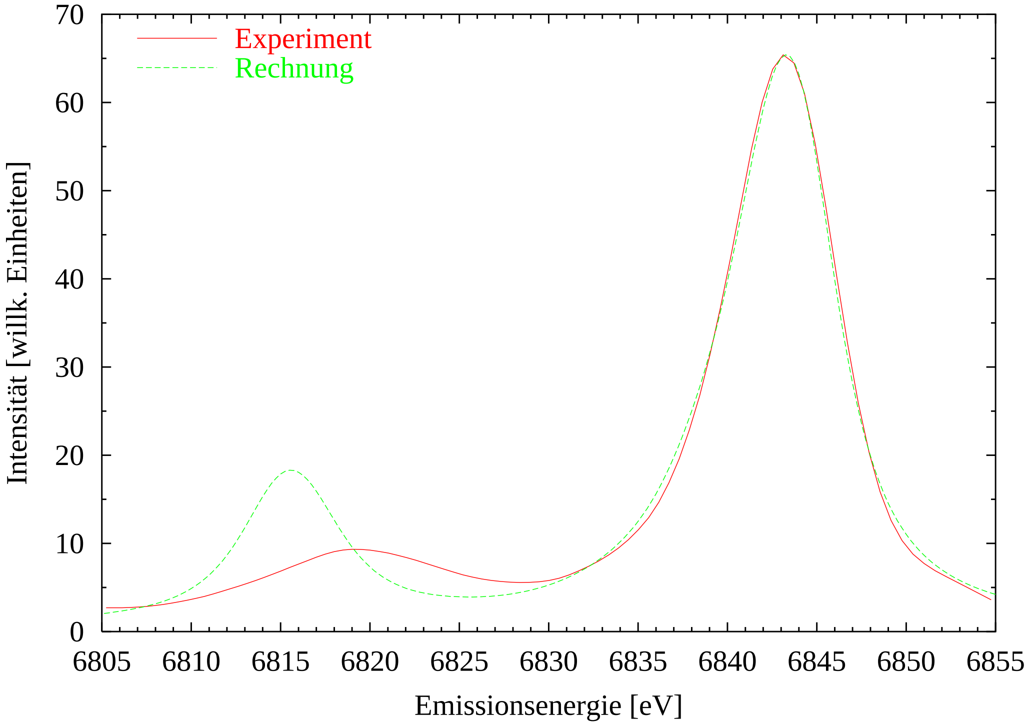

Abbildung 3.9: Vergleich theoretisches $2p_{3/2}4d$ Emissionsspektrum (gestrichelte Linie) mit experimentellem, unpolarisiertem Emissionsspektrum (durchgezogene Linie), gebildet aus dem arithmetischen Mittelwert der beiden Spektren aus Abbildung 3.5. Die theoretische Kurve wurde an der Position des Hauptpeaks der Intensität des experimentellen Spektrums angeglichen.

Ein weiteres Merkmal ist die breitere Struktur des Satelliten im experimentellen Spektrum im Vergleich zum theoretischen Spektrum. Diese Breite wird durch die Abhängigkeit der 4d Loch-Lebensdauerverbreiterung von der Energie des Endzustandes bedingt [Ogasawara 1994]. So vergrößert sich die Lebensdauerverbreiterung für die $4d^{\uparrow}$ Struktur bei 6819,5 eV (experimentelles Spektrum) auf $T_f \approx 3{,}1$ eV FWHM im Vergleich zu $T_f \approx 0{,}26$ eV FWHM für den $4d^{\downarrow}$ Anteil bei 6843 eV, wenn man Werte aus [Ogasawara 1994] heranzieht. Dies führt letztendlich auch auf die schwächere Intensität des experimentellen Satelliten im Vergleich zum berechneten Spektrum. In diesem Zusammenhang sei außerdem erwähnt, daß die atomaren Multiplett-Rechnungen eine willkürliche Energieskala liefern, und aus diesem Grund die energetische Position des Hauptpeaks vom theoretischen Spektrum an die Position des experimentellen Hauptpeaks (6843 eV) angepaßt wurde, wie in Abbildung 3.9 zu sehen.

Vergleicht man nun experimentelles und theoretisches MCD Signal miteinander, dann erkennt man eine gute qualitative Übereinstimmung (Abbildung 3.10).

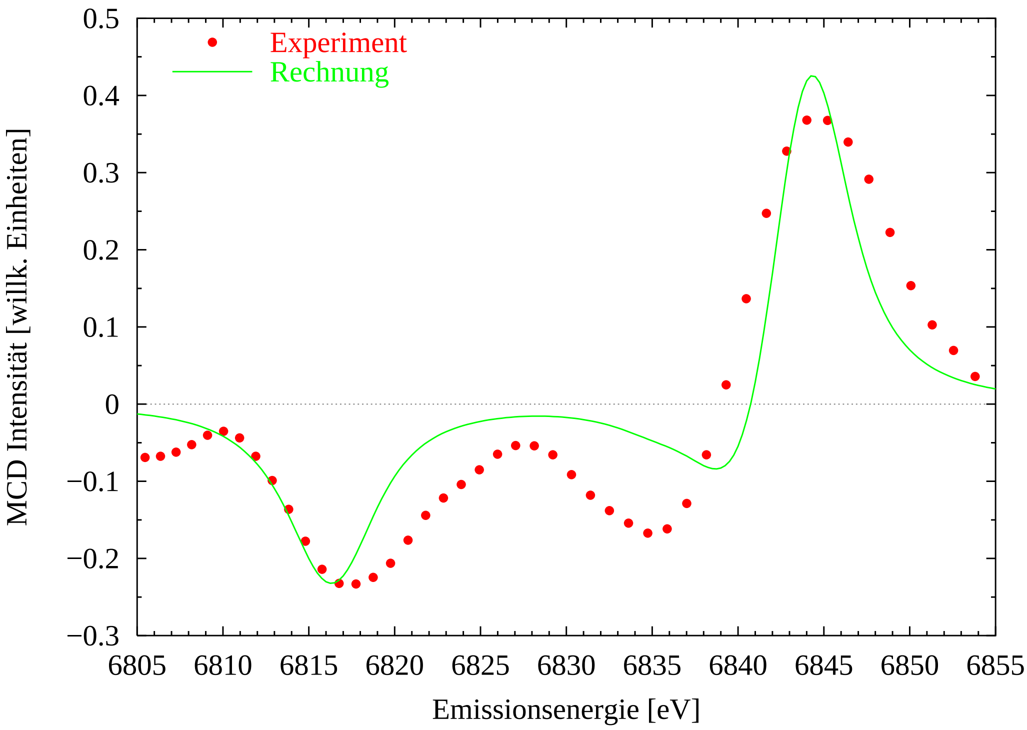

Abbildung 3.10: Vergleich theoretisches MCD Signal (Linie) mit experimentellem MCD (Punkte). Die experimentelle Kurve wurde auf die Intensität des theoretischen MCD reskaliert, vgl. auch die Abbildungen 3.6 und 3.8.

Es läßt sich also schließen, daß Konfigurationen der 4d Elektronen im Endzustand mit Spinorientierung (überwiegend) parallel zu den Spins der 4f Elektronen (*Majoritätspin*) zur Emissionslinie bei 6843 eV führen, wohingegen Endzustände der 4d Elektronen mit Spinorientierung antiparallel zum Spin der 4f Elektronen *(Minoritätspin)* im Satelliten (6819,5 eV) zu finden sind. Die Spinorientierung des Photoelektrons, welches zuvor aus dem $2p_{3/2}$ Niveau angeregt wurde, steht konsequenterweise in direktem Zusammenhang zum Spin des 4d Elektrons, welches am Emissionsprozeß beteiligt ist. Vorausgesetzt, daß kein Spin-Flip auftritt, hängt die Intensität der Emissionslinie mit dominantem Spin-Up Charakter von der Übergangswahrscheinlichkeit des $2p_{3/2}$ Elektrons in unbesetzte Zustände des Leitungsbandes mit ebenfalls Spin-Up Charakter ab und entsprechend sinngemäß hängt die Emissionslinie mit Spin-Down Charakter von der Übergangswahrscheinlichkeit eines $2p_{3/2}$ Elektron mit Spin-Down Charakter ab.[5]

Für die Bestimmung der Spinorientierung des unbesetzten 5d Bandes mit Hilfe der

[5]Zu beachten ist dabei, daß dem 4d Niveau mit Majoritätsspinorientierung die Anregung eines 2p Elektrons mit Minoritätsspinorientierung vorausgegangen ist, da beim Emissionsprozeß ein *Loch* im 4d Niveau mit Minoritätsspinorientierung auftritt (siehe auch Abbildung 1.6, Seite 11).

Röntgenemission war es deshalb zunächst wichtig, die Spinorientierung des $4d^9 4f^7$ Zustandes, d.h. des 4d Emissionsniveaus, ohne den Einfluß des Spincharakters des 5d Leitungsbandes zu kennen. Aus diesem Grund wurde die Anregungsenergie (7030 eV) bei den vorliegenden MCD Messungen deutlich oberhalb des Wertes der L_{III} Absorptionskante (6978 eV) gewählt, sodaß davon ausgegangen werden konnte, daß nur Anregungen in nicht spinpolarisierte Zustände des Leitungsbandes weit oberhalb der Fermienergie erfolgt sind.

Mit der Kenntnis dieser 4d Spinorientierung lassen sich dann bei einer resonanten Anregung des 2p Elektrons in das unbesetzte 5d Band Informationen über dessen spinabhängige Zustandsdichte gewinnen. Diese Messungen sind Gegenstand des nächsten Kapitels.

Die vorgestellten Ergebnisse der Messungen und Rechnungen zum zirkularen Dichroismus von EuO sind außerdem unter [Wittkop 2000] veröffentlicht.

Kapitel 4

Experimentelle Bestimmung der 5d Zustandsdichte von EuO

Nachdem die Spinorientierung des $4d^9 4f^7$ Zustandes durch das MCD-Experiment bestimmt, und die Präsenz der internen Spinreferenz der 4f Elektronen belegt wurde, lassen sich nun in einem weiteren Experiment Informationen über die Spinpolarisation des unbesetzten 5d Bandes gewinnen.

Durch die Wahl der Anregungsenergie im Bereich der L_{III} Absorptionskante wurde der Prozeß $2p^6_{3/2}5d^0 \rightarrow 2p^5_{3/2}5d^1$ resonant angeregt. Es wurden sowohl $2p_{3/2}4d$ Emissionsspektren über einen Emissionsenergiebereich von 60 eV analysiert, als auch ca. 4 eV breite Ausschnitte des Emissionsspektrums an den definierten Analysatorenergien des Satelliten (6818 eV) und des Hauptpeaks (6842 eV) in Abhängigkeit von der Anregungsenergie aufgezeichnet. Die zuletzt genannten Messungen fanden sowohl bei Raumtemperatur als auch unterhalb der Curie-Temperatur bei 10 K statt.

Zunächst sollen jedoch die Grundzüge einer theoretischen Beschreibung der unbesetzten 5d Zustandsdichte von EuO vorangestellt werden.

4.1 Grundlagen zur theoretischen Beschreibung der 5d Zustandsdichte von EuO

Die Beschreibung des Leitungsbandes von sogenannten magnetischen 4f-Systemen, wie es das EuO ist, beruht auf dem sogenannten *s-f-Modell* – oder besser *d-f-Modell* im Falle des eindeutigen d-Charakters des EuO-Leitungsbandes. Es ist definiert durch den Hamilton-Operator [Nolting 1995]

$$H = H_d + H_{dd} + H_f + H_{df} \; . \tag{4.1}$$

H_d drückt die kinetische Energie der Leitungselektronen und ihre Wechselwirkung mit dem periodischen Gitterpotential aus, H_{dd} erfaßt die Coulomb-

Wechselwirkung der Leitungselektronen (*Hubbard-Modell*), der Einfluß der magnetischen 4f-Momente wird durch H_f im Heisenberg-Modell beschrieben, vgl. auch (1.21) auf Seite 15, und der entscheidende Wechselwirkungsterm H_{df} beinhaltet die Kopplung zwischen Leitungs- und 4f-Elektronen. Hierfür setzt man eine lokale Wechselwirkung zwischen dem Spinoperator $\vec{\sigma}$ des 5d Leitungselektron und dem 4f-Spinoperator $\vec{S}$ an:

$$H_d = \sum_{\vec{k},\sigma} (\varepsilon(\vec{k}) - \mu)\, a^+_{\vec{k}\sigma} a_{\vec{k}\sigma} \tag{4.2}$$

$$H_{dd} = \frac{1}{2} U \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma}\, n_{i-\sigma} \tag{4.3}$$

$$H_f = -\sum_{i,j} A_{ij}\, \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \tag{4.4}$$

$$H_{df} = -g \sum_i \vec{\sigma}_i \cdot \vec{S}_i \,. \tag{4.5}$$

Die Definition des intraatomaren Matrixelements U in (4.3) ist in [Nolting 1995] zu finden, $\varepsilon(\vec{k})$ ist die Blochenergie (eines nur mit dem periodischen Gitterpotential wechselwirkenden Elektrons) in Abhängigkeit vom Blochwellenvektor $\vec{k}$, μ steht für das chemische Potential, $n_{i\sigma}$ ist der Teilchenzahloperator und g ist die entsprechende d-f Austauschkonstante.
Transformation des Spinoperators $\vec{\sigma}$ auf Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren [Nolting 1995] liefert folgende Darstellung für H_{df} [Nolting 1987b]:

$$H_{df} = -\frac{1}{2} \sum_m g_m\, \hbar \sum_{i,\sigma} z_\sigma S_i^z n_{im\sigma} - \frac{1}{2} \sum_m g_m\, \hbar \sum_{i,\sigma} S_i^\sigma a^+_{im-\sigma} a_{im\sigma} \,, \tag{4.6}$$

wobei die 5d Bänder mit dem Bandindex m numeriert sind, und $z_\sigma = +1$ für $\sigma = \uparrow$, bzw. $z_\sigma = -1$ für $\sigma = \downarrow$ gilt. Damit ist S_i^σ definiert durch $S_i^\sigma = S_i^x + i\, z_\sigma S_i^y$.

Das vorgestellte d-f Modell hat sich zwar als außerordentlich realistisch für die magnetischen 4f-Systeme erwiesen, definiert allerdings ein nichttriviales Viel-Teilchen-Problem, welches nicht exakt gelöst werden kann. Für den Fall der ferromagnetischen Sättigung, d.h. für $T = 0$ ist es jedoch exakt lösbar [Nolting 1987a].

Die wesentlichen Resultate für die Quasiteilchen-Zustandsdichte im Grenzfall $T = 0$ und die Näherungslösungen für endliche Temperaturen sollen hier kurz vorgestellt werden, da sie im späteren Vergleich (Abschnitt 4.4.2) der experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Vorhersagen von Nolting [Nolting 1987a], [Nolting 1987b] von Bedeutung sind.

Grenzfall: T = 0

Über einen Green-Funktions-Formalismus läßt sich die Quasiteilchen-Zustandsdichte für die Spinorientierungen $\rho_\uparrow$ und $\rho_\downarrow$ bestimmen. Sie ist im Fall für $\rho_\uparrow$, d.h. relativ zu der mit der Richtung der spontanen Magnetisierung zusammenfallenden z-Achse, nur um einen konstanten Energiebetrag gegenüber der Bloch-Zustandsdichte ρ_0 verschoben:

$$\rho_{m\uparrow}^{T=0}(E) = \rho_0^m(E + \tfrac{1}{2} g_m S) \ . \tag{4.7}$$

Dies ist insofern zu verstehen, da bei $T = 0$ das 5d$^\uparrow$ Elektron keine Möglichkeit hat, seinen Spin mit den total ausgerichteten 4f Spins auszutauschen, und deshalb auch kein Selbstenergieterm hinzukommt.
Für ein 5d$^\downarrow$ Elektron ist es jedoch selbst bei $T = 0$ möglich, seinen Spin z.B. über Magnonenemission mit dem 4f System auszutauschen. Dies modifiziert das Quasiteilchen-Spektrum der $\rho_\downarrow$ Zustandsdichte:

$$\rho_{m\downarrow}^{T=0}(E) = \rho_0^m \left(E - R_\downarrow^m(E) - \tfrac{1}{2} g_m S\right) \ . \tag{4.8}$$

So ist hierbei ein Beitrag des Realteils der komplexen Selbstenergie $\Sigma_\downarrow^m(E)$ zu berücksichtigen.

$$\Sigma_\downarrow^m(E) = R_\downarrow^m(E) + i\, I_\downarrow^m(E) \tag{4.9}$$

$$= \frac{1}{2} g_m^2\, S \frac{B_{0\uparrow}^m(E)}{1 - \frac{1}{2} g_m B_{0\uparrow}^m(E)} \quad \text{mit} \tag{4.10}$$

$$B_{0\uparrow}^m(E) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{p}} \left[E - \varepsilon_m(\vec{p}) + \tfrac{1}{2} g_m S\right]^{-1} \ , \tag{4.11}$$

wobei $\varepsilon_m(\vec{p})$ die Blochenergie aus (4.2) im Impulsraum ist.

Der Imaginärteil der Selbstenergie $\Sigma_\downarrow^m(E)$ spiegelt die endliche Lebensdauer des angeregten 5d Zustandes wider, der seine Spinorientierung durch Spinaustausch mit dem 4f System ändern kann. Über eine Kramers-Kronig Relation läßt sich daraus dann der Realteil ermitteln. In Gleichung (4.8) ist allerdings der Einfluß des Imaginärteils (Verbreiterung der Spektren) vernachlässigt.

Die folgende Abbildung 4.1 verdeutlicht die Beziehungen (4.7) und (4.8), wobei zu beachten ist, daß der Realteil $R_\downarrow^m$ im kantennahen Bereich negativ ist [Nolting 1987a] und der Imaginärteil $I_\downarrow^m$ der Selbstenergie vernachlässigt ist.

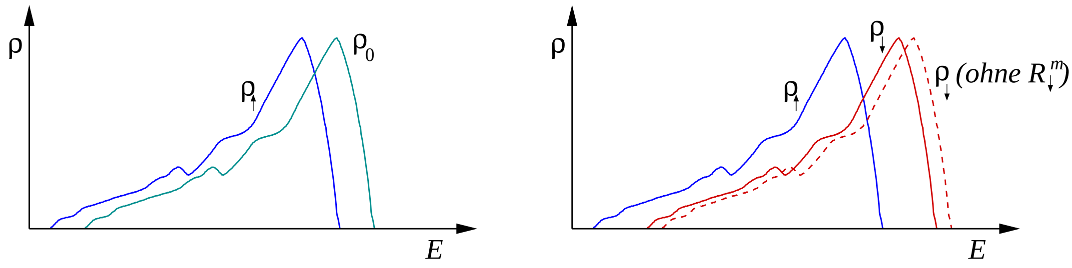

Abbildung 4.1: Energieverschiebung der Bloch-Zustandsdichte ρ_0 zur Quasiteilchen-Zustandsdichte $\rho_\uparrow$ (links) und Verschiebungen von $\rho_\downarrow$ und $\rho_\uparrow$ zueinander im $T = 0$ Grenzfall (rechts), skizziert jeweils für das erste Subband ($m = 1$).

Wie man an dieser Stelle schon merkt, spielt die Kopplungskonstante g_m eine entscheidende Rolle für die Aufspaltung der 5d Zustandsdichte.

Endliche Temperaturen

In diesem Falle ist der d-f-Wechselwirkungs-Hamilton-Operator (4.6) aufzuspalten in einen Anteil der Diagonalelemente (erster Summand in (4.6)) und einen Term, der die nichtdiagonalen Elemente beinhaltet (zweiter Summand). Der Diagonalterm kann durch eine *mean-field* Näherung behandelt werden und die Nichtdiagonalelemente können durch Greens-Funktionen gehandhabt werden, die auf Selbstenergieterme führen. Für die Zustandsdichte erhält man [Nolting 1987b]

$$\rho_{m\sigma}(E) = \rho_0^m(E - R_\sigma^m(E) + \tfrac{1}{2} g_m z_\sigma \langle S^z \rangle) \tag{4.12}$$

unter der Voraussetzung, daß der Imaginärteil I_σ^m der komplexen Selbstenergie (4.9) gleich Null gesetzt wird. In der Definition der Selbstenergie tritt nun an die Stelle von S der Erwartungswert der intraatomaren 4f Spinkorrelationen $\langle S_i^{-\sigma} S_i^\sigma \rangle$, was zu einer komplizierten, nur iterativ und selbstkonsistent zu lösenden Gleichung führt:

$$\Sigma_\sigma^m(E) = \frac{1}{4} g_m^2 \langle S_i^{-\sigma} S_i^\sigma \rangle \frac{B_{0-\sigma}^m(E)}{1 - \left(\frac{1}{2} g_m - \Sigma_{-\sigma}^m(E)\right) B_{0-\sigma}^m(E)} \,. \tag{4.13}$$

Man beachte, daß der Grenzfall $T = 0$ wegen $\langle S_i^{-\downarrow} S_i^\uparrow \rangle = 2S$ und $\Sigma_\uparrow^m(E) = 0$ exakt aus (4.12) und (4.13) reproduzierbar ist und auf die Beziehungen (4.7), (4.8) und (4.10) führt.

Anwendung der sogenannten *Holstein-Primakoff-Transformation* führt auf einen proportionalen Zusammenhang zwischen $\langle S_i^{-\sigma} S_i^\sigma \rangle$ und der mittleren Magnonenzahl $\langle n_{\vec{k}} \rangle$ am Ort $\vec{R}_i$, da n_i als Operator der Magnonenzahl interpretiert werden kann. Es gilt [Nolting 1995]:

$$S_i^+ \;=\; \hbar\sqrt{2S}\,\varphi(n_i)\,a_i \tag{4.14}$$

$$S_i^- = \hbar\sqrt{2S}\, a_i^+\, \varphi(n_i) \tag{4.15}$$
$$S_i^z = \hbar(S - n_i) \tag{4.16}$$

mit

$$n_i = a_i^+\, a_i \quad \text{und} \quad \varphi(n_i) = \sqrt{1 - \frac{n_i}{2S}}\ , \tag{4.17}$$

sodaß in der Spinwellennäherung die mittlere Magnonenzahl bei $T > 0$ gegeben ist durch die Bose-Einstein Verteilungsfunktion

$$\langle n_{\vec{k}} \rangle = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega(\vec{k}) - 1)}\ . \tag{4.18}$$

Die Temperaturabhängigkeit von $\langle S_i^\sigma S_i^{-\sigma} \rangle$ zeigt Abbildung 4.2.

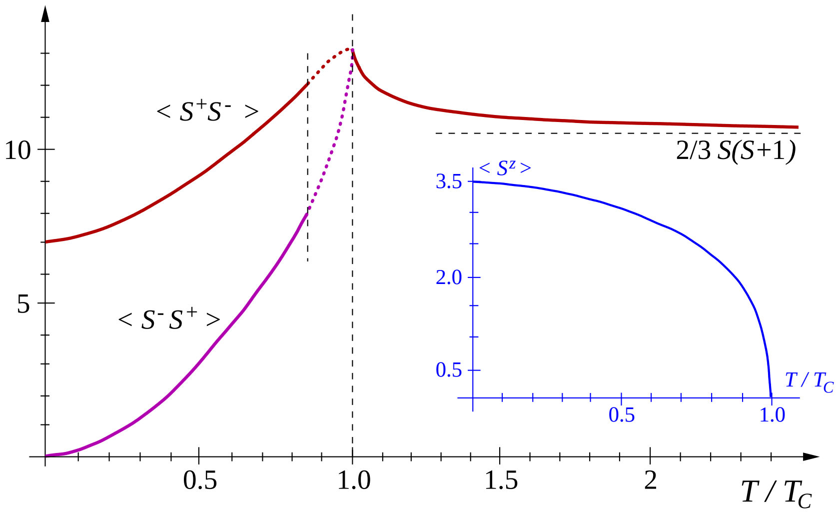

Abbildung 4.2: Intraatomare 4f Spinkorrelation als Funktion der reduzierten Temperatur T/T_C, entnommen aus [Nolting 1987b]. In den Plot eingefügt ist der Verlauf von $\langle S^z \rangle$ als Funktion von T/T_C.

Man erkennt, daß $\langle S_i^\sigma S_i^{-\sigma} \rangle$ auch im paramagnetischen Fall ($T > T_C$) einen temperaturabhängigen Wert aufweist:

$$\langle S_i^\sigma S_i^{-\sigma} \rangle = \tfrac{2}{3} S(S+1) \frac{1}{N} \sum_q \left(1 - \frac{T_C}{T} \frac{J(q)}{J(0)} \right)^{-1}\ . \tag{4.19}$$

Für endliche Temperaturen ist also zu erwarten, daß sich die Zustandsdichte $\rho_\uparrow$ zu kleineren Energien verschiebt und damit die in Abbildung 4.1 gezeigte Differenz zwischen $\rho_\uparrow$ und $\rho_\downarrow$ größer wird.

4.2 Messung von resonant angeregten Fluoreszenzspektren

4.2.1 Beschreibung der Messungen

Um eine Übersicht über das Verhalten der L $\beta_{2,15}$ Fluoreszenzlinie in Abhängigkeit von Anregungsenergien im Bereich der L_{III} Kante zu erhalten, wurden Emissionsspektren bei elf verschiedenen Primärenergien zwischen 6970 und 6990 eV mit einer Schrittweite von 2 eV aufgezeichnet, – die L_{III} Absorptionskante liegt bei 6978 eV [Finkel'shtein 1974].
In der Praxis wurde so verfahren, daß die Monochromatorenergie auf einen gewünschten Wert eingestellt wurde, ein Spektrometerscan über den Analysatorbereich von 6800 bis 6860 eV erfolgte, und danach eine neue Primärenergie gewählt wurde. Dabei wurde eine Schrittweite von 0,5 eV für die Spektrometerenergie eingestellt und durchschnittlich 4 min lang bei jeder Analysatorenergie gemessen. Ein komplettes Spektrum für eine Primärenergie konnte so in ca. 8 h aufgezeichnet werden. Das beschriebene Meßprogramm wurde solange wiederholt, bis für jede gewünschte Anregungsenergie ca. fünf Emissionsspektren aufgezeichnet waren.

Nach jeweils zwei kompletten Scans der Anregungsenergie wurde die Energieeichung des Monochromators anhand einer Absorptionskanten-Messung überprüft. Abbildung 4.3 zeigt eine typische L_{III} Absorptionskante von EuO, wie sie während der Messung aufgezeichnet wurde.

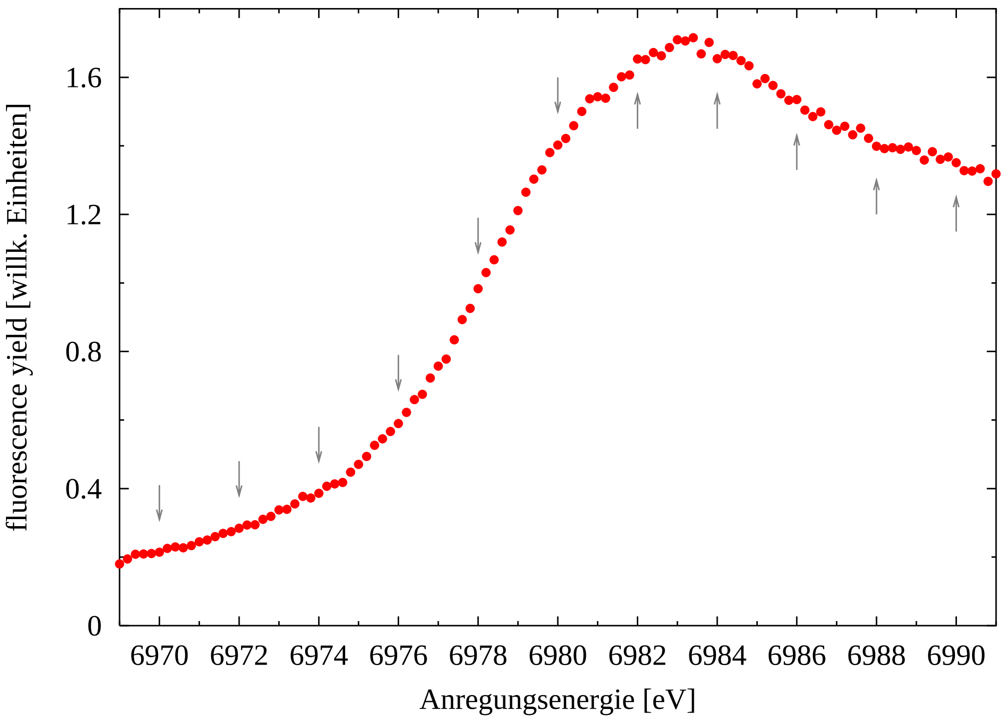

Abbildung 4.3: Mit einem Ge-Detektor (*fluorescence yield*-Methode) gemessene L_{III} Absorptionskante von EuO, normiert auf das Monitorsignal der Ionisationskammer. Der Wendepunkt liegt bei 6978 eV. Die Pfeile markieren die ausgewählten Anregungsenergien.

4.2.2 Ergebnisse

Die bei derselben Anregungsenergie gemessenen Streuspektren wurden aufaddiert, und um die energieabhängige Selbstabsorption in der Probe zu berücksichtigen, wurden die Spektren mit dem dazugehörigen Absorptionsfaktor korrigiert. Die Stärke der Absorption ist abhängig von Einfalls- und Ausfallswinkel φ_i und φ_a, die zur Probennormalen gemessen werden, und beeinflußt die Intensität der emittierten Strahlung $I(E_i, E_a)$ im Reflexionsfall, d.h. der gestreute Strahl verläßt die Probe auf der Primärstrahlseite, folgendermaßen [Schülke 1995]:

$$I(E_i, E_a) = I_0\, \rho\, \sigma(E_i, E_a) \frac{1}{\cos\varphi_i} \frac{1 - \exp\left[-d\left(\mu_i/\cos\varphi_i + \mu_a/\cos\varphi_a\right)\right]}{\mu_i/\cos\varphi_i + \mu_a/\cos\varphi_a} \quad . \tag{4.20}$$

Es sind μ_i und μ_a die Absorptionskoeffizienten für die einfallende bzw. ausfallende Strahlung, d die Probendicke, I_0 steht für die Intensität des Primärstrahls, ρ für die

Elektronendichte und $\sigma(E_i, E_a)$ entspricht dem resonanten unelastischsen Streuquerschnitt bei der Primärenergie E_i und Emissionsenergie E_a. Für den Grenzfall einer unendlich dicken Probe, der für sämtliche verwendete EuO-Probenstücke angenommen werden kann, vereinfacht sich die Beziehung (4.20) zu

$$I(E_i, E_a) = I_0\, \rho\, \sigma(E_i, E_a) \frac{\cos\varphi_a}{\mu_i \cos\varphi_a + \mu_a \cos\varphi_i}\,. \tag{4.21}$$

Die Zählrate der zu einem Gesamtspektrum (pro Anregungsenergie) zusammengefassten Einzelspektren wurde durch den absorptionsabhängigen Term in (4.21) dividiert, wobei die energieabhängigen Absorptionskoeffizienten μ_i und μ_a experimentellen Daten entnommen wurden [Ahlers 1998]. Die verwendete Probengeometrie definierte φ_i (φ_a) zu 55° (35°), vgl. auch die Tabelle auf Seite 23. Weiterhin erfolgte eine Normierung durch das mit einer Ionisationskammer aufgezeichnete Monitorsignal und eine Glättung der Spektren durch Faltung mit einer normierten Gaußfunktion (0,5 eV FWHM).[1]

Abbildung 4.4 auf Seite 56 zeigt die ausgewerteten $2p_{3/2}4d$ Emissionsspektren für Anregungsenergien deutlich unterhalb der Absorptionskante ($L_{III} - 8\,\mathrm{eV}$) bis 12 eV oberhalb der Kante.

[1]Eine detailliertere Beschreibung der Meßdatenverarbeitung bezüglich Energieeichung und Summierung der Einzelspektren für RIXS-Spektren, die mit dem beschriebenen Rowland-Spektrometer und dem ortsauflösenden Dektektor aufgezeichnet werden, ist bei [Wohlert 2000] zu finden.

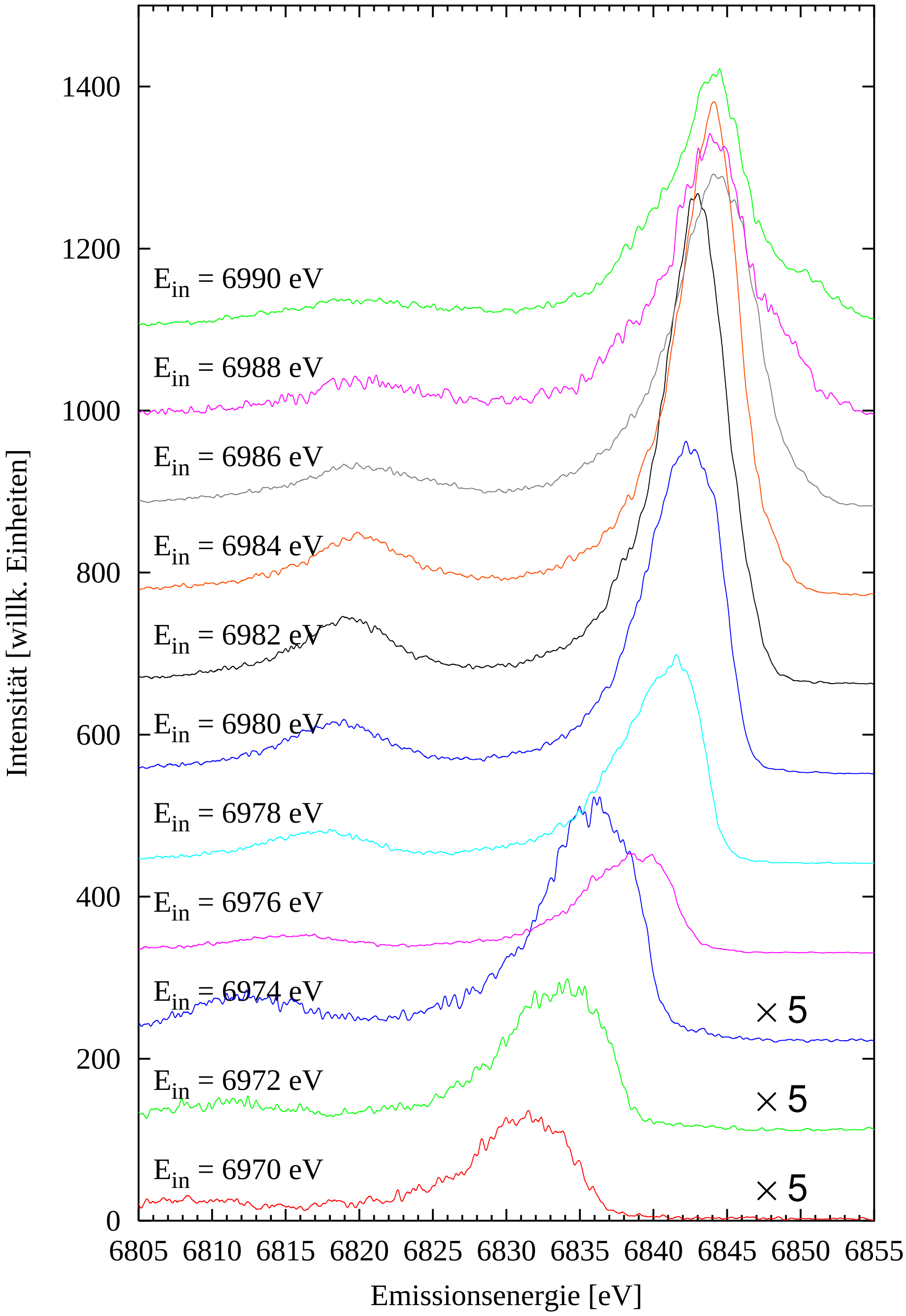

Abbildung 4.4: L $\beta_{2,15}$ Fluoreszenzspektren für verschiedene Anregungsenergien in der Nähe der L_{III} Absorptionskante.

Gut zu beobachten ist ein Intensitätsanstieg sowohl beim Satelliten als auch beim Hauptpeak mit zunehmender Primärenergie. Zwischen Anregungsenergien von 6980 und 6986 eV tritt die resonante Anregung $2p^6 5d^0 \rightarrow 2p^5 5d^1$ deutlich hervor, was an der absoluten Intensität des Hauptpeaks erkennbar ist. Für Werte ab 6988 eV wird die Fluoreszenzlinie wieder schwächer und breiter. Hier dominieren Anregungsprozesse in höhere, unbesetzte Zustände oberhalb des 5d Leitungsbandes.

Zusätzlich gut sichtbar ist die im Kapitel 1.2 beschriebene Raman-Shift im Bereich vor dem Wendepunkt der Absorptionskante. Zur genaueren Darstellung wurden die Energiewerte der Intensitätsmaxima von Satellit und Hauptpeak aus den Datenfiles abgelesen und in einem Diagramm aufgetragen (Abbildung 4.5).

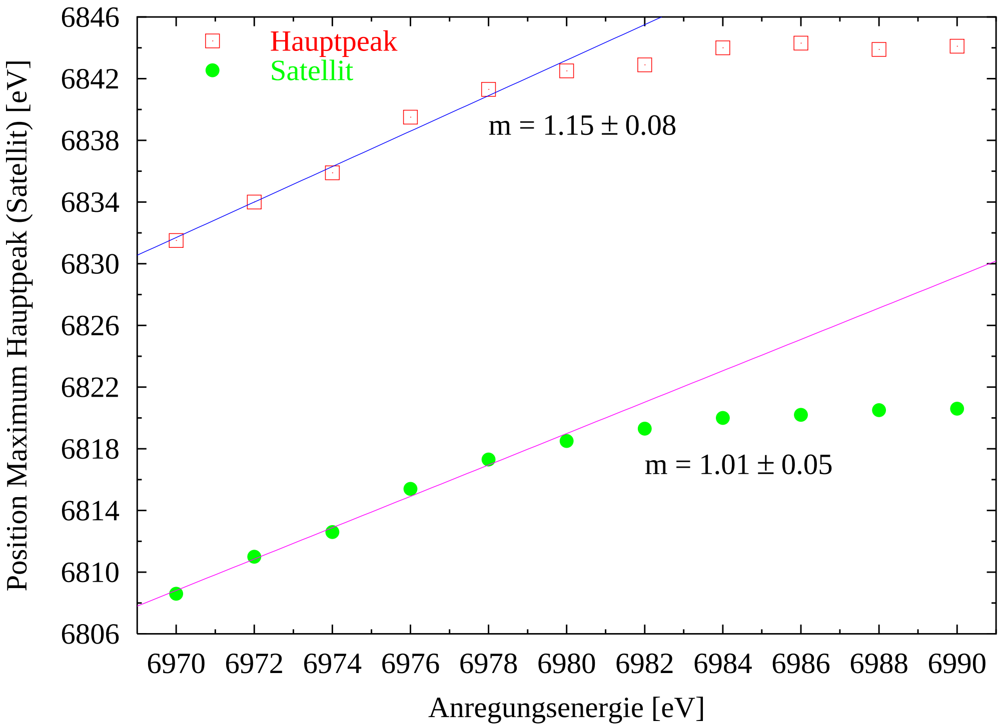

Abbildung 4.5: Raman-Shift der L $\beta_{2,15}$ Fluoreszenzlinie (Satellit und Hauptpeak). Abgelesen wurde die Energieposition des Intensitätsmaximums von Satellit und Hauptpeak bei der jeweiligen Anregungsenergie. Die Größe der Symbole ist ein Maß für den Fehler der Bestimmungsmethode.

Man erkennt, daß für den Satelliten und den Hauptpeak die Position des Intensitätsmaximums linear der Anregungsenergie folgt, für den Hauptpeak jedoch eine Geradensteigung größer als eins vorliegt. Dies läßt sich durch die starke Asymmetrie des Emissionsspektrums im Bereich des Hauptpeaks erklären, wie z.B. in Abbildung 4.4 sichtbar. Für Anregungsenergien oberhalb der Kantenenergie (6978 eV) flacht der Verlauf beider Kurven ab.

Wertet man die Intensitäten von Satellit und Hauptpeak an der Stelle ihres jeweiligen Maximums als Funktion der Anregungsenergie aus, indem man den absoluten Wert an dieser Position gegen die Anregungsenergie aufträgt, dann erkennt man, daß die Resonanzkurve des Satelliten gegenüber der des Hauptpeaks um 1,0 eV zu kleineren Energien hin verschoben ist (Abbildung 4.6):

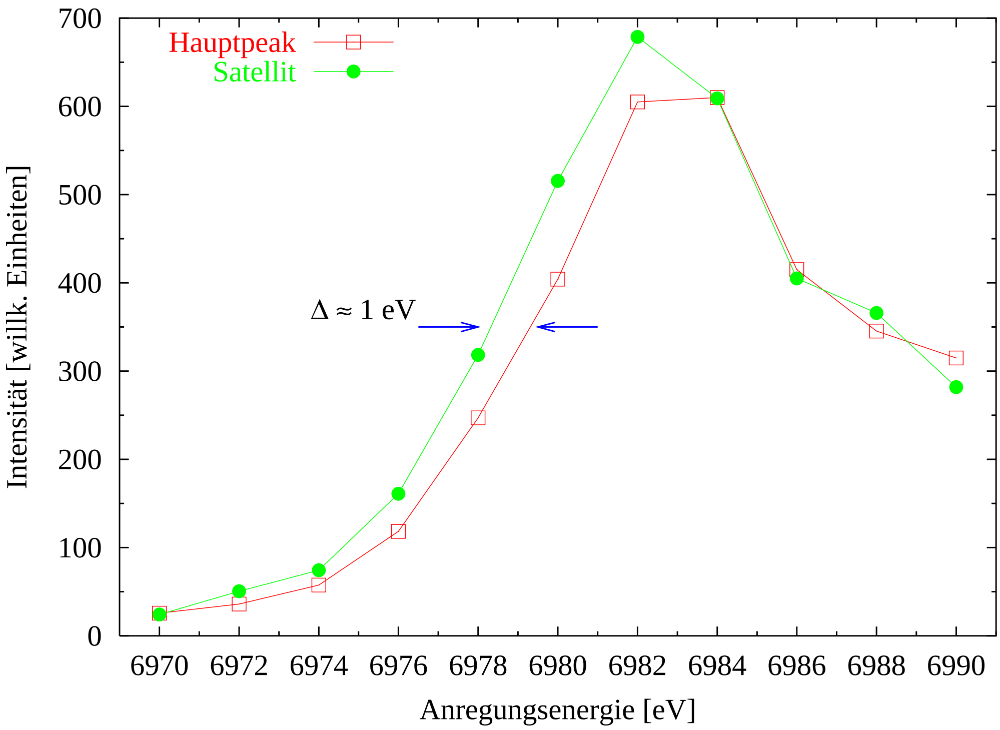

Abbildung 4.6: Abhängigkeit des Intensitätsmaximums von Satellit und Hauptpeak von der Anregungsenergie. Die Intensität des Satelliten wurde der des Hauptpeaks durch Multiplikation eines Faktors und Subtraktion eines Untergrundes angepaßt, sodaß beide Kurven im Bereich deutlich oberhalb der Absorptionskante zur Deckung kommen und den gleichen Untergrund bei 6970 eV aufweisen.

Da der Satellitenemission eine Anregung in Bereiche der $5d^{\uparrow}$ Zustandsdichte (Majoritätsspinorientierung) und der Hauptpeakemission vornehmlich eine Anregung in $5d^{\downarrow}$ vorangeht, führt die Verschiebung der beiden Kurven zu dem Schluß, daß die $5d^{\uparrow}$ Zustandsdichte gegenüber der $5d^{\downarrow}$ Zustandsdichte um 1 eV zu kleineren Energien verschoben ist.

Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen, wurden Messungen mit einem feineren Raster der Anregungsenergie durchgeführt.

4.3 Messung der unbesetzten 5d Zustände

4.3.1 Meßverfahren

Da es bei einer geplanten Schrittweite der Primärenergie von 0,25 eV nicht möglich ist, für jede dieser Energiewerte ein komplettes Emissionsspektrum aufzuzeichnen, wurde das Spektrometer auf zwei konstante Werte der Analysatorenergie eingestellt: Auf die Emissionsenergie der Satellitenstruktur und die Emissionsenergie des Hauptpeaks. Durch diese Vorgehensweise erhält man zwei Ausschnitte des Emissionsspektrums, deren energetische Breite durch den ausgeleuchteten Bereich auf der Probe bestimmt wird (siehe dazu Abschnitt 2.1.2, Seite 19). Durch die Abmessungen der Probe und durch die Streugeometrie (vgl. tabellarische Übersicht auf Seite 23) ergibt sich ein Energiebereich von jeweils 4 eV.

Bei diesem Verfahren wird die Analysatorenergie – ungeachtet der Raman-Shift – für alle Anregungsenergien auf den Wert von 6818 bzw. 6842 eV eingestellt. Dies sind die experimentell bestimmten Energiewerte der Intensitätsmaxima von Satellit- und Hauptpeakstruktur bei einer Anregungenergie von 6995 eV, die deutlich oberhalb der Absorptionskante liegt. Durch die Variation der Primärenergie im Absorptionskantenbereich kann so eine Abtastung der 5d Zustandsdichte erfolgen, was die analytische Darstellung für die detektierte Intensität aus Kapitel 1.3.1 (Seite 12) zeigt, wenn man vereinfachend den Grenzfall (1.17) mit der Darstellung der experimentellen Auflösung durch δ-Funktionen betrachtet. Für eine fest gewählte Analysatorenergie E_A verbleibt als variable Größe nur die Monochromatorenergie E_M, und die analysierte Intensität ergibt sich aus einer Faltung der 5d DOS mit dem Produkt aus I^{4d} und I^{2p}. Beziehung (1.17) wird somit zu

$$I(E_M) = \int_0^{\infty} dE \; \mathrm{DOS}(E) \; I^{4d}(E_{const} + E_M - E) \; I^{2p}(\widetilde{E}_{const} + E_M - E) \; , \quad (4.22)$$

wobei $E_{const} = -E_{4d} - E_A$ und $\widetilde{E}_{const} = -E_{2p}$ entsprechen und darauf hinweisen, daß die Argumente von I^{4d} und I^{2p} sich nur durch eine Konstante unterscheiden. Abbildung 4.7 führt diesen Zusammenhang anschaulich vor Augen.

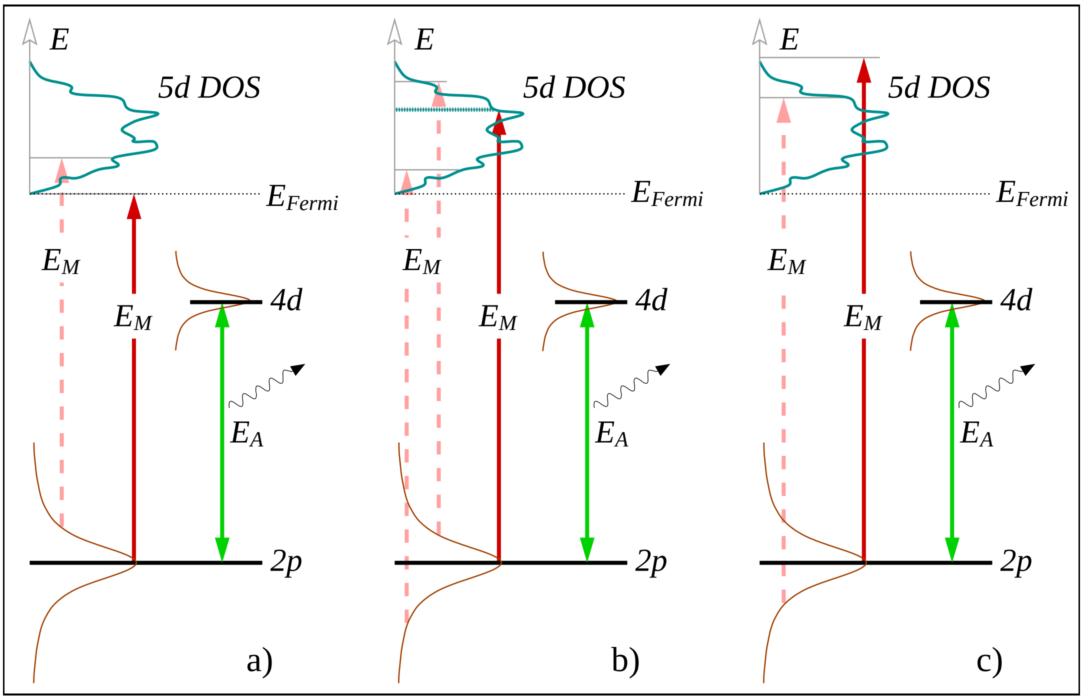

Abbildung 4.7: Graphische Verdeutlichung des Meßverfahrens. Die Analysatorenergie E_A wird für alle Anregungsenergien gleich gewählt. Exemplarisch sind drei Fälle gezeigt: a) Die Anregung in das 5d Band kann nur aus dem Ausläufer der Lorentzfunktion des 2p core-Lochs erfolgen. Durch die Wahl der Analysatorenergie zu $(E_{2p} - E_{4d})$ ist jedoch das Produkt aus $I^{4d}I^{2p}$ für diese Energiewerte verschwindend klein und vernachlässigbar. b) Aus der gesamten Energiebreite der core-Loch Lebensdauerverbreiterung erfolgen Anregungen in das unbesetzte 5d Band. Die größten Beiträge zur analysierten Intensität $I(E_M)$ liefern hierbei die Anregungsprozesse, die aus dem Intensitätsmaximum der Lorentzkurve erfolgen. Im Fall c) können Übergänge in die 5d Zustandsdichte nur noch aus dem hochenergetischen Ausläufer der Lorentzkurve erfolgen. Wie bei a) trägt das Produkt $I^{4d}I^{2p}$ für diese Werte nicht mehr wesentlich zu $I(E_M)$ bei. Aus dem Maximum der Lorentzkurve erfolgt dabei keine Anregung mehr in das 5d Band, sondern nur noch in höhere, unbesetzte Bänder.

Die Anregungsenergie wurde im Experiment zunächst von 6973 bis 6990,5 eV in 0,5 eV Schritten durchgestimmt. Für jede Primärenergie wurden 6 bis 7 min bei der Emissionsenergie des Satelliten und des Hauptpeaks gemessen. Danach wurde aufgrund der schwächeren Intensität der Satellitenemission ein zweites- und drittesmal 6 bis 7 min lang bei 6818 eV gemessen. Im weiteren Verlauf wurde die Primärenergie zwischen 6973,25 und 6990,75 eV, wiederum in 0,5 eV Abständen, variiert und auf dieselbe Weise wie zuvor die Emission von Satellit und Hauptpeak aufgezeichnet. Schließlich wurden die Messungen für die Primärenergien zwischen 6973 und 6990,5 eV wiederholt, usw.
Dieses Verfahren erlaubt es, fehlerhafte Messungen anhand von Sprüngen oder starken Abweichungen im Spektrum zu identifizieren, da der zeitliche Abstand zwischen direkt benachbarten Meßpunkten auf der Anregungsenergieskala groß ist, und die Meßpunkte dadurch quasi unkorreliert zueinander sind.
Die Energieeichung des Monochromators wurde nach jeweils zwei bis drei Scans der Anregungsenergie überprüft, indem eine Absorptionskante aufgezeichnet und die Energieposition des Absorptionskantenwendepunktes kontrolliert wurde.

In einem zweiten Meßblock wurden dieselben Messungen bei einer Probentemperatur von 10 K und damit im ferromagnetischen Zustand von EuO durchgeführt.

4.3.2 Auswertung und Korrektur der Daten

Die Intensitäten $I_n(E_a)$ der bei 6818 bzw. 6842 eV analysierten Ausschnitte des L $\beta_{2,15}$ Emissionsspektrums wurden aufaddiert und auf die einfallende Photonenintensität I_n^0 normiert. Ebenso erfolgte eine Korrektur der Selbstabsorption anhand der schon in Abschnitt 4.2.2 benutzten experimentellen Werte der Absorptionskoeffizienten [Ahlers 1998]. So erhält man eine Intensität $I(E_a)$ mit

$$I(E_a) = I_\mu(E_a, E_i) \, \frac{\sum_{n=1}^{N} I_n(E_a)}{\sum_{n=1}^{N} I_n^0} \, , \tag{4.23}$$

wobei I_μ dem Kehrwert des Bruches in (4.21) entspricht und sich die Summation über die Anzahl N gemessener Spektren für die Energie E_a erstreckt. Die so normierten Intensitäten wurden symmetrisch über einen Gesamtbereich $\Delta = 2{,}4$ eV um $E_{sat} = 6818$ eV (Satellitenstruktur) bzw. $E_{peak} = 6842$ eV (Hauptpeak) integriert:

$$I_{peak} = \int_{E_{peak}-\Delta/2}^{E_{peak}+\Delta/2} I(E_a) \, dE \, . \tag{4.24}$$

Wie die Messungen des zirkularen Dichroismus in Kapitel 3.4 und 3.5 gezeigt haben, weisen die Emissionsspektren bei 6818 und 6842 eV eine entgegengesetzte Spinorientierung auf (vgl. z.B. Abbildung 3.10). Die Abhängigkeit der durch die

Integration erhaltenen Signale I_{peak} (I_{sat}) von der Anregungsenergie gibt somit einen direkten Aufschluß über die Struktur und den Verlauf der 5d$^{\downarrow}$ (5d$^{\uparrow}$) Zustandsdichte.
Die auf diese Weise ausgewerteten Spektren weisen für die Messung bei Raumtemperatur folgende Struktur auf:

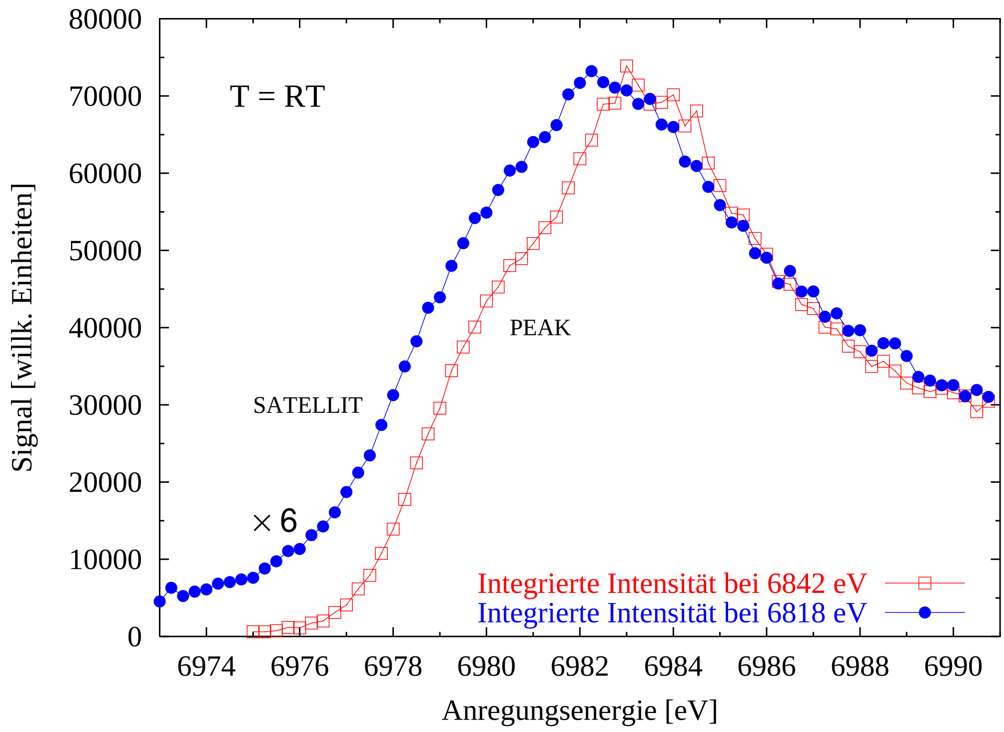

Abbildung 4.8: Vergleich der ausgewerteten, nur selbstabsorptionskorrigierten integrierten Intensitäten von Satellit und Hauptpeak bei Raumtemperatur. Das zur Satellitenstruktur gehörige Signal wurde mit dem Faktor sechs multipliziert, um die beiden Kurven besser vergleichen zu können.

Die Abbildung 4.8 zeigt zunächst eine deutliche Verschiebung des Satelliten-Signals zu kleineren Anregungsenergien hin, allerdings weist die zur Satellitenstruktur gehörige Kurve auch einen nicht unerheblichen Untergrund auf. Weiterhin verursacht die größere Halbwertsbreite der Satellitenemission eine stärkere Verschmierung des Kurvenverlaufs als bei der Hauptpeakemission, was Abbildung 4.9 etwas deutlicher hervorhebt.

Um dieses Mißverhältnis auszugleichen, wurde sowohl eine Untergrundbehandlung für die Satellitenemission als auch eine Korrektur der größeren Halbwertsbreite vorgenommen.

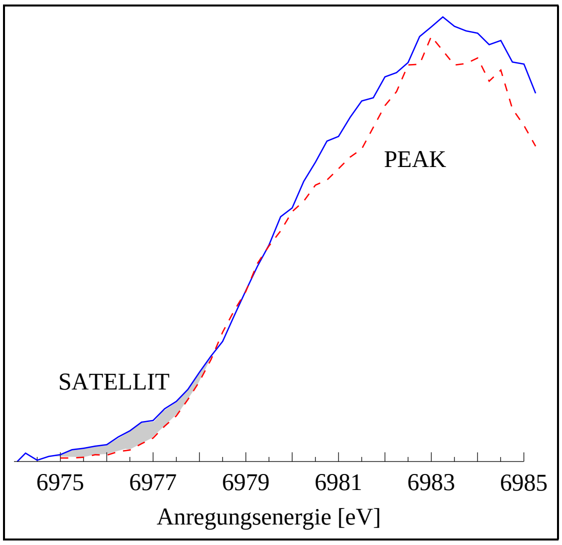

Abbildung 4.9: Hervorhebung der stärkeren Verschmierung des Flankenanstiegs der Satellitenemission. Die zum Satelliten gehörige Kurve aus Abbildung 4.8 ist um 1,0 eV zu größeren Energien verschoben geplottet und das Signal ist in der Höhe an das Signal des Hauptpeaks angepasst. Die Unterschiede in der Flanke sind durch Raster hervorgehoben.

Untergrundkorrektur

Es läßt sich recht anschaulich erklären, warum ein Untergrundbeitrag der Hauptpeakemission zum Signal der Satellitenemission vorliegt, aber umgekehrt die Satellitenemission nicht wesentlich zum Signal des Hauptpeaks beiträgt. Abbildung 4.10 auf Seite 64 demonstriert dies.
Entspricht die Analysatorenergie der Hauptpeakemission – dargestellt in der Skizze durch das Übereinanderlegen von Emissionsspektrum (durchgezogene Linie) und 2p Lebensdauerverbreiterung (gepunktete Linie) –, dann liegen keine Beiträge aus dem Produkt der 2p Lorentzkurve und der Satellitenemission zur detektierten Intensität vor, da die Anregungsenergie E_M zu gering ist, um Zustände oberhalb der Fermienergie zu erreichen. Auch für größere Anregungsenergien werden diese nicht erreicht, da Satelliten- und Hauptpeakemission über 20 eV voneinander entfernt sind. Für Analysatorenergien, die der Emissionsenergie des Satelliten entsprechen, ist eine Anregung in Zustände oberhalb der Fermienergie von der Hauptlinie aus immer möglich, sodaß hier ein im wesentlichen konstanter Untergrund durch die Hauptpeakemission vorliegt.

Zur Korrektur dieses Untergrundes wurde ein arithmetisches Mittel des Satellitensignals zwischen den Anregungsenergien 6973 und 6974 eV gebildet und von allen Intensitätswerten subtrahiert.

Berücksichtigung der unterschiedlichen 4d Halbwertsbreiten

Um die reine Energieverteilung des Hauptlinien- und des Satelliten-Multipletts zu gewinnen, wurde eine Gaußkurve mit steigender Halbwertsbreite (FWHM) so lange

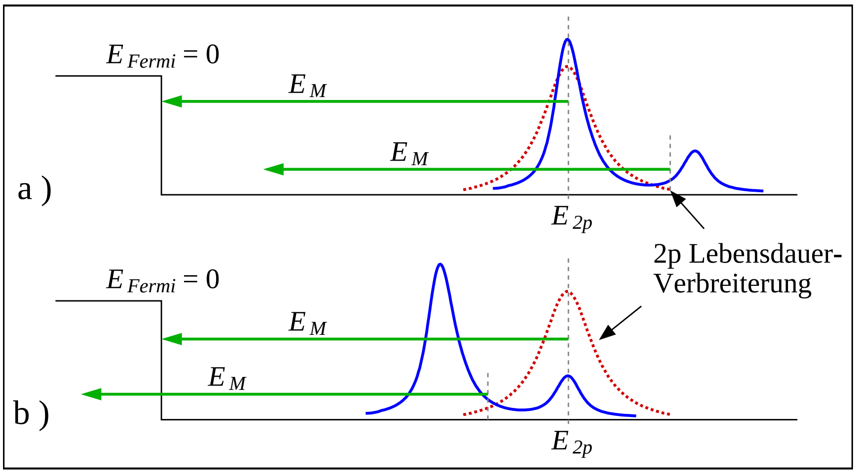

Abbildung 4.10: Untergrundbeitrag der Hauptpeakemission zum Signal der Satellitenemission. a) Ist der Analysator auf die Emissionsenergie des Hauptpeaks eingestellt, erfolgt kein Beitrag der Satellitenemission, da die Anregungsenergie E_M zu gering ist. b) Entspricht die Analysatorenergie dem Wert der Satellitenemission, liegt ein im wesentlichen konstanter Untergrundbeitrag der Hauptpeakemission zum Signal der Satellitenemission vor.

mit einer Lorentzkurve von 3,91 eV FWHM gefaltet (dies entpricht dem tabellierten Wert der $2p_{3/2}$ Lebensdauerverbreiterung [Zschornack 1989]), bis das Ergebnis den gemessenen Halbwertsbreiten der beiden Fluoreszenzlinien (Hauptpeak und Satellit) entsprach, welche bei einer Anregungsenergie von 6990 eV gemessen wurden. Der auf diese Weise gewonnene Wert für die Halbwertsbreite des 4d Multipletts beträgt 8,8 eV für die Satellitenlinie und 4,6 eV für die Hauptpeaklinie.
Im nächsten Schritt bildet man zwei Auflösungsfunktionen A_{Peak} und A_{Sat} durch Multiplikation der 3,91 eV breiten Lorentzfunktion mit einer Gaußfunktion, deren Halbwertsbreite 4,6 eV (A_{Peak}) bzw. 8,8 eV (A_{Sat}) beträgt. Nun ist das Satellitensignal aus Abbildung 4.8 mit der Auflösungsfunktion A_{Sat} zu entfalten und anschließend mit der Funktion A_{Peak} wieder zu falten. Das auf diese Weise modifizierte Satellitensignal ist von den Einflüssen der größeren 4d Halbwertsbreite bereinigt und damit besser mit dem Hauptpeaksignal vergleichbar.

Das Meßverfahren und die gesamte beschriebene Auswertung waren für beide Meßblöcke (Messung bei Raumtemperatur und 10 K) identisch.

4.3.3 Ergebnisse der Messungen bei Raumtemperatur

Das korrigierte Spektrum der Satellitenemission im Vergleich zur Hauptpeakemission zeigt Abbildung 4.11.

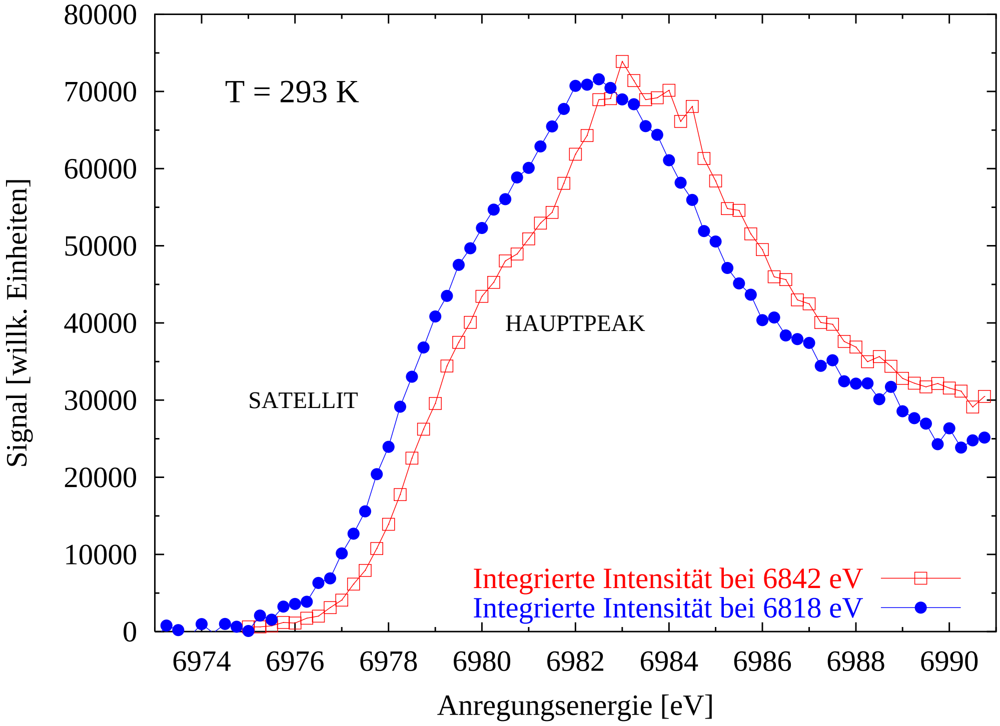

Abbildung 4.11: Vergleich korrigiertes Signal der Satellitenemission mit der Hauptpeakemission für die Messung bei Raumtemperatur. Die beiden Kurven sind auf die gleiche Höhe normiert.

Man erkennt über den ansteigenden Bereich eine Verschiebung der Satellitenemission um 0,7 eV zu kleineren Anregungsenergien gegenüber der Kurve der Hauptpeakemission. Dies läßt die Interpretation zu, daß Anregungen in $5d^{\uparrow}$ Zustände schon bei 0,7 eV niedrigeren Anregungsenergien erfolgen können. Da das $2p_{3/2}$ Niveau im Grundzustand nicht spinaufgespalten ist, ist die Interpretation gleichbedeutend mit der Aussage, daß die beiden 5d Zustandsdichten um diesen Betrag auf der Energieskala gegeneinander verschoben sind.

Weiterhin beobachtet man im Kurvenverlauf des Hauptpeaksignals zwischen den Anregungsenergien 6980 und 6982 eV eine Schulter, die teilweise schon beim Flankenvergleich der beiden Kurven in Abbildung 4.9 erkennbar war. Als Ursache dafür kommt eine Energieabhängigkeit des Kopplungsparameters g_m in Frage, der bei der Vorstellung des theoretischen Modells im Abschnitt 4.1 eingeführt wurde. Eine weitere qualitative Interpretation dieser Schulter wird am Ende von Kapitel 4.4.2 gegeben.

4.3.4 Ergebnisse der Messungen bei T = 10 K

Die integrierten Intensitäten von Satellit und Hauptpeak im ferromagnetischen Zustand der Probe sind in Abbildung 4.12 dargestellt.

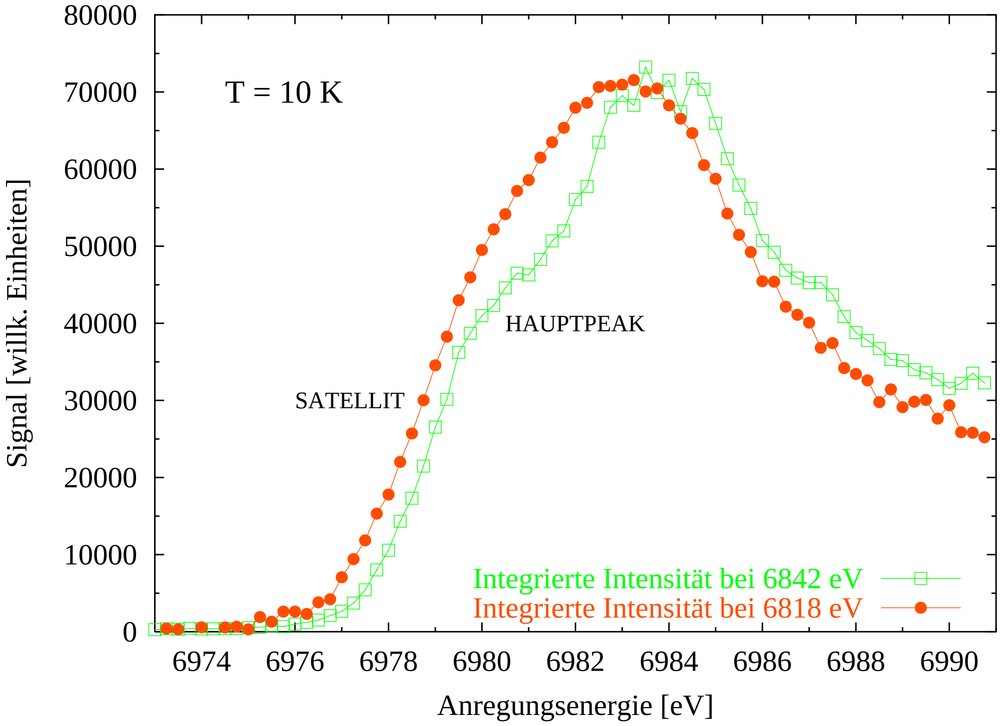

Abbildung 4.12: Vergleich korrigiertes Signal der Satellitenemission mit der Hauptpeakemission für die Messung bei einer Temperatur von 10 K. Die beiden Kurven sind auf die gleiche Höhe normiert.

Im Unterschied zu den Messungen bei Raumtemperatur beträgt die Verschiebung der Kurven von Satellit und Hauptpeak zueinander nur 0,5 eV. Interessanterweise sind hierbei beide Kurven auf der Energieskala gegenüber den dazugehörigen Kurven der Raumtemperaturmessung verschoben. So findet man bei der Tieftemperaturmessung die Satellitenemission um 0,45 eV zu höheren Anregungsenergien versetzt. Die Kurven für den Hauptpeak unterscheiden sich um 0,25 eV. Auch die Struktur der Kurven ist leicht verändert. So ist die Schulter des Hauptpeaksignals bei 10 K etwas stärker ausgeprägt als bei 293 K und das Maximum des Satellitensignals ist bei 10 K etwas breiter als bei Raumtemperatur. Abbildung 4.13 auf Seite 67 zeigt den Vergleich zwischen den beiden Messungen.

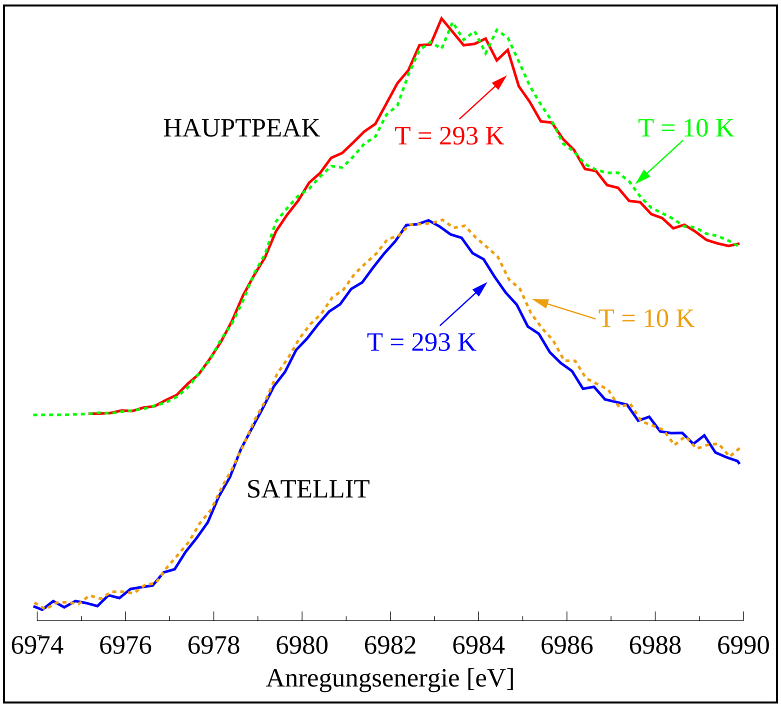

Abbildung 4.13: Vergleich des Kurvenverlaufs zwischen Tieftemperaturmessung und Raumtemperaturmessung, sowohl für den Satelliten als auch für den Hauptpeak. Die Verschiebungen von 0,25 eV (Hauptpeak) bzw. 0,45 eV (Satellit) zwischen den Messungen bei $T = 293\,\mathrm{K}$ und 10 K wurden kompensiert. Zusätzlich sind die Spektren von Hauptpeak und Satellit der besseren Darstellung wegen vertikal verschoben geplottet.

4.4 Interpretation und Vergleich mit theoretischen Ergebnissen

Wie beschrieben, zeigen die experimentellen Ergebnisse für die beiden Temperaturen eine unterschiedlich starke Shift der Emissionssignale zueinander, was auf eine temperaturabhängige Energieposition der $5d^{\uparrow}$ zur $5d^{\downarrow}$ Zustandsdichte schließen läßt.

Da das Emissionsspektrum im Bereich des Satelliten eine deutlich größere Halbwertsbreite aufweist als im Bereich des Hauptpeaks, das Integrationsintervall über beide Bereiche mit $\pm 1{,}2\,\mathrm{eV}$ jedoch gleich ist, könnten Verschiebungen zwischen dem integrierten Signal von Satellit und Hauptpeak teilweise vom verwendeten Meßverfahren verursacht werden – ungeachtet der in Abschnitt 4.3.2 vorgenommenen Korrektur der Daten. Um einen Einfluß dieser unterschiedlichen Halbwertsbreite auf das Ergebnis abzuschätzen, wurden Computersimulationen des Absorptions- und Emissionsprozesses unter Berücksichtigung des angewandten Meßverfahrens und unter Einbeziehung von experimentellen und theoretischen Daten durchgeführt.

4.4.1 Simulationen des experimentellen Verfahrens

Für die einfachste Simulation des Absorptions- und Emissionsprozesses nimmt man an, daß das lebensdauerverbreiterte 2p core-Loch durch eine Lorentzfunktion mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von 3,91 eV dargestellt werden kann und die Multiplett-Struktur des 4d Emissionsniveaus durch zwei Niveaus mit einer Bindungsenergie von 6818 bzw. 6842 eV angenähert wird. Für diese beiden Emissionsniveaus werden ebenfalls Lorentzfunktionen zur Darstellung der Lebensdauerverbreiterung verwendet. Die unterschiedlichen Halbwertsbreiten des Multipletts werden wie in Abschnitt 4.3.2 anhand der gemessenen $\beta_{2,15}$ Fluoreszenzspektren (Abbildung 4.4, Seite 56, Spektrum für $E_{\mathrm{in}} = 6990\,\mathrm{eV}$) abgeschätzt und betragen 4,6 eV für den Hauptpeak, bzw. 8,8 eV für den Satelliten. Das Verhältnis der beiden Intensitätsmaxima beträgt 1 : 7,7 (Satellit zu Hauptpeak), sodaß die Lorentzfunktion des Hauptpeaks in den Rechnungen mit dem Faktor 7,7 multipliziert wurde. Für die Simulation der 5d Zustandsdichte (DOS) lassen sich im einfachsten Fall zwei Grenzfälle betrachten: (a) Die Zustandsdichte ist nur für einen einzigen Energiewert ungleich Null, oder sie hat (b) oberhalb einer Grenzenergie einen konstanten Wert. In beiden Fällen ist sie nicht spinpolarisiert.
Die weiteren Parameter für die Simulation sind:

- Energiewert (a) bzw. Grenzenergie (b) für die 5d Zustandsdichte: 6982 eV.
- L_{III} Kante (Energiedifferenz zwischen 2p Niveau und E_{Fermi}): 6978 eV.
- Schrittweite auf der Anregungsenergieskala: 0,25 eV.

Der Algorithmus berechnet die Intensität des Absorptionsprozesses aus der Amplitude der 2p core-Loch Lorentzfunktion in Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Die Intensität der Emission ergibt sich – durch die Vorgabe des Meßverfahrens – aus der Amplitude der 4d core-Loch Lorentzfunktion, welche ebenfalls von der Anregungsenergie abhängt. Das Gesamtsignal errechnet sich folglich aus dem Produkt dieser beiden Intensitäten, was analytisch bereits in Kapitel 1.3.1, Seite 12 beschrieben wurde.

Die Simulationsergebnisse geben die experimentellen Daten in beiden Fällen nicht wieder (Abbildung 4.14).

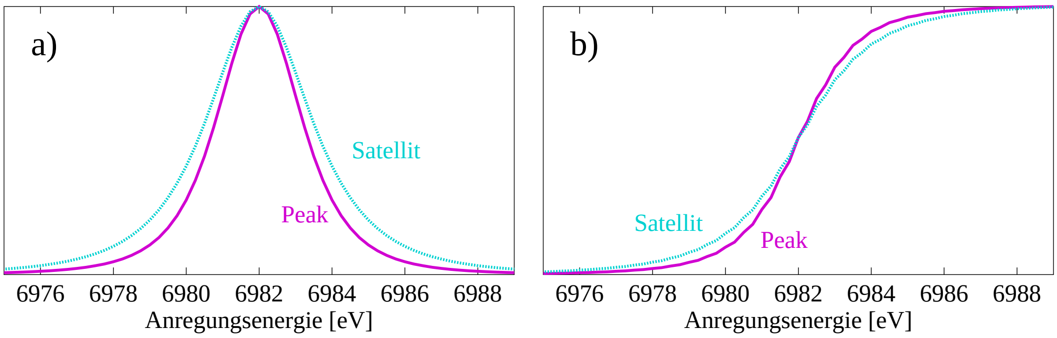

Abbildung 4.14: Simulation des Absorptions- und Emissionsprozesses durch ein stark vereinfachtes Modell. a) Die 5d Zustandsdichte ist nur für einen Energiewert ungleich Null. b) Die Zustandsdichte ist konstant für Werte oberhalb einer definierten Grenzenergie.

Verbessert man das Modell sukzessive, so gelangt man zu einer realistischeren Beschreibung des RIXS-Vorgangs. Dazu wurden im Einzelnen folgende Verfeinerungen vorgenommen:

- Eine 5d Zustandsdichte, die über einen endlichen Energiebereich von 8,0 eV definiert ist und dort einen konstanten Wert hat.
- Berücksichtigung von Beiträgen anderer unbesetzter Bänder, die dadurch einen Untergrund erzeugen. Für diese Zustände wurde ebenfalls eine konstante Zustandsdichte angenommen. Für das Energieintervall zwischen Fermienergie und 5d Zustandsdichte wurde der Wert für die konstante Amplitude mit 5 % des Wertes für die 5d DOS abgeschätzt, und für den Bereich oberhalb der 5d DOS wurden hierfür 50 % angenommen.
- Die vereinfachte Darstellung der Emissionsniveaus durch zwei Lorentzfunktionen wurde durch die berechneten XES-Spektren aus Kapitel 3.5.2 ersetzt (dargestellt in Abbildung 3.7 auf Seite 42). Um den Einfluß der 2p core-Loch Verbreiterung auszuschalten und eine Näherung für die Breite der 4d Emissionsniveaus zu erhalten, wurden die Übergangswahrscheinlichkeiten, die in Abbildung 3.7 als vertikale Linien geplottet sind, mit einer Lorentzfunktion von 2,5 eV FWHM und einer Gaußfunktion von 0,5 eV FHWM gefaltet.
- Die Aufsummation von Intensitäten über ein definiertes Energiefenster bei der Auswertung der experimentellen Daten (vgl. Abschnitt 4.3.2, Seite 61) wurde berücksichtigt.[2]

[2] Bei der Simulation hat sich außerdem gezeigt, daß die Breite des Integrationsfensters unkritisch ist. Ein Vergleich zwischen den Werten von 2,4 eV (wie er bei der Auswertung unter 4.3.2 verwendet wurde) und 4,8 eV zeigt eine Verschiebung *beider* Kurven (Satellit und Hauptpeak) auf der Energieachse um Werte $\approx 0{,}1$ eV bei ansonsten unveränderter Struktur.

- Die übrigen Parameter wurden beibehalten.

Das Ergebnis zeigt Abbildung 4.15.

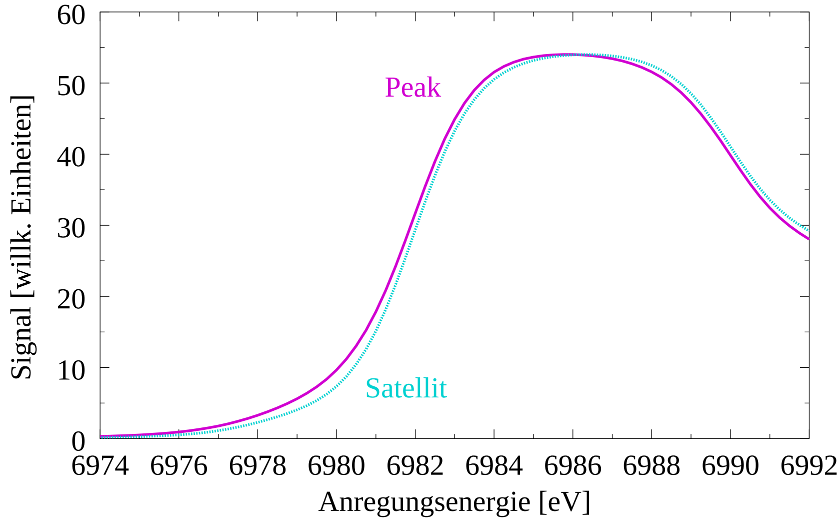

Abbildung 4.15: Simulation des RIXS-Prozesses durch ein verbessertes Modell. Die veränderten Parameter sind im Text beschrieben, und die Kurven sind auf gleiche Höhe normiert.

Eine genaue Betrachtung zeigt, daß die beiden Kurven um ca. 0,2 eV auf der Energieskala gegeneinander verschoben sind und zwar entgegengesetzt den Verschiebungen der experimentellen Ergebnisse für die Messungen bei Raumtemperatur und 10 K (Abbildungen 4.11 und 4.12).
Die Erklärung hierfür liegt in der etwas geringeren Halbwertsbreite des Satelliten bei den berechneten und angepaßten XES-Spektren, die zur Simulation verwendet wurden. Das abgelesene FWHM des Satelliten beträgt dabei $\approx$ 3,8 eV, das des Hauptpeaks (welcher zusätzlich asymmetrisch ist) $\approx$ 4,5 eV. Die Abbildung 3.7 und die dort eingezeichneten Übergangswahrscheinlichkeiten lassen die geringere Halbwertsbreite des Satelliten im Vergleich zur Halbwertsbreite des Hauptpeaks bereits erkennen.

Dies zeigt, daß eine Korrektur der unterschiedlichen Halbwertsbreiten, so wie sie bei der Auswertung in Abschnitt 4.3.2 vorgenommen wurde, nötig ist.

Somit stützen die Simulationsergebnisse die Interpretation der Shift bei den korrigierten experimentellen Kurven als eine Verschiebung der $5d^{\uparrow}$ Zustandsdichte zur $5d^{\downarrow}$ Zustandsdichte. Ein weiteres Indiz für diese Interpretation liefert die abschließende Simulation, bei der zwei um 0,7 eV verschobene, wiederum konstante Zustandsdichten eine spinabhängige 5d DOS darstellen sollen. Aufgrund der Spinerhaltung im Emissionsprozeß kann die Emission aus dem 4d Niveau nur aus dem

Bereich (Satellit oder Hauptpeak) kommen, der dieselbe Spinorientierung wie das angeregte 2p Elektron aufweist und in der Simulation durch die getrennte Berechnung der Anregung in die $5d^{\uparrow}$ und $5d^{\downarrow}$ DOS berücksichtigt wird. Die Breite der jeweiligen 5d Zustandsdichte wird mit 6,0 eV gegenüber den vorhergegangenen Simulationen etwas reduziert, ansonsten bleiben die Parameter unverändert. Das Resultat ist in Abbildung 4.16 zu sehen.

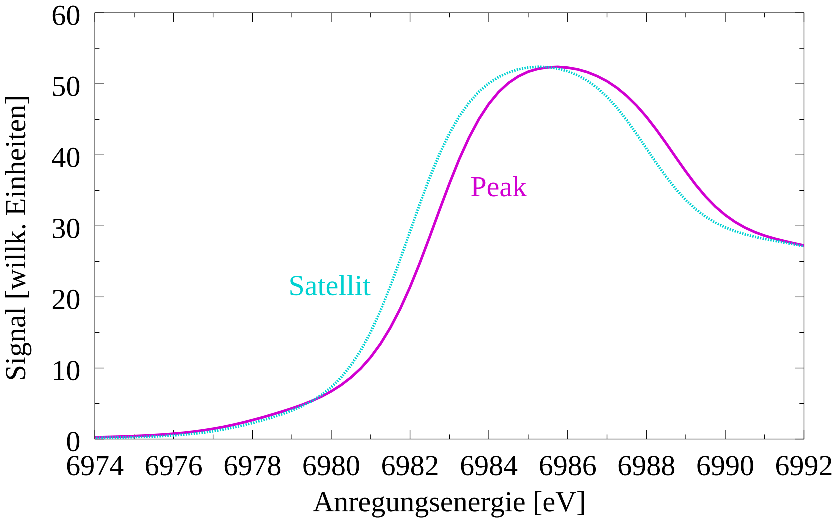

Abbildung 4.16: Simulation des RIXS-Prozesses mit gegeneinander verschobenen Zustandsdichten für die Spinorientierungen $5d^{\uparrow}$ und $5d^{\downarrow}$, wie im Text beschrieben. Die Kurven sind wieder auf gleiche Höhe normiert.

Bei genauer Betrachtung der Abbildung ist erkennbar, daß die dem Modell zugrundeliegende Verschiebung der $5d^{\uparrow}$ gegenüber der $5d^{\downarrow}$ Zustandsdichte von 0,7 eV um 0,15 eV auf 0,55 eV reduziert wird. Die Reduzierung um 0,15 eV entspricht der Shift, die durch die geringere Halbwertsbreite des Satelliten auftritt (s.o.) und macht die Notwendigkeit einer Korrektur erneut deutlich.

Damit lassen sich die experimentellen Ergebnisse aus Abschnitt 4.3.3 und 4.3.4 dahingehend interpretieren, daß die unbesetzten 5d Zustände beim EuO eine spinabhängige und temperaturabhängige Struktur aufweisen. 5d Zustände mit einer Spinorientierung parallel zur Spinorientierung der 4f Elektronen ($5d^{\uparrow}$) sind bei Temperaturen oberhalb T_C um ca. 0,7 eV gegenüber Zuständen mit antiparalleler Spinorientierung zu den 4f Elektronen ($5d^{\downarrow}$) zu kleineren Energiewerten bezüglich der Fermienergie verschoben. Bei Temperaturen unterhalb T_C beträgt diese Shift nur 0,5 eV.

Die vorliegenden experimentellen Ergebnisse zeigen, daß durch die Existenz einer internen Spinreferenz, nämlich der Spinorientierung der stark lokalisierten 4f Elektronen mit ihrer maximalen Spinausrichtung, eine spinabhängige Vermessung der

5d Zustände mit RIXS auch im magnetisch ungeordneten Zustand des Elektronensystems möglich ist, und zusätzlich eine Temperaturabhängigkeit zu beobachten ist.

4.4.2 Vergleich mit theoretischen 5d Zustandsdichten

Nachdem bereits im Abschnitt 4.1 ein theoretisches Modell zur Beschreibung der 5d Zustandsdichte vorgestellt wurde [Nolting 1987a], [Nolting 1987b], welches durch den vorliegenden d-Charakter des niedrigsten Leitungsbandes [Cho 1970] eine Beschreibung des Systems durch einen Wechselwirkungs-Hamilton-Operator zwischen den 5d Leitungselektronen und den lokalisierten 4f Elektronen ermöglicht, soll im folgenden ein direkter Vergleich der Ergebnisse von [Nolting 1987a], [Nolting 1987b] mit den vorliegenden experimentellen Daten erfolgen.

Die aus der Bandstruktur bestimmten Quasiteilchen-Zustandsdichten $\rho_\uparrow$ und $\rho_\downarrow$ sind für den exakt gelösten Fall $T = 0\,\mathrm{K}$ [Nolting 1987a] in Abbildung 4.17, Seite 73 wiedergegeben.
Deutlich zu erkennen ist die Verschiebung der $5\mathrm{d}^\uparrow$ zur $5\mathrm{d}^\downarrow$ Zustandsdichte zu geringeren Energien hin. Der Unterschied auf der Energieskala liegt zwischen $\approx 0{,}7\,\mathrm{eV}$ an den Rändern der Zustandsdichte und $\approx 0{,}9\,\mathrm{eV}$ bei den Peaks.

Für den Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen bei $T = 10\,\mathrm{K}$ ist zu beachten, daß die Quantisierungsachse des Experiments, auf die sich die gemessene Spinpolarisation des 5d Bandes bezieht, der 4f Spinorientierung des angeregten Atoms entspricht. Im Falle $T \approx 0$ entspricht diese der Richtung der spontanen Magnetisierung. Die theoretischen Ergebnisse für den $T = 0$ Grenzfall lassen sich damit gut für den Vergleich mit den experimentellen Daten bei $T = 10\,\mathrm{K}$ anwenden.

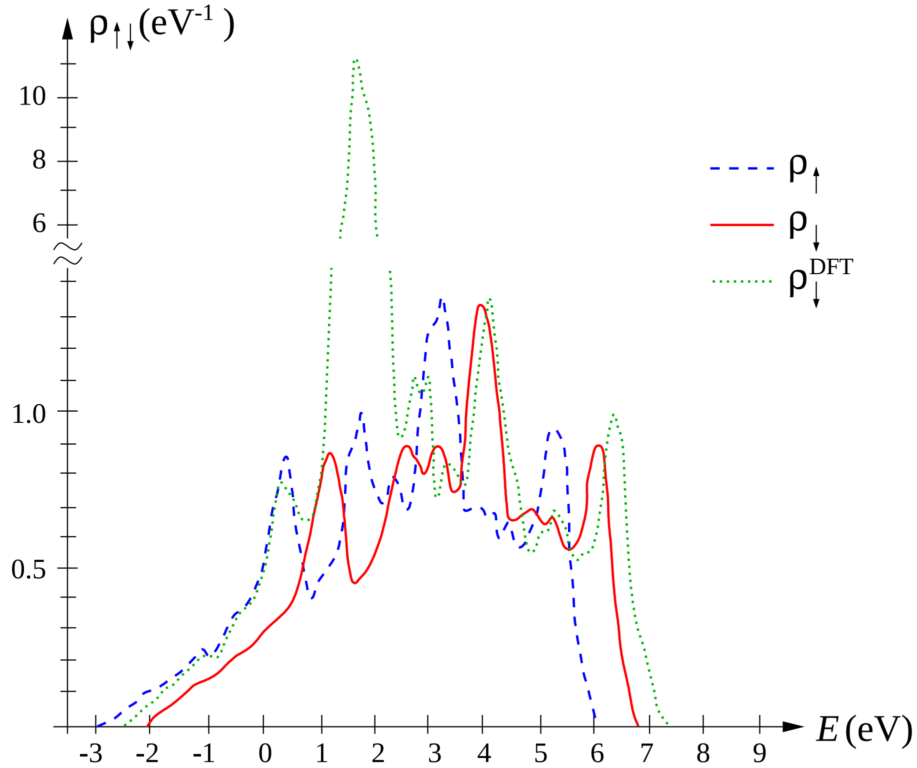

Abbildung 4.17: Theoretische 5d Zustandsdichte für Spin-Up und Spin-Down bei $T = 0\,\mathrm{K}$ nach [Nolting 1987a]. Auffällig ist der lokalisierte Peak der unbesetzten $4f^{\downarrow}$ Zustände, der nur im Ergebnis der Dichte-Funktional-Theorie Rechnung (DFT) auftritt [Nolting 1987a]. Die Quasiteilchen-Zustandsdichten $\rho_{\uparrow}$ (gestrichelte Linie) und $\rho_{\downarrow}$ (durchgezogene Linie) sind über die niedrigsten fünf unbesetzten 5d Bänder gebildet. Der Energienullpunkt wird durch den Schwerpunkt des niedrigsten 5d Unterbandes definiert.

Die im Experiment gefundene Verschiebung der beiden 5d Zustandsdichten um 0,5 eV entspricht damit größenordnungmäßig der [Nolting 1987a] entnehmbaren Verschiebung von 0,7 bis 0,9 eV. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der entscheidene Parameter für die Shift der Zustandsdichten $\rho_{\downarrow}$ und $\rho_{\uparrow}$ die Austausch-Kopplungskonstante g_m aus Gleichung (4.6) ist, und für die beiden Quasiteilchen-Zustandsdichten mit entgegengesetztem Vorzeichen auftritt, vgl. Gleichung (4.7) und (4.8). Für die Rechnungen wurde dieser Modellparameter so gewählt, daß die Ergebnisse die experimentelle Daten für die Rotverschiebung der optischen EuO Absorptionskante (Übergang $4f^7 5d^0 \rightarrow 4f^6 5d^1$) widerspiegeln [Wachter 1979], [Schoenes 1974]. Weiterhin wurden die Kopplungskonstanten aller Subbänder ($m = 1, \ldots, 5$) gleichgesetzt mit der Größe g_1 für das unterste 5d Subband. Somit ist ein quantitativer Vergleich der Zustandsdichten-Shift aufgrund der Sensitivität von g_m nur bedingt möglich.

Für endliche Temperaturen $T < T_C$ ist zu bedenken, daß die Zustandsdichte (4.12) den Erwartungswert der 4f Magnetisierung $\langle S^z \rangle$ enthält, und die Selbstenergie (4.13) den Erwartungswert der intraatomaren 4f Spinkorrelation $\langle S_i^{-\sigma} S_i^{\sigma} \rangle$ beinhaltet. Dabei ist für $\langle S^z \rangle$ der Wert $\hbar S$ auch im $T > 0$ Fall heranzuziehen, da die Quantisierungsachse im Experiment immer mit der Spinrichtung des angeregten Atoms gleichzusetzen ist. Der Wert für $\langle S_i^{-\sigma} S_i^{\sigma} \rangle$ dagegen in der Interpretation als Magnonenzahl (vgl. Seite 52), ist unabhängig von der Wahl der Quantisierungsachse. So erhält man dafür auch im paramagnetischen Fall $T > T_C$ einen endlichen Wert, was bereits Abbildung 4.2 auf Seite 52 zeigte. Für die experimentellen Ergebnisse bei $T > T_C$ bedeutet dies ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit. Für den Realteil R_σ^m der Selbstenergie (4.13) läßt sich den Plots von [Nolting 1987b] im kantennahen Bereich, d.h. für das $m = 1$ Subband, entnehmen, daß

$$R_\downarrow^1 < 0 \, , \quad R_\uparrow^1 < 0 \quad \text{und} \quad |R_\downarrow^1| > |R_\uparrow^1| \tag{4.25}$$

im Temperaturbereich $T < T_C$ gilt. Dies würde einer Reduzierung der Shift mit abnehmender Temperatur entsprechen.
Im paramagnetischen Fall $T > T_C$ entnimmt man den theoretischen Ergebnissen die Beziehung

$$|R_{para}^1| > |R_\downarrow^1(T=0)| \, , \quad R_\uparrow^1(T=0) = 0 \, . \tag{4.26}$$

Somit ergibt sich folgendes Bild für die beiden experimentell betrachteten Fälle unter Berücksichtigung, daß $R_\downarrow$ und R_{para} negativ sind:

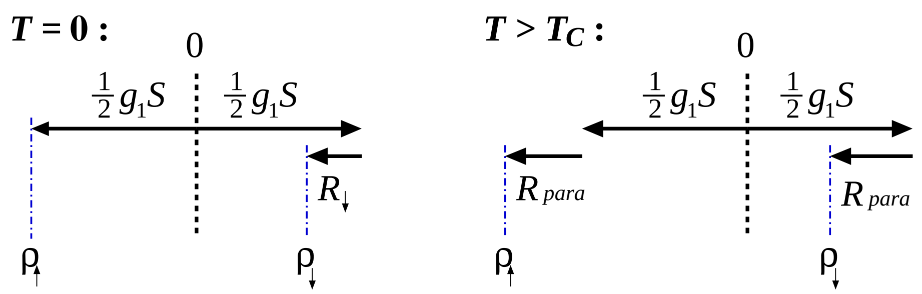

Abbildung 4.18: Einfluß des Realteils der Selbstenergie auf die Verschiebung der Zustandsdichten im Fall $T = 0$ und $T > T_C$.

Dies bedeutet eine Zunahme der Kantenverschiebung im paramagnetischen Zustand im Vergleich zum Tieftemperaturfall und eine Gesamtverschiebung der absoluten Positionen zu kleineren Energien hin. Das entspricht genau den im Experiment gemachten Beobachtungen.

Eine Abschätzung für die Verschiebung der Zustandsdichten zueinander $(\rho_\uparrow - \rho_\downarrow)$ ist ebenfalls möglich. Setze $S = 7/2$, $g_1 = 0{,}2\,\text{eV}$, $R_\downarrow^1(T=0) = -0{,}05\,\text{eV}$ (aus Abbildung 4.20, Seite 77 abgelesen), dann resultiert aus den Gleichungen (4.7), (4.8) und (4.12):

- $T = 0:$ $\quad \Delta E = (E + \frac{1}{2}g_1 S) - (E - R^1_\downarrow - \frac{1}{2}g_1 S)$
  $\Longrightarrow \Delta E = 0{,}65\,\text{eV}.$
- $T > T_C:$ $\quad \Delta E = (E + \frac{1}{2}g_1 S - R^1_{para}) - (E - \frac{1}{2}g_1 S - R^1_{para})$
  $\Longrightarrow \Delta E = 0{,}70\,\text{eV}.$

Man erkennt, daß im paramagnetischen Fall eine exakte Übereinstimmung der experimentellen Verschiebung zum theoretisch abgeschätzten Wert vorliegt, für die Anwendung des $T = 0$ Modells auf die Meßergebnisse für $T = 10\,\text{K}$ jedoch nur eine tendenzielle Übereinstimmung zu finden ist, da die experimentell bestimmte Shift 0,5 eV beträgt.

Auch die Verschiebung des ansteigenden Teils beider Zustandsdichten zu größeren Energien im Falle $T = 0$ kann nur qualitativ diskutiert werden. Entnimmt man den Wert für R^1_{para} aus [Nolting 1987b], bzw. Abbildung 4.20 (dort für $T = 4T_C = 278\,\text{K}$ angegeben), dann berechnet man für die jeweilige Verschiebung (anhand Abbildung 4.18):

- $\rho_\uparrow$ (Satellit): $0 - R^1_{para} \approx 0{,}1\,\text{eV}.$
- $\rho_\downarrow$ (Hauptpeak): $R^1_\downarrow(T = 0) - R^1_{para} \approx -0{,}05 - (-0{,}1) = 0{,}05\,\text{eV}$

Im Vergleich zu der beobachteten Shift im Experiment (vgl. Abschnitt 4.3.4), bei dem die Satellitenkurve sich um +0,45 eV und der Hauptpeak sich um +0,25 eV zu größeren Energien verschiebt, ist auch hier nur eine tendenzielle Übereinstimmung zu erkennen.

Wie bereits erwähnt wurde, ist die Austausch-Kopplungskonstante g_m ein wichtiger Modellparameter, der zusammen mit der Breite der Blochbänder die Rotverschiebung definiert [Nolting 1980]. So ergeben sich aus den Dichte-Funktional Rechnungen breitere Bänder, die für $g_1 = 0{,}2\,\text{eV}$ eine etwas größere Rotverschiebung (0,28 eV) als experimentell gefunden (0,26 eV) liefern [Nolting 1987b]. Eine Berechnung der Rotverschiebung mit einem einfachen Modell einer Dreiecks-Zustandsdichte und einer Bandbreite von 2 eV liefert eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten der Rotverschiebung [Nolting 1987b].
Ausgehend daher von einer Dreiecks-Zustandsdichte (Δ-DOS) für ρ_0 und einer Bandbreite von nur 1 eV ist die Selbstenergie für $T = 0$ und für $T > T_C$ anhand Gleichung (4.13) berechnet worden [Schülke 2000]. Der erhaltene Wert für $R_\downarrow(T = 0)$ ist im ansteigenden Teil der Zustandsdichte nahezu energieunabhängig und liegt bei 0,15 eV, R_{para} variiert zwischen 0,2 und 0,4 eV. Benutzt man nun diese Werte für die Berechnung der Zustandsdichteverschiebungen, gelangt man zu Ergebnissen, die den experimentellen Daten deutlich näher kommen. Die folgenden Übersichtstabellen stellen sämtliche Werte zusammen:

relative Verschiebung ($\rho_\uparrow - \rho_\downarrow$)	$T = 0$	$T > T_C$
Exp. Ergebnisse dieser Arbeit	0,50 eV	0,70 eV
[Nolting 1987a], [Nolting 1987b]	0,65 eV	0,70 eV
Δ-DOS ($R_\downarrow = 0{,}15\,\text{eV}$, $R_{para} = 0{,}3\,\text{eV}$)	0,55 eV	0,70 eV

absolute Shift($T > T_C \longrightarrow T = 0$)	$\rho_\uparrow$ (Satellit)	$\rho_\downarrow$ (Hauptpeak)
Exp. Ergebnisse dieser Arbeit	0,45 eV	0,25 eV
[Nolting 1987a], [Nolting 1987b]	0,10 eV	0,05 eV
Δ-DOS ($R_\downarrow = 0{,}15\,\text{eV}$, $R_{para} = 0{,}3\,\text{eV}$)	0,30 eV	0,15 eV

Der Verlauf der Selbstenergie liefert auch eine Erklärung für die beobachtete Schulter bei den Hauptpeak-Spektren. Der Realteil der Selbstenergie weist im weiteren Verlauf der Zustandsdichte einen Nulldurchgang in den positiven Wertebereich mit einem starken Überschwinger auf (Abbildung 4.19 und 4.20).

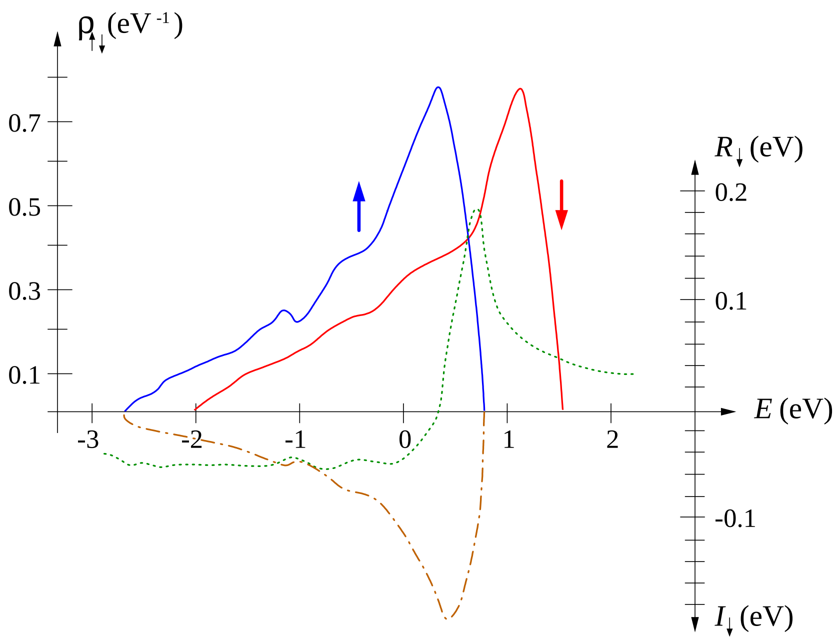

Abbildung 4.19: Quasiteilchen-Zustandsdichte $\rho_\uparrow$ und $\rho_\downarrow$ (durchgezogene Linien), Realteil (gepunktete Linie) und Imaginärteil (Strich-Punkt Linie) der Selbstenergie für Spin-Down als Funktion der Energie, gültig für $T = 0$ und für das erste Subband (m=1). Plot entnommen aus [Nolting 1987a].

Ist im paramagnetischen Fall die Verschiebung durch R_{para} für beide Kurven iden-

tisch, bedeutet der Verlauf von $R_\downarrow$ für die $T = 0$ Messung nur einen Einfluß auf das Hauptpeaksignal, welches zu geringeren Energien schiebt, und so eine Schulter im Spektrum verursacht.
Der quantitative Einfluß auf das Hauptpeaksignal bleibt allerdings noch genauer zu analysieren.

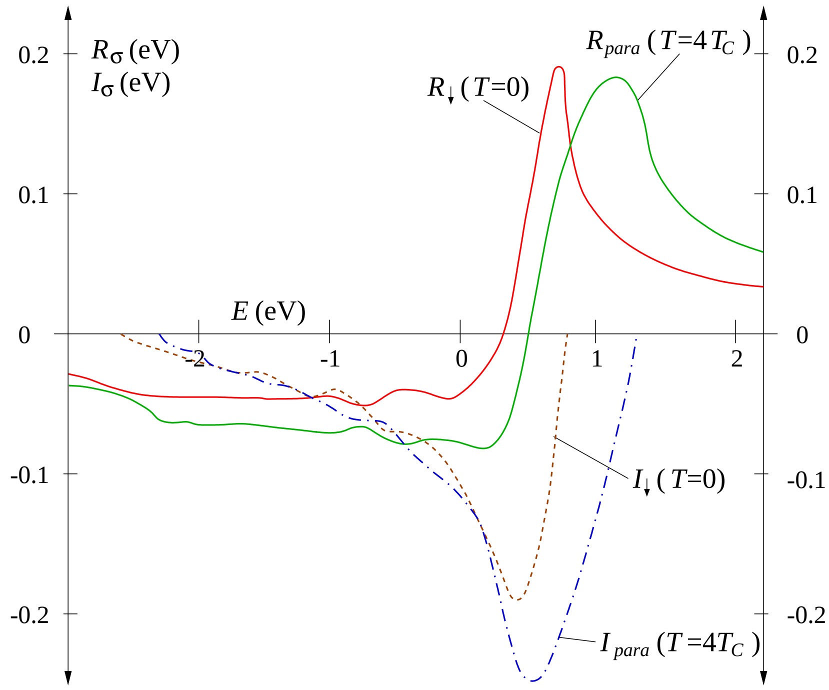

Abbildung 4.20: Realteil R_σ (durchgezogene Linien) und Imaginärteil I_σ (gestrichelte Linien) der elektronischen Selbstenergie für den $T = 0$ Fall und für den paramagnetischen Bereich ($T = 4T_C$), berechnet jeweils für das erste Subband ($m = 1$) und entnommen aus [Nolting 1987b].

Schließlich sei an dieser Stelle erwähnt, daß die Feinstruktur der theoretischen 5d Zustandsdichte, wie sie in Abbildung 4.17 zu sehen ist, sich nicht im Experiment wiederfinden läßt, was sich allerdings durch die Verbreiterung der Emissionsspektren aufgrund der Loch-Lebensdauerverbreiterung des 4d Niveaus und durch die experimentelle Vorgehensweise (Integration über ein Energieintervall) erklärt.

4.4.3 Vergleich mit XMCD Messungen

Das experimentelle Verfahren des *X-ray Magnetic Circular Dichroism* kann ebenfalls eine qualitative Aussage über die Spinabhängigkeit von unbesetzten Zuständen liefern und soll hier als abschließender Vergleich dargestellt werden. Absorptionsmessungen an der EuO L_{III} Kante mit zirkular polarisiertem Röntgenlicht geben Aufschluß über die Übergangswahrscheinlichkeit von $2p_{3/2}$ Elektronen in unbesetzte Zustände oberhalb der Fermikante – unter Berücksichtigung der Spinaufspaltung des 2p Niveaus. Diese Übergangswahrscheinlichkeit hängt stark von der Zustandsdichte der unbesetzten Leitungsbänder ab, und so können XMCD-Messungen Informationen über die Spinabhängigkeit dieser freien Zustände liefern.

Für EuO liegen Messungen von [Ahlers 1998] vor, die schon in Abschnitt 4.2.2 und 4.3.2 zur Selbstabsorptionskorrektur der Röntgenemissionsspektren herangezogen wurden. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 15 K und einem externen Magnetfeld von 0,5 T vorgenommen, und die Absorptionswerte sind normiert auf die Intensität für Sättigungsmagnetisierung $M(B = \infty, T = 0)$.

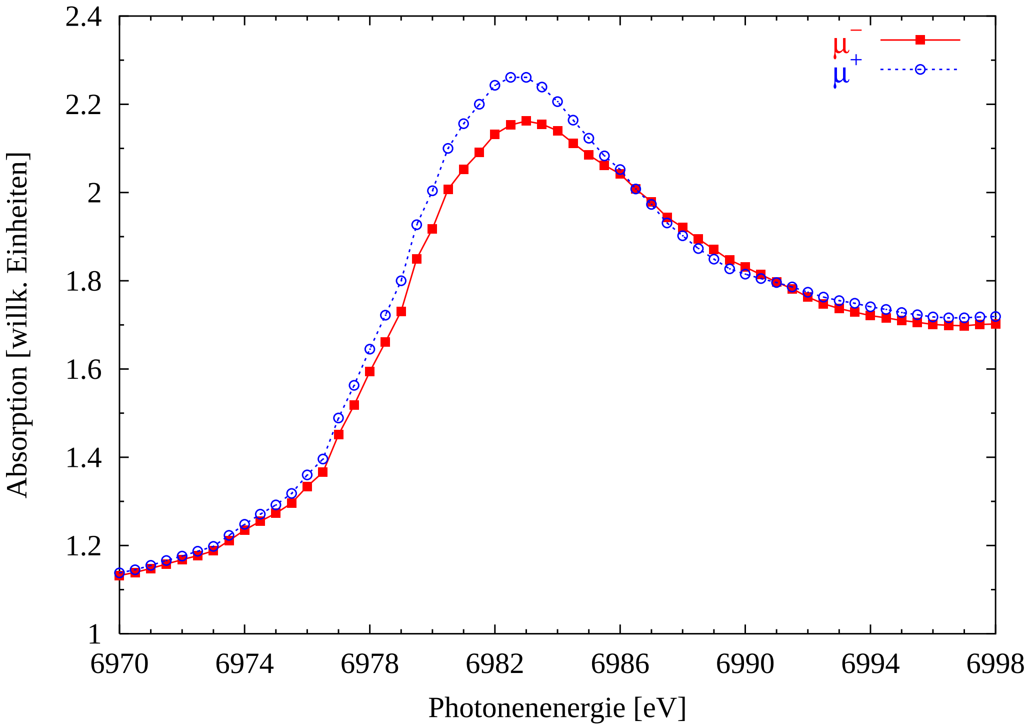

Abbildung 4.21: XMCD-Messungen der L_{III} Absorptionskante an einer EuO Pulverprobe nach [Ahlers 1998]. μ^+ entspricht einer Anregung in freie Zustände mit Majoritätsspin, μ^- einer Anregung in Zustände mit Minoritätsspin in Bezug auf die Spins des besetzten 4f Niveaus.

Die Abbildung 4.21 zeigt eine Verschiebung der μ^+ Absorptionskurve um 0,3 eV gegenüber der μ^- Kurve zu geringeren Anregungsenergien hin. Diese Beobachtung deckt sich qualitativ mit den in Abschnitt 4.3 dargestellten Ergebnissen der RIXS-Messung zur spinselektiven Bestimmung der 5d Zustandsdichte und ist somit ein weiteres Indiz für die diskutierte Verschiebung der Spin-Up zur Spin-Down Zustandsdichte der 5d Elektronen.

Der Vergleich zu den XMCD-Daten kann jedoch nur qualitativ erfolgen, da der Endzustand des Absorptionsprozesses aus einem 2p core-Loch und einem angeregten Elektron oberhalb der Fermienergie besteht und dadurch ein hochangeregtes System vorliegt [Schütz 1997], dessen Endzustand sich von dem bei einem resonant angeregten unelastischen Streuprozeß unterscheidet.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde erfolgreich gezeigt, daß eine spinselektive Messung der unbesetzten Zustandsdichte mittels resonanter unelastischer Röntgenstreuung möglich ist.

Im speziellen wurden hierfür Untersuchungen am unbesetzten 5d Leitungsband der Lanthanidverbindung EuO durchgeführt, welche sich aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration besonders dafür eignete. Durch die mit sieben Elektronen genau zur Hälfte gefüllte 4f Schale weist EuO eine maximale Spinausrichtung dieser Elektronen auf, sodaß diese 4f Elektronen eine ideale interne Spinreferenz darstellen.

Um zu der gewünschten Information über die Spinabhängigkeit der unbesetzten Zustände zu gelangen, war die Kenntnis über die Spinpolarisation der beteiligten Emissionsniveaus nötig. Dazu wurden Experimente mit zirkular polarisierter Röntgenstrahlung vorgenommen, um den Effekt des zirkularen Dichroismus auszunutzen und dadurch eine Bestimmung der Spinpolarisation der untersuchten 4d Emissionsniveaus zu erreichen. Die in diesem Zusammenhang in Kapitel 3 vorgestellten Ergebnisse zeigten ein Emissionsspektrum mit zwei Strukturen, die im wesentlichen entgegengesetzte Spinorientierung aufweisen: Eine Hauptfluoreszenz bei der für die L $\beta_{2,15}$ Fluoreszenz tabellierten Energie von 6843 eV und ein schwächerer Satellit bei 6819,5 eV.
Unter Ausnutzung dieser Information konnte im daran anschließenden Experiment die Abhängigkeit der Intensität der beiden Emissionsstrukturen von der Anregungsenergie untersucht werden. Diese erlaubte es dann, direkte Rückschlüsse auf die Spinabhängigkeit der 5d Zustandsdichte zu ziehen.

Als entscheidendes Ergebnis kann hierbei festgehalten werden, daß eine temperaturabhängige Verschiebung der $5d^{\uparrow}$ zur $5d^{\downarrow}$ Zustandsdichte vorliegt. Im paramagnetischen Zustand (Messung bei Raumtemperatur), war die 5d Zustandsdichte mit einer Spinorientierung parallel zum Spin der 4f Elektronen ($5d^{\uparrow}$) bei 0,7 eV geringeren Energien bezüglich der Fermienergie zu finden, als die 5d Zustandsdichte mit antiparalleler Spinorientierung ($5d^{\downarrow}$).
Für die Messung bei einer Temperatur von 10 K, die deutlich unter der Curie-Temperatur von 69 K liegt, reduzierte sich die Shift der beiden Zustandsdichten auf 0,5 eV. Zusätzlich lag eine Verschiebung beider Absorptionskurven zu niedrigeren Energien vor.

Das von [Nolting 1987a], [Nolting 1987b] verwendete d-f Modell zur theoretischen Beschreibung der spinabhängigen 5d Zustandsdichte konnte zur Interpretation der experimentellen Ergebnisse herangezogen und bestätigt werden. Hierbei stellte sich heraus, daß sowohl die exakte Lösung für den T=0 Fall auf die experimentellen Ergebnisse bei $T = 10\,\mathrm{K}$ als auch die theoretische Beschreibung für endliche Temperaturen auf die experimentellen Daten bei $T = 293\,\mathrm{K}$ anwendbar waren.

Um die Fähigkeit der resonanten unelastischen Röntgenstreuung als Methode zur spinselektiven Messung unbesetzter Zustandsdichten zu bestätigen, bieten sich Experimente an verwandten Systemen an. Das metallische Gadolinium sei hier als bevorzugter Kandidat genannt, da dafür experimentelle und theoretische Ergebnisse für den zirkularen Dichroismus vorliegen, die denen für EuO stark ähneln. Des weiteren zeigen für Gd vorliegende theoretische Zustandsdichten [Borgiel 1986] eine zu EuO ähnliche Struktur. Schließlich weist Gd eine Curie-Temperatur von 289 K auf, sodaß sich im Gegensatz zu EuO, Messungen an einem magnetisch geordneten System mit deutlich geringerem experimentellen Aufwand durchführen ließen. Aus diesem Grund stellt sich die Verbindung EuS mit einer Curie-Temperatur von 16,5 K als nicht so geeigneter Kandidat dar.

Weiterhin drängt sich eine detailliertere Untersuchung der temperaturabhängigen Shift der 5d Zustandsdichte auf, da für den Temperaturbereich $0 < T < T_C$ eine Reduzierung der spinabhängigen Kantendifferenz bei abnehmender Temperatur zu erwarten ist, wie im Kapitel 4.4.2 beschrieben.
Allerdings sei einschränkend erwähnt, daß eine Meßreihe in Abhängigkeit von T einen starken Meßzeitaufwand mit sich bringt und sinnvollerweise nur an einer intensiven Röntgenquelle wie einem Synchrotron der 3.Generation durchführbar ist.

Schließlich wäre eine ergänzende Untersuchung des zirkularen Dichroismus von EuO anhand der $2p_{1/2}4d$ Röntgenemission bzw. der 2p3d Emission von Interesse, da hier starke Änderungen im dichroischen Signal zu erwarten sind, wenn man die Ergebnisse vom verwandten Gd [de Groot 1997b] zugrunde legt.

Anhang A

Anmerkungen zu den Multiplett-Rechnungen

Nomenklatur

Wie schon in der Fußnote auf Seite 39 erwähnt, werden quantenmechanische Konfigurationen anstelle der expliziten Angabe von Spin, Bahn- und Gesamtdrehimpuls oft mit der Konvention

$$^{2S+1}L_j$$

dargestellt, mit S als Spin, L als Bahn- und j als Gesamtdrehimpuls, welcher jedoch oft nicht mit angegeben wird. Der Bahndrehimpuls L wird der Quantenzahl entsprechend mit $S, P, D, \ldots$ $(L = 0, 1, 2, \ldots)$ bezeichnet.

Wichtiger Punkt bei den atomaren Multiplett-Rechnungen ist, daß Matrixelemente des Übergangs von der *Gesamtkonfiguration* im intermediären Zwischenzustand $|n\rangle$ zur Gesamtkonfiguration des Endzustandes $|f\rangle$ des Systems berechnet werden. Dabei wird der Grundzustand betrachtet, der sich aus den Hundschen Regeln ergibt: Spin maximal, Bahndrehimpuls maximal.

Für die am EuO untersuchten Absorptions- und Emissionsprozesse liegen folgende Konfigurationen vor:

Absorption

Gesamtkonfiguration:	$\mathbf{2p^5_{3/2}4f^7}$		$\longrightarrow$	$\mathbf{^7P, ^9P}$
beteiligt :	$2p^5_{3/2}$	$4f^7$		
L :	1	0^*	$\rightarrow$	$L = 1$
S :	$\pm 1/2^{**}$	$7/2$	$\rightarrow$	$S = 3{,}4$
J :	$3/2$	$7/2$	$\rightarrow$	$J = 2{,}3{,}4{,}5$

* Die 4f Schale ist halbgefüllt, d.h. $L = 0, \quad J = S$.
** Loch mit Spin $+1/2$ bzw. $-1/2$.

Emission

Gesamtkonfiguration:	$\mathbf{4d^9_{3/2}4f^7}$		$\longrightarrow$	$\mathbf{^7D,^9D}$
beteiligt :	$4d^9_{3/2}$	$4f^7$		
L :	2	0	$\rightarrow$	$L = 2$
S :	$\pm 1/2$	$7/2$	$\rightarrow$	$S = 3{,}4$
J :	$3/2$	$7/2$	$\rightarrow$	$J = 2{,}3{,}4{,}5$

Gesamtkonfiguration:	$\mathbf{4d^9_{5/2}4f^7}$		$\longrightarrow$	$\mathbf{^7D,^9D}$
beteiligt :	$4d^9_{5/2}$	$4f^7$		
L :	2	0	$\rightarrow$	$L = 2$
S :	$\pm 1/2$	$7/2$	$\rightarrow$	$S = 3{,}4$
J :	$5/2$	$7/2$	$\rightarrow$	$J = 1{,}2{,}3{,}4{,}5{,}6$

Für den Übergang von der Anfangs- zur Endkonfiguration gilt die Dipolauswahlregel $\Delta J = +1, 0, -1$.

Wigner 3-j Symbole

Ein Spezialfall der Wigner 3-j Symbole ist gegeben durch

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^J \left[\frac{(2J-2j_1)!\,(2J-2j_2)!\,(2J-2j_3)!}{(2J+1)!} \right]^{1/2} \times \frac{J!}{(J-j_1)!\,(J-j_2)!\,(J-j_3)!} \tag{A.1}$$

mit der Bedingung $2J = j_1 + j_2 + j_3 \overset{!}{=}$ gerade, ansonsten wird (A.1) zu Null. Die Definition der allgemeinen Wigner 3-j Symbole $\left(\begin{smallmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{smallmatrix}\right)$ ist bei [Cowan 1981] zu finden.

Literaturverzeichnis

[Ahlers 1998] D. Ahlers, K. Attenkofer, G. Schütz, *XMCD Measurements of EuO*, unveröffentlicht, zur Verfügung gestelltes Dokument von W. Rößl, Universität Würzburg (1998).

[Bärnighausen 1966] H. Bärnighausen, J. Prakt. Chem. **34** (4), 1 (1966).

[Baumgarten 1990] L. Baumgarten, C. M. Schneider, H. Petersen, F. Schäfers, and J. Kirschner, Phys. Rev. Lett. **65** (4), 492 (1990).

[Blume 1985] M. Blume, J. Appl. Phys. **57** (1), 3615 (1985).

[Borgiel 1986] W. Borgiel, G. Borstel, and W. Nolting, Solid State Commun. **60** (4), 313 (1986).

[Brefeld 1998] W. Brefeld, *Formulas for accelerator physics and synchrotron radiation*, http://www-hasylab.desy.de/facility/formulas/ (1998).

[Butorin 1996] S. M. Butorin, D. C. Mancini, J.-H. Guo, N. Wassdahl, J. Nordgren, M. Nakazawa, S. Tanaka, T. Uozumi, A. Kotani, Y. Ma, K. E. Myano, B. A. Karlin, and D. K. Shuh, Phys. Rev. Lett. **77** (3), 574 (1996).

[Capiomont 1972] Y. Capiomont, Nguyen-Van-Dang, O. Massenet, B. K. Chakraverty, Solid State Commun. **10**, 679 (1972).

[Cho 1970] S. J. Cho, Phys. Rev. B **1** (13), 4589 (1970).

[Cowan 1981] R. D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, chap. 6, chap. 16, University of California Press, Berkeley (1981).

[de Groot 1990a] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **41** (2), 928 (1990).

[de Groot 1990b] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **42** (9), 5459 (1990).

[de Groot 1997a] F. M. F. de Groot, in *X-ray and Inner Shell Processes*, edited by R. L. Johnson, H. Schmidt-Böcking, and B. F. Sonntag, AIP Conf. Proc. No. 389, p. 497ff., AIP, New York (1997).

[de Groot 1997b] F. M. F. de Groot, M. Nakazawa, A. Kotani, M. H. Krisch, and F. Sette, Phys. Rev. B **56** (12), 7285 (1997).

[Duda 1994] L.-C. Duda, J. Stöhr, D. C. Mancini, A. Nilsson, N. Wassdahl, J. Nordgren, and M. G. Samant, Phys. Rev. B **50** (22), 16758 (1994).

[Eisenberger 1976] P. Eisenberger, P. M. Platzmann, and H. Winick, Phys. Rev. Lett. **36** (11), 623 (1976).

[Erskine 1975] J. L. Erskine and E. A. Stern, Phys. Rev. B **12** (11), 5016 (1975).

[Finkel'shtein 1974] L. D. Finkel'shtein, S. A. Nemnonov, N. N. Efremova, A. A. Samokhvalov, V. G. Bamburov, M. I. Simonova, N. N. Loshkareva, and N. N. Lobachevskaya, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz. **38**, 654 (1974); Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. **38**, Nr. 3, 195 (1974).

[Gabriel 1995] K. J. Gabriel, *Erzeugung und Analyse von zirkular polarisierter Synchrotronstrahlung mit Bragg-Phasenplatten*, Dissertation, Universität Dortmund (1995).

[Gmelin 1974] Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*, Bd. C 1, 8. Auflage, Springer Berlin/Heidelberg (1974).

[Gottfried 1966] K. Gottfried, *Quantum Mechanics*, vol. 1: Fundamentals, W. A. Benjamin, Inc. New York (1966).

[Goulon 1987] J. Goulon, P. Elleaume, and D. Raoux, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res A **254**, 192 (1987).

[Hague 1993] C. F. Hague, J.-M. Mariot, P. Strange, P. J. Durham, and B. L. Gyorffy, Phys. Rev. B **48** (11), 3560 (1993).

[Hasylab 1997] Hasylab, *Experimental Stations at HASYLAB* (1997).

[Kaprolat 1995] A. Kaprolat, K. J. Gabriel, W. Schülke, P. Fischer, and G. Schütz, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **361**, 358 (1995).

[Kawabe 1972] U. Kawabe, Y. Tarutani, and M. Kudo, Japan. J. Appl. Phys. **11**, 1215 (1972).

[Kim 1984] K. J. Kim, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **222**, 11 (1984).

[Kopitzki 1993] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart (1993).

[Krisch 1996] M. H. Krisch, F. Sette, U. Bergmann, C. Masciovecchio, R. Verbeni, J. Goulon, W. Caliebe, and C. C. Kao, Phys. Rev. B **54** (18), 12673 (1996).

[Lovesey 1996] S. W. Lovesey and S. P. Collins, *X-Ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials*, chap. 4, Oxford University Press, New York (1996).

[Matthias 1961] B. T. Matthias, R. M. Bozorth, and J. H. van Vleck, Phys. Rev. Lett. **7** (5), 160 (1961).

[Nereson 1962] N. G. Nereson, C. E. Olsen, and G. P. Arnold, Phys. Rev. **127** (6), 2101 (1962).

[Nolting 1980] W. Nolting, J. (Paris) Phys. Colloq. **41**, C5-267 (1980).

[Nolting 1987a] W. Nolting, G. Borstel, and W. Borgiel, Phys. Rev. B **35** (13), 7015 (1987).

[Nolting 1987b] W. Nolting, W. Borgiel, and G. Borstel, Phys. Rev. B **35** (13), 7025 (1987).

[Nolting 1995] W. Nolting, *Grundkurs: Theoretische Physik, Bd. 7: Viel-Teilchen-Theorie*, 3. Aufl., Zimmermann-Neufang, Ulmen (1995).

[Ogasawara 1994] H. Ogasawara, A. Kotani, and B. T. Thole, Phys. Rev. B **50**, 12332 (1994).

[Sakurai 1978] J. J. Sakurai, *Advanced Quantum Mechanics*, chap. 2, 7th printing 1978, Addison-Wesley (1967).

[Scherz 1999] U. Scherz, *Quantenmechanik*, Teubner Stuttgart/Leipzig (1999).

[Schoenes 1974] J. Schoenes and P. Wachter, Phys. Rev. B **9** (7), 3097 (1974).

[Schülke 1991] W. Schülke, in *Handbook on Synchrotron Radiation*, vol. 3, chap. 15, edited by G. Brown and D. E. Moncton, Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam (1991).

[Schülke 1995] W. Schülke, A. Kaprolat, T. Fischer, K. Höppner, and F. Wohlert, Rev. Sci. Instrum. **66** (3), 2446 (1995).

[Schülke 2000] W. Schülke, persönliche Mitteilung, Juni 2000.

[Schütz 1987] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik, Phys. Rev. Lett. **58** (7), 737 (1987).

[Schütz 1997] G. Schütz, P. Fischer, K. Attenkofer, and D. Ahlers, in *X-ray and Inner Shell Processes*, edited by R. L. Johnson, H. Schmidt-Böcking, and B. F. Sonntag, AIP Conf. Proc. No. 389, p. 521ff., AIP, Woodbury, New York (1997).

[Schwab 1968] G. M. Schwab, F. Bohla, Z. Naturforsch. **23a**, 1555 (1968).

[Schwinger 1949] J. Schwinger, Phys. Rev. **75** (12), 1912 (1949).

[Shewandrow 1973] N. D. Shewandrow, *Die Polarisation des Lichtes*, Akademie-Verlag Berlin (1973).

[Simionovici 1990] A. Simionovici, J. P. Briand, P. Indelicato, and P. Chevallier, Phys. Rev. A **41** (7), 3707 (1990).

[Strange 1989] P. Strange, H. Ebert, J. B. Staunton, and B. L. Gyorffy, J. Phys.: Condens. Matter **1** (18), 2959 (1989).

[Strange 1991] P. Strange, P. J. Durham, and B. L. Gyorffy, Phys. Rev. Lett. **67** (25), 3590 (1991).

[Suits 1967] J. C. Suits, J. Appl. Phys. **38** (3), 1498 (1967).

[Wachter 1968] P. Wachter, Phys. kondens. Materie **8**, 80 (1968).

[Wachter 1979] P. Wachter, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 1, chap. 19, edited by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1979).

[Wang 1997] X. Wang, F. M. F. de Groot, and S. P. Cramer, Phys. Rev. B **56** (8), 4553 (1997).

[Wittkop 1996] C. Wittkop, *Resonante Fluoreszenzstreuung an Europium Metall*, Diplomarbeit, Universität Dortmund (1996).

[Wittkop 2000] C. Wittkop, W. Schülke, and F. M. F. de Groot, Phys. Rev. B **61** (11), 7176 (2000).

[Wohlert 2000] F. Wohlert, *Ein hochauflösendes Spektrometer für die unelastische resonante Röntgenstreuung*, Dissertation, Universität Dortmund (2000), unveröffentlicht.

[Yu 1993] X. J. Yu, E. Batalla, and L. S. Wright, J. Mater. Res. **8** (3), 462 (1993).

[Zschornack 1989] G. Zschornack, *Atomdaten für die Röntgenspektralanalyse*, p. 204f, p. 287f, Springer Berlin (1989).

Abbildungsverzeichnis

Danksagung

Ich bedanke mich an dieser Stelle bei Herrn Prof. Dr. W. Schülke für die Bereitstellung des Arbeitsthemas und für die dauerhafte Unterstützung während der gesamten Promotionszeit.

Bei den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe E I b am Lehrstuhl experimentelle Physik I der Universität Dortmund möchte ich mich für die ständige Bereitschaft zur Diskussion und vor allem für die Unterstützung während der vielen Meßreisen am HASYLAB bedanken. Im einzelnen sind dies die Herren G. Döring, H. Enkisch, Dr. R. Heise, C. Sternemann und F. Wohlert. Ebenso sei Dr. K. J. Gabriel für die Bereitstellung des Simulationsprogramms zur Abschätzung des zirkularen Polarisationsgrads erwähnt.
Mein Dank gilt weiterhin Dr. Frank de Groot für seine Kooperationsbereitschaft und die bereitwillige Durchführung der Rechnungen zum zirkularen Dichroismus, Herrn P. Stauche, Abteilung Festkörperphysik der Ruhr-Universität Bochum für die kompetente Anfertigung der Probe und der Gruppe von Prof. Dr. J. Kötzler, Institut für angewandte Physik der Universität Hamburg, die die magnetischen Untersuchungen an den Probenstücken vorgenommen hat.

Diese Arbeit wurde durch das Graduiertenkolleg „Festkörperspektroskopie“ der DFG an der Universität Dortmund finanziell gefördert.

Schließlich bedanke ich mich bei meinen Eltern und meiner Lebenspartnerin Andrea Synowczik für ihre Geduld und Zuwendung vor allem während der letzten Phase der Erstellung dieser Dissertation.