Theorie der spinpolarisierten Core-Level Spektroskopie für Photo- und Auger-Elektronen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

Dem Fachbereich Physik der Universität Osnabrück
vorgelegt von
Thorsten Schlathölter

— Osnabrück, April 1999 —

Theorie der spinpolarisierten Core-Level Spektroskopie für Photo- und Auger-Elektronen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

Dem Fachbereich Physik der Universität Osnabrück
vorgelegt von

Thorsten Schlathölter

— Osnabrück, April 1999 —

Für Laura-Lynn

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

Untersuchungen im Rahmen der Photoelektronenspektroskopie zählen zu den Standardmethoden in der modernen Festkörperphysik. Sie werden verwendet, wenn es erforderlich ist, Informationen über die elektronische und geometrische Struktur von Oberflächen zu erlangen. Der Photoeffekt, der für derartige Studien von essentieller Bedeutung ist, wurde bereits Ende des 19. Jahrhunderts von H. Hertz entdeckt [1] und 1905 von Albert Einstein durch die Lichtquantenhypothese erklärt [2]. Einstein erhielt dafür 1921 den Nobelpreis. Allerdings standen erst Ende der fünfziger Jahre technische Entwicklungen, wie z.B. Ultrahochvakuum-Apparaturen, Detektoren, Oberflächenpräparationsverfahren, etc. zur Verfügung, um, einhergehend mit wissenschaftlichen Fortschritten im Bereich der Festkörperphysik, aussagekräftige Experimente zu ermöglichen. In den letzten Jahrzehnten ist die Photoemissionspektroskopie immer weiter verfeinert worden und stellt heutzutage eine unverzichtbare Untersuchungsmethode für die Analyse von komplexen Phänomenen in der Oberflächenphysik dar.
Die physikalische Grundlage des Photoemissionseffektes ist sehr einfach: Eine Probe wird im Vakuum einer (monochromatisierten) Lichtquelle ausgesetzt, deren Photonenenergie ausreicht, um Elektronen aus der Probe anzuregen. Die Photoelektronen tragen Informationen über den elektronischen Zustand mit sich, aus dem sie angeregt wurden und der in der Probe nach der Anregung vakant ist. Durch Messung der Eigenschaften des Elektrons lassen sich diese Informationen, zu denen z.B. die kinetische Energie oder die Spinpolarisation gehören, extrahieren. Eine zusätzliche Winkelauflösung gestattet im Experiment außerdem eine Untersuchung der geometrischen Struktur der Probe. Weiterentwicklungen in der experimentellen Meßtechnik und bei den verwendeten Strahlungsquellen erlauben es dabei, immer detailliertere Einblicke in die elektronische und geometrische Struktur von Oberflächen zu gewinnen.

Eine der wohl bedeutendsten technischen Entwicklungen im Bereich der Photoemission stellen Synchrotron-Strahlungsquellen dar. Derartige Lichtquellen beruhen auf der Bewegung hochenergetischer Elektronen auf Kreisbahnen. Synchrotronstrahlung zeigt ein kontinuierliches Spektrum von Infrarot bis hin zur harten Röntgenstrahlung und stellt damit eine entscheidende Verbesserung zu herkömmlichen Strahlungsquellen dar. Außerdem ist Synchrotronlicht innerhalb der Ebene der Elektronenbewegung linear polarisiert, während Licht das außerhalb dieser Ebene abgestrahlt wird einen gewissen Grad an zirkularer Polarisation enthält. Mit linear und zirkular polarisierter Strahlung läßt sich unter anderem eine neue Klasse von Effekten studieren, die als lineare und zirkulare magnetische Dichroismuseffekte bekannt sind. Der magnetische Dichroismus in der Winkelverteilung von Photoelektronen kann als hochenergetisches Äquivalent zum magnetooptischen Kerr-Effekt verstanden werden. Er basiert auf der speziellen elektronischen Struktur magnetischer Materialien und der Abhängigkeit des Photoelektronenstroms von bestimmten Drehimpulskomponenten der angeregten Elektronen. Mit Hilfe von Dichroismuseffekten lassen sich elektronische Eigenschaften von magnetischen Systemen in sehr bequemer Weise studieren. Außerdem bieten sie die Möglichkeit, kontrastreiche Aufnahmen von einzelnen magnetischen Domänen in Oberflächen herzustellen und dynamische Abläufe auf diesen zu untersuchen [3]. Dichroismuseffekte im energetischen Bereich der Röntgenstrahlung wurden erstmals 1986 von van der Laan et al. gemessen [4]. Seitdem sind sie in einer Vielzahl experimenteller und theoretischer Arbeiten studiert worden.

Die kontinuierlich fortschreitenden Entwicklungen im experimentellen Bereich zwingen die Theorie zu immer neuen und verbesserten Ansätzen zur Beschreibung der physikalischen Sachverhalte. Während einfache Verfahren zur Berechnung der elektronischen Struktur von Festkörpern schon seit Jahrzehnten zur Anwendung kommen, ermöglichen die Entwicklungen im Bereich der Computertechnologie heute auch die numerische Beschreibung komplexer Systeme und Zusammenhänge. Für die Photoemission ist dies am Beispiel der Weiterentwicklung des ursprünglich formulierten Dreistufenmodells [5] hin zum heute noch verwendeten Einstufenmodell [6, 7] zu erkennen. Die Möglichkeiten dieser Theorie sind gerade in den letzten Jahren z.B. durch die Berücksichtigung eines vollständigen Kristallpotentials, welches für die Beschreibung von Systemen mit offenen Kristallstrukturen von großer Bedeutung ist, immens gestiegen. Für die Valenzbandphotoemission ist die Berücksichtigung von raumfüllenden Kristallpotentialen von Graß und Braun verwirklicht worden [8]. Die relativistische Verallgemeinerung dieser Full-Potential-Photoemissionstheorie von Fluchtmann und Braun [9] bildet heute die wohl am weitesten fortgeschrittene Methode um die Intensitätsverteilung von Elektronen zu beschreiben, die aus dem besetzten Bereich nahe der Fermikante emittiert werden.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Theorie auf den Bereich stark gebundener Elek-

tronen zu erweitern, um damit das gesamte energetische Spektrum einer quantitativen Analyse zugänglich zu machen. Stark gebundene Elektronen können durch ihre Eigenschaft, diskrete energetische Zustände zu besetzen, identifiziert werden. Aufgrund ihrer energetischen Lage und ihrer speziellen Eigenschaften werden sie auch als Core-Elektronen bezeichnet. Die energetische Lage von Core-Zuständen stellt gewissermaßen einen elementspezifischen Fingerabdruck dar und kann somit experimentell zur chemischen Analyse von Stoffen in unterschiedlichen Aggregatzuständen genutzt werden. Da auch in der Core-Level-Photoemission experimentell eine große Vielfalt unterschiedlicher physikalischer Effekte zu beobachten ist, ist es von großem Interesse, auch in diesem Bereich eine Theorie zur Verfügung zu haben, die qualitative und quantitative Vorhersagen ermöglicht.
Eng mit der Anregung von Elektronen aus Core-Zuständen verbunden ist der Auger-Prozeß, der die Abregung eines Core-Loches durch den Einfang eines Kristallelektrons beschreibt. Die Energie, die bei diesem Prozeß frei wird, wird an ein zweites Elektron übertragen, welches den Festkörper unter bestimmten Umständen verlassen kann. Da der Auger-Prozeß häufig in Konkurrenz zu direkten Anregungsprozessen steht, ist es wünschenswert ihn in die theoretische Beschreibung der Core-Level Spektroskopie mit einzubeziehen. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist deshalb die Entwicklung einer ab initio Theorie des Auger-Prozesses.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert: Im Kapitel zwei erfolgt eine kurze Beschreibung des Einstufenmodells der Photoemission. Dabei wird, ausgehend von Fermi's Goldener Regel, die von Pendry et al. hergeleitete Formel für die Berechnung der Intensität des Photostroms abgeleitet. Außerdem befaßt sich dieses Kapitel mit den Eigenschaften raumfüllender Kristallpotentiale.
Das darauffolgende dritte Kapitel hat die Entwicklung einer expliziten Formel für die Berechnung des Photostroms zum Inhalt. Diese setzt sich aus drei Anteilen zusammen, die gegeben sind durch den Anregungs-Operator, den Anfangszustand und den Endzustand. Der Operator, der auch als Dipoloperator bezeichnet wird, wird in diesem Kapitel in seiner vollrelativistischen Form definiert. Weiterhin wird ein Formalismus zur Bestimmung der Core-Zustands-Eigenfunktionen entwickelt und die Effekte der Vielfachstreuung im Kristall werden erörtert. Das Kapitel schließt mit einer kompakten Formulierung der Photoemissionsintensität auf der Basis von Radial- und Winkelmatrixelementen.
Das vierte Kapitel erörtert die Möglichkeit, mit Hilfe des Vielfachstreuformalismus strukturelle Eigenschaften von Oberflächen zu simulieren. Dazu werden Röntgen-Elektronen-Beugungsspektren an einer Ni(001)-Oberfläche mit den berechneten Resultaten verglichen.
Das fünfte Kapitel behandelt das ganze Spektrum dichroischer Effekte am Beispiel von Eisen 2p- und 3p-Photoemissionsspektren. Die Grundlage des magnetischen Dichroismus wird diskutiert und die unterschiedlichen, von der Lichtpolarisation abhängenden Effekte werden beschrieben.

Abschließend findet der entwickelte Formalismus im sechsten Kapitel seine Anwendung auf die komplexen, ferromagnetischen Heusler-Legierungen. Strukturelle Besonderheiten in experimentellen Spektren werden analysiert und der Einfluß der Magnetisierungsachse auf die berechneten Photoemissionsspektren wird dargelegt.
Das siebte Kapitel dient der Entwicklung einer ab initio Theorie zur Berechnung von Auger-Elektronenspektren. Die im dritten Kapitel bereitgestellten Formalismen zur Bestimmung der Core- und Vakuum-Zustände werden zusammen mit einer Beschreibung des Valenzbandes und des Anregungsprozesses zu einer Formel für die Intensität des Augerstroms kombiniert.
Erste Berechnungen von Auger-Elektronen-Spektren für die einfachen Systeme Pd, Ag und Cd bilden im achten Kapitel den Abschluß der Auger-Theorie.
Eine Zusammenfassung und einen Ausblick auf zukünftige Möglichkeiten bietet das abschließende neunte Kapitel.

Kapitel 2

Das Einstufenmodell der Photoemission

Das in dieser Arbeit verwendete Modell zur Beschreibung des Photoemissionsprozesses wird als Einstufenmodell der Photoemission bezeichnet [6]. Es stellt eine Weiterentwicklung des in den sechziger Jahren verwendeten Drei-Stufen-Modells dar [5]. Im Einstufenmodell wird der Photoemissionsprozeß als ein einstufiger, dynamischer Prozeß verstanden, in dem das angeregte Elektron als ein zeitinvertierter, spinpolarisierter LEED (Low Energy Electron Diffraction) Zustand beschrieben wird. Dazu ist es notwendig, die Streuung des Elektrons innerhalb des Kristalls vollständig zu erfassen. Für den Anfangszustand ist, abhängig vom Energiebereich, eine Valenzbandwellenfunktion oder eine Core-Wellenfunktion denkbar. Während für den ersteren Fall der komplette Vielfachstreuformalismus zur Bestimmung der Wellenfunktion herangezogen werden muß, dienen im letzteren Fall die Eigenzustände des Hamiltonoperators für gebundene Zustände als Wellenfunktionen. An dieser Stelle besteht der wesentliche Unterschied zu den Arbeiten von Graß [8] und Fluchtmann [9]. Während in diesen Arbeiten die Valenzbandphotoemission auf der Grundlage des Einstufenmodells beschrieben wird, soll hier im folgenden ein Formalismus für die Core-Level Photoemission entwickelt werden. In diesem Kapitel wird die ursprünglich von Pendry et al. hergeleitete Formel für den Photostrom vorgestellt. Eine spezielle Formulierung für die Core-Level Photoemission folgt dann im nächsten Kapitel.

2.1 Allgemeine Theorie der Photoemission

Ausgangspunkt für die Berechnung des Photoelektronenstroms ist die zeitabhängige Störungstheorie erster Ordnung. Aus ihr läßt sich, unter der Annahme einer kleinen Störung, Fermi's Goldene Regel zur Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeitintervall zwischen zwei N-Elektronenzuständen ableiten:

$$\omega = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_F | \Delta | \Psi_I \rangle|^2 \delta(E_F - E_I - \hbar\omega) \; . \tag{2.1}$$

Der störungstheoretische Ansatz erster Ordnung ist nur solange gerechtfertigt, wie die Störung, die durch den Wechselwirkungsoperator Δ hervorgerufen wird, klein ist. Die Störung beim Photoemissionsprozeß wird hervorgerufen durch ein einfallendes Lichtfeld mit der Energie $\hbar\omega$, welches mit dem N-Elektronensystem des Kristalls wechselwirkt. Der Wechselwirkungsoperator wird hier in der Dipolnäherung verwendet [10–12]. Er wird deshalb auch als Dipoloperator bezeichnet. Im Zusammenhang mit Gl. 2.1 führt er zu den bekannten Dipolauswahlregeln [13]. Es folgt:

$$\Delta \approx \frac{e}{2mc} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p}. \tag{2.2}$$

Dabei bezeichnet $\mathbf{A}_0$ die räumlich konstante Amplitude des Vektorpotentials des elektromagnetischen Wellenfeldes, und $\mathbf{p}$ ist der Impulsoperator. In Gl. 2.1 bezeichnen weiterhin Ψ_I und Ψ_F den N-Elektronen Anfangs- bzw. Endzustand.

Im Rahmen der Vielteilchentheorie haben Borstel und Nolting [10, 14] gezeigt, daß folgender Zusammenhang zwischen der Übergangswahrscheinlichkeit ω und der Ein-Elektronen-Spektraldichte des Anfangszustandes $A_{ii'}(E_I)$ besteht:

$$I(\hbar\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_{f,i,i'} \langle \phi_f | \Delta | \phi_i \rangle A_{ii'}(E_I) \langle \phi_{i'} | \Delta | \phi_f \rangle. \tag{2.3}$$

Als notwendige Annahme zur Herleitung von Gl. 2.3 wird die sogenannte *sudden approximation* benötigt, die besagt, daß aufgrund des schnellen Anregungsprozesses eine Wechselwirkung zwischen dem emittierten Elektron und dem verbleibenden (N-1)-Elektronensystem vernachlässigt werden kann.

Die Ein-Elektronen-Spektraldichte des Anfangszustandes $A_{ii'}(E_I)$ läßt sich aus der Ein-Elektronen-Greensfunktion des wechselwirkenden Vielteilchensystems bestimmen:

$$A_{ii'}(E_I) = -\frac{1}{\pi} Im(G_{ii'}(E_I)). \tag{2.4}$$

Wird die Operatordarstellung von $G_{ii'}$

$$G(E_I) = \sum_{i,i'} |\phi_i\rangle G_{ii'}(E_I) \langle \phi_{i'}| \tag{2.5}$$

verwendet, so folgt:

$$I(\hbar\omega) = \frac{1}{\hbar\pi} Im \sum_f \langle \phi_f | \Delta G(E_I) \Delta^* | \phi_f \rangle. \tag{2.6}$$

Die Greensche Funktion aus Gl.2.5 ist schließlich allgemein über die Dyson-Gleichung definiert :

$$G(E_I) = G^0(E_I) + G^0(E_I)\Sigma(E_I)G(E_I). \tag{2.7}$$

Dabei beschreibt $G^0(E_I)$ die Ein-Elektronen-Greensfunktion des nicht wechselwirkenden Elektronensystems. Die gesamte Vielteilchenwechselwirkung wird durch die komplexe Selbstenergie $\Sigma(E_I)$ beschrieben. In der vorliegenden Implementation werden *keine Vielteilchenwechselwirkungen* berücksichtigt, d.h. es wird $Re(\Sigma(E_I)) = 0$ gewählt. Lediglich $Im(\Sigma(E_I))$ wird als empirischer Parameter verwendet, um Lebensdauereffekte zu simulieren.

Zur Bestimmung des Photostroms nach Gl. 2.3 muß nun noch der Endzustand beschrieben werden. Im Experiment wird das Photoelektron energieaufgelöst und u.U. auch winkelaufgelöst gemessen. Damit hängt der Endzustand sowohl von der Energie als auch von der Komponente des Wellenvektors parallel zur Oberfläche ($\mathbf{k}_{||}$) ab. In der vorliegenden Implementation wird der Endzustand durch einen zeitinvertierten (spinpolarisierten) LEED (SPLEED) Zustand beschrieben, der mit Hilfe der Greenschen Funktion $G_2^{\pm}$ des hochenergetischen Wellenfeldes bestimmt werden kann. $G_2^{\pm}$ wird aus KKR-Vielfachstreutechniken gewonnen [6, 7, 15] und kann als Einteilchenpropagator verstanden werden, der über alle möglichen Streuwege summiert:

$$|\phi_f\rangle = G_2^- |\mathbf{k}_{||}, \epsilon_f\rangle, \qquad \langle \phi_f| = \langle \mathbf{k}_{||}, \epsilon_f | G_2^+. \tag{2.8}$$

Die Intensität des Photostroms läßt sich dann folgendermaßen ausdrücken:

$$I(\mathbf{k}_{||}, \epsilon_f) = -\frac{1}{\hbar\pi} Im\langle \mathbf{k}_{||}, \epsilon_f | G_2^+ \Delta G(E_I) \Delta^* G_2^- | \mathbf{k}_{||}, \epsilon_f \rangle. \tag{2.9}$$

Werden nun noch Temperatureffekte vernachlässigt, so läßt sich Gl. 2.3 mit der Greenschen-Funktion G_1^+ des Lochzustandes in der von Pendry et al. ursprünglich hergeleiteten Form schreiben [6, 7, 16]:

$$I(\mathbf{k}_{||}, \epsilon_f) = -\frac{1}{\hbar\pi} Im\langle \mathbf{k}_{||}, \epsilon_f | G_2^+ \Delta G_1^+ \Delta^* G_2^- | \mathbf{k}_{||}, \epsilon_f \rangle. \tag{2.10}$$

Zur praktischen Auswertung wird noch in die Ortsdarstellung transformiert:

$$I(\varepsilon_f, \mathbf{k}_{||}) \; = \; -\frac{1}{\pi} Im \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \;\; \Psi_f^{*t}(\mathbf{r}) \Delta(\mathbf{r}) \; G_1(E, \mathbf{r}, \mathbf{r}') \; \Delta^\dagger(\mathbf{r}') \Psi_f^t(\mathbf{r}'), \tag{2.11}$$

wobei $\psi_f(\mathbf{r})$ das zeitinvertierte und vielfachstreukorrigierte Wellenfeld des Endzustandes angibt:

$$\psi_f^{*t}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{k}_{||}, \epsilon_f | G_2^+ | \mathbf{r} \rangle, \tag{2.12}$$

und $G_1^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ die Greensche-Funktion des Lochzustandes in der Ortsdarstellung beschreibt:

$$G_1^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \mathbf{r} | G_1^+ | \mathbf{r}' \rangle. \tag{2.13}$$

Die Auswertung der Gl. 2.11 kann sowohl für Anfangszustände im Valenzband [8, 9] als auch für Wellenfunktionen im Core-Bereich durchgeführt werden. Lediglich die Greensfunktion des Anfangszustandes muß dabei entsprechend angepaßt werden. Unterschiedliche Verfahren zur Berechnung von G_1^+ sind nötig, da im Valenzband ein kontinuierliches Spektrum von Zuständen existiert, während im Core-Bereich die diskreten Eigenzustände des Hamiltonoperators bestimmt werden müssen.

Um Gl. 2.11 numerisch auszuwerten, sind lediglich die Kristallstruktur sowie die den Festkörper beschreibenden Potentiale nötig. Sie lassen sich durch selbstkonsistente Berechnungen im Rahmen der *Dichtefunktionaltheorie* (DFT) bestimmen

[17–19]. Im einfachsten Fall werden sie als sphärisch symmetrisch angenommen. Diese Näherung ist für elementare Festkörper, wie sie beispielsweise dicht gepackte einfache Metalle darstellen, hinreichend. Neuere *Full Potential* Implementationen hingegen liefern raumfüllende Kristallpotentiale [20]. Ein derartiges Potential wird häufig nach Kugelflächenfunktionen entwickelt:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} V_l^m(r)\, Y_l^m(\hat{r}). \tag{2.14}$$

Bei sphärischen (muffin-tin) Potentialen ist dann lediglich die Nullkomponente (l=0, m=0) von Null verschieden. Im Rahmen des in dieser Arbeit implementierten Core-Level Photoemissionsprogrammes lassen sich beliebige Kristallpotentiale verwenden.
Daß asphärische Komponenten im Kristallpotential die Intensitätsverteilungen in Valenzband-Photoemissionsspektren sichtbar beeinflussen können, ist von Graß und Fluchtmann gezeigt worden [8, 9]. Im Gegensatz zur Valenzbandphotoemission übt ein raumfüllendes Kristallpotential bei der Core-Level Photoemission lediglich Einfluß auf den Endzustand aus und führt außerdem zu zusätzlichen Übergangsmatrixelementen. Die Greensche-Funktion des Anfangszustandes bleibt unberührt, da die core-level Wellenfunktionen aufgrund ihrer energetischen Lage nur sphärisch symmetrische Potentialanteile zu spüren bekommen. Prinzipiell können asphärische Anteile im Kristallpotential durchaus zu Modifikationen in den berechneten Intensitätsprofilen führen. Für die in dieser Arbeit relevanten Endzustandsenergien dürfen derartige Effekte jedoch als klein angesehen werden. Aus rechenzeittechnischen Gründen wurden deshalb nur sphärisch symmetrische Potentiale verwendet.

Kapitel 3

Allgemeine Photoemissionstheorie für Core-Zustände

Als Core-Level-Photoemission wird die Anregung von Photoelektronen aus stark gebundenen Zuständen bezeichnet. Solche Zustände können durch diskrete Eigenwerte des Hamiltonoperators identifiziert werden. Core-Zustände erstrecken sich über einen Energiebereich von einigen tausend Elektronenvolt. Ihre Anzahl und energetische Lage sind charakteristisch für ein gegebenes Element. Aus diesem Grund kann die Core-Level-Spektroskopie als elementspezifisches Analyseverfahren eingesetzt werden. Zusammen mit dem Effekt der chemischen Verschiebung gestattet es die Core-Level Spektroskopie, komplexe Systeme in ihrer Zusammensetzung genauestens zu studieren.
Die Entdeckung des magnetischen Dichroismus Ende der achziger Jahre [4, 21] eröffnete einen weiteren hochinteressanten Bereich in modernen Photoemissionsuntersuchungen. Durch diesen Effekt lassen sich Untersuchungen an ferromagnetischen Materialien durchführen, die bis hin zur Visualisierung einzelner magnetischer Domänen in magnetischen Oberflächen führen [3, 22, 23]. Die Beschreibung von Dichroismuseffekten erfordert eine vollrelativistische Photoemissionstheorie, da sie auf dem Zusammenspiel von Austauschaufspaltung und Spin-Bahn-Wechselwirkung beruhen.
In diesem Kapitel wird ein vollrelativistischer Formalismus für die Berechnung von Core-Level Photoemissionsspektren entwickelt, in dem auch raumfüllende Kristallpotentiale berücksichtigt werden können.

3.1 Der vollrelativistische Dipoloperator

Zur Bestimmung des Photostroms ist es notwendig, eine Annahme über die Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes mit dem Wellenfeld der Elektronen zu treffen. In der vorliegenden Implementation geschieht dies im Rahmen der Dipolnäherung [10]. In der relativistischen Notation mit Magnetfeld läßt sich der Dipoloperator als Matrix folgendermaßen darstellen [9]:

$$\begin{aligned}\Delta(\mathbf{r}) &= \begin{pmatrix} \mathbf{A}_0\nabla V(\mathbf{r})\mathbb{1} + \mathbf{A}_0\hat{\beta}\nabla\sigma\mathbf{B}(\mathbf{r}) - \frac{w}{c}\hat{\beta}\sigma(\mathbf{A}_0\times\mathbf{B}(\mathbf{r})) & \frac{i\omega}{c}\hat{\alpha}\mathbf{A}_0 V(\mathbf{r}) \\ \frac{i\omega}{c}\hat{\alpha}\mathbf{A}_0 V(\mathbf{r}) & \mathbf{A}_0\nabla V(\mathbf{r})\mathbb{1} + \mathbf{A}_0\hat{\beta}\nabla\sigma\mathbf{B}(\mathbf{r}) - \frac{w}{c}\hat{\beta}\sigma(\mathbf{A}_0\times\mathbf{B}(\mathbf{r})) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \Delta_{A_1}+\Delta_{B_1}+\Delta_{B_2} & \Delta_{A_2} \\ \Delta_{A_2} & \Delta_{A_1}+\Delta_{B_1}+\Delta_{B_2} \end{pmatrix}, \end{aligned} \tag{3.1}$$

$\hat{\alpha}$ und $\hat{\beta}$ sind 4×4 Matrizen, die sich schreiben lassen als [24]:

$$\alpha = \begin{pmatrix} o & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix} \qquad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix}, \tag{3.2}$$

mit I gleich der Einheitsmatrix und σ gleich den Pauli-Spin-Matrizen. Die Größen V($\mathbf{r}$) und $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ beschreiben das effektive Potential bzw. das effektive Magnetfeld, welche sich aus den selbstkonsistent berechneten Potentialen bestimmen lassen. Wird für die Bestimmung der Potentiale ein spinauflösendes Verfahren verwendet, so folgen zwei Potentiale. Eins für die Spin-Up- ($V^{\uparrow}$) und eins für die Spin-Down-Komponente ($V^{\downarrow}$). Die effektiven Felder lassen sich aus diesen Potentialen folgendermaßen berechnen [25]:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}(V^{\uparrow}(\mathbf{r}) + V^{\downarrow}(\mathbf{r})) \tag{3.3}$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}(V^{\uparrow}(\mathbf{r}) - V^{\downarrow}(\mathbf{r}))\cdot\mathbf{b}_e, \quad |\mathbf{b}_e| = 1, \tag{3.4}$$

wobei die Richtung des Magnetfeldes durch $\mathbf{b}_e$, entsprechend der experimentellen Vorgaben gewählt werden kann.

Formal läßt sich der Dipoloperator in vier Anteile Δ_{A_1},Δ_{A_2},Δ_{B_1} und Δ_{B_2} zerlegen. Die mit A gekennzeichneten Anteile sind vom Magnetfeld unabhängig und entsprechen dem von Grass u.a. [26] beschriebenen Ausdruck für den nicht magnetischen Fall. Entsprechend sind die mit B gekennzeichneten Anteile abhängig vom Magnetfeld.
Der Dipoloperator wird nach Kugelflächenfunktionen entwickelt, wobei die einzel-

nen Beiträge folgendes Aussehen erhalten:

$$\Delta_{A_1} = \mathbb{1} \sum_{b=1}^{2} \sum_{l,m} \Delta^b_{Alm}(r)\, W^b_{lm} \tag{3.5}$$

$$\Delta_{A_2} = \frac{i\omega}{c} \sum_{l,m} \hat{\alpha}\, \mathbf{A}_0 V_{l,m}(r)\, Y_l^m(\hat{r}) \Delta^b_{Alm}(r)\, W^b_{lm} \tag{3.6}$$

$$\Delta_{B_1} = \sum_{b=1}^{2} \sum_{l,m} \Delta^b_{Blm}(r)\, (\sigma \mathbf{b})\, W^b_{lm} \tag{3.7}$$

$$\Delta_{B_2} = \sum_{l,m} \frac{\omega}{c}\, \sigma\, B_l^m(r)\, (\mathbf{A}_0 \times \mathbf{b})\, Y_l^m . \tag{3.8}$$

Dabei sind die radialen Anteile Δ^b_{Alm} und Δ^b_{Blm} gegeben durch:

$$\Delta^1_{Alm} = \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{(l+1)}{r} \right) \frac{V^{up}_{lm}(r) + V^{down}_{lm}(r)}{2} \tag{3.9}$$

$$\Delta^2_{Alm} = \left(\frac{\partial}{\partial r} - \frac{(l+1)}{r} \right) \frac{V^{up}_{lm}(r) + V^{down}_{lm}(r)}{2} \tag{3.10}$$

$$\Delta^1_{Blm} = \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{(l+1)}{r} \right) \frac{V^{up}_{lm}(r) - V^{down}_{lm}(r)}{2} \tag{3.11}$$

$$\Delta^2_{Blm} = \left(\frac{\partial}{\partial r} - \frac{(l+1)}{r} \right) \frac{V^{up}_{lm}(r) - V^{down}_{lm}(r)}{2} . \tag{3.12}$$

Und die Winkelanteile lassen sich darstellen als:

$$W^b_{l_1 m_1}(\mathbf{r}) = A(\frac{4\pi}{3}) \sum_{m'=-1}^{1} Y_1^{m'*}(\hat{a}) \tilde{X}^{m'}_{blm} Y_{l-1}^{m+m'*}(\hat{r}) \, . \tag{3.13}$$

mit den Faktoren $\tilde{X}^{m'}_{1lm}$:

$$\begin{aligned}
\tilde{X}^{m'}_{1lm} &= (-1)^{m'}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}\frac{2l-m(m+m'(l+1))}{2(l+m'm)}}, \\
\tilde{X}^{m'}_{2lm} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sqrt{\frac{(l+1+m)(l-+1-m)}{(2l+1)(2l+3)}\frac{2(l+1)+m'(m-ml)}{2((l+1)+m'm)}}.
\end{aligned} \tag{3.14}$$

3.2 Die Greens-Matrix des Anfangszustandes

Der Anfangszustand aus Gl. 2.11 beschreibt einen energetisch tief liegenden Core-Zustand. Zur Berechnung eines solchen Zustandes können asphärische Komponenten des Kristallpotentials vernachlässigt werden, da diese erst bei niedrigeren Bindungsenergien eine Rolle spielen. Die Core-Zustände können also in einem atomaren Bild behandelt werden.

Die vollrelativistische Behandlung von Core-Zuständen setzt die Lösung der spinpolarisierten Dirac-Gleichung voraus. Diese ist gegeben durch:

$$(c\hat{\alpha}\mathbf{p} + \beta c^2 + V(\mathbf{r}) + \beta\hat{\sigma}\mathbf{B}(\mathbf{r}))\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}). \tag{3.15}$$

Die Lösung dieser Gleichung ist problematisch, da die Wellenfunktionen in ihrer relativistischen Form keinen reinen Spin-Winkel-Charakter mehr besitzen. Vielmehr koppeln durch den Einfluß eines spinabhängigen Potentials alle Zustände mit gleicher relativistischer Projektionsquantenzahl μ. Glücklicherweise läßt sich jedoch zeigen, daß alle diese Kopplungen, bis auf die für gleiche Bahndrehimpulsquantenzahl l, vernachlässigt werden können [27, 28]. Deshalb können die unendlich vielen gekoppelten Differentialgleichungen reduziert werden auf ein System, in dem lediglich zwei Wellenfunktionen miteinander gekoppelt sind. Da diese Wellenfunktionen aus einem Dirac-Spinor mit jeweils großer und kleiner Komponente bestehen, ist insgesamt ein System aus vier gekoppelten Differentialgleichungen zu lösen.
Die beschriebene Kopplung läßt sich, bezogen auf den Gesamtdrehimpuls j, darstellen als eine Kopplung der Zustände mit $j = l \pm \frac{1}{2}$. Deshalb wird sie im folgenden als jj-Kopplung bezeichnet.

In Kugelkoordinaten läßt sich die allgemeine Lösung der Dirac-Gleichung angeben als ein Viererspinor[1] :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} f_\kappa^\mu(r)\chi_\kappa^\mu(\hat{r}) \\ ig_\kappa^\mu(r)\chi_{-\kappa}^\mu(\hat{r}) \end{pmatrix}, \tag{3.16}$$

wobei in dieser Notation bereits die Radial- und Winkelanteile separiert wurden. $f(r)$ und $g(r)$ beschreiben die radialen Wellenfunktionen und werden als große bzw. kleine Komponente der Lösung bezeichnet. Für $c \to \infty$ geht $f(r)$ in die Lösung des nichtrelativistischen Grenzfalles über, während $g(r)$ gegen Null strebt. Die $\chi_\kappa^\mu(\hat{r})$ werden als Spin-Winkelfunktionen bezeichnet und ergeben sich als Produkt einer Kugelflächenfunktion mit einem Paulispinor [29]:

$$\chi_\kappa^\mu(\hat{r}) = \sum_{\sigma=\pm\frac{1}{2}} c_{\kappa\mu\sigma} Y_l^{\mu-\sigma}(\hat{r})\chi^\sigma. \tag{3.17}$$

Die $Y_l^{\mu-\sigma}$ sind Kugelflächenfunktionen, die $c_{\kappa\mu\sigma}$ beschreiben Clebsch-Gordon Koeffizienten und die χ^σ bezeichnen die Paulispinoren

$$\chi^{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad \chi^{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{3.18}$$

Unter Vernachlässigung aller Kopplungen bis auf die für (κ, μ) und $(-\kappa - 1, \mu)$,

[1] Die Bedeutung der relativistischen Indizes sowie die Definition der Clebsch-Gordon-Koeffizienten können dem Anhang entnommen werden.

läßt sich die Dirac-Gleichung in folgende Form bringen [30]:

$$\left[\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r}\right] g_\kappa^\mu(r) - \left[1 + \frac{E - V(r) + B(r)\sigma^\mu_{-\kappa,-\kappa}}{c^2}\right] c f_\kappa^\mu(r) = 0, \tag{3.19}$$

$$\left[\frac{d}{dr} - \frac{\kappa}{r}\right] c f_\kappa^\mu(r) - \left[E - V(r) - B(r)\sigma^\mu_{\kappa,\kappa}\right] g_\kappa^\mu(r) - \underbrace{B(r)\ \sigma^\mu_{\kappa,\bar\kappa}\ g_{\bar\kappa}^\mu(r)}_{jj-Kopplung} = 0, \tag{3.20}$$

$$\left[\frac{d}{dr} - \frac{\kappa+1}{r}\right] g_{\bar\kappa}^\mu(r) - \left[1 + \frac{E - V(r) + B(r)\sigma^\mu_{\kappa+1,\kappa+1}}{c^2}\right] c f_{\bar\kappa}^\mu(r) = 0, \tag{3.21}$$

$$\left[\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r}\right] c f_{\bar\kappa}^\mu(r) + \left[E - V(r) - B(r)\sigma^\mu_{\kappa,\kappa}\right] g_{\bar\kappa}^\mu(r) - \underbrace{B(r)\ \sigma^\mu_{\bar\kappa,\kappa}\ g_\kappa^\mu(r)}_{jj-Kopplung} = 0. \tag{3.22}$$

In den obigen Gleichungen wurde $-\kappa - 1$ durch $\bar\kappa$ ersetzt. Der Term, der für die Kopplung verantwortlich ist, wurde mit jj-Kopplung gekennzeichnet. Offensichtlich besteht dieser Kopplungsterm lediglich für Materialien mit einem effektiven Magnetfeld $B(r)$. Gegeben ist der Kopplungsterm in den Gl. 3.19-3.22 durch folgenden Ausdruck:

$$\langle \chi_\kappa^\mu | \sigma_z | \chi_{\kappa'}^{\mu'} \rangle = \sigma_{\kappa,\kappa'} \delta_{\mu,\mu'} = \begin{cases} -u_{\kappa\mu} & \text{für } \kappa' = \kappa, \\ -\sqrt{1 - u_{\kappa\mu}^2} & \text{für } \kappa' = \bar\kappa \end{cases}. \tag{3.23}$$

Wobei für den Faktor $u_{\kappa\mu}$ gilt:

$$u_{\kappa\mu} = \frac{\mu}{\kappa + 1/2}. \tag{3.24}$$

Da die Gl. 3.23 nur Zustände mit κ, $-\kappa - 1$ und μ koppelt, existiert keine Kopplung für Zustände mit $|\mu| = l + \frac{1}{2}$.

Das obige DGL-System ist für ein Magnetfeld in z-Richtung definiert. Für eine allgemeine Magnetfeldrichtung tauchen in Gl. 3.23 auch noch die Pauli Matrizen σ_x und σ_y auf. Dies hat zur Folge, daß weitere Kopplungen zwischen den Zuständen

μ und μ' auftreten, so daß das zu lösende DGL-System ein wesentlich komplexeres Aussehen bekommt. Die einfache Darstellung für den z-Fall liegt in der Definition der Kugelflächenfunktionen zur Beschreibung der Winkelabhängigkeit begründet. Da die Core-Wellenfunktionen in einem atomaren Bild berechnet werden, spielt die Richtung des Magnetfeldes aufgrund der sphärischen Symmetrie letzten Endes keine Rolle, so daß die Beschränkung auf den z-Fall an dieser Stelle durchaus gerechtfertigt ist. Auf der anderen Seite gehen in die Berechnung der Übergangsmatrixelemente des Photostroms auch die Wellenfunktionen des Endzustandes ein. Deren Berechnung berücksichtigt jedoch die Kristalloberfläche, die die sphärische Symmetrie für den Endzustand bricht. In diesem Fall ist die Richtung des Magnetfeldes nicht unbedeutend, sondern kann einen wesentlichen Einfluß auf die zu berechnenden Photoemissionsspektren haben. Für den Endzustand ist es u.U. also zwingend notwendig, zusätzliche Kopplungen zu berücksichtigen. Ist dies der Fall, so müssen aus Gründen der Konsistenz auch die Core-Wellenfunktionen für die entsprechende Magnetfeldrichtung berechnet werden. Um dennoch den Vorteil der geringeren Anzahl von Kopplungen im z-Fall ausnutzen zu können, wird in Kap. 3.2.1 eine Transformation vorgestellt, mit der die z-Lösung auf beliebige Richtungen abgebildet werden kann.

Das angegebene DGL-System läßt sich für beliebige Energien E lösen. Aus physikalischen Gründen repräsentiert jedoch nicht jede Lösung einen gebundenen atomaren Zustand. An einen solchen sind spezielle Randbedingungen geknüpft:

Ein gebundener atomarer Core-Zustand wird durch eine Wellenfunktion beschrieben, die

- für $r = 0$ regulär ist und
- die für $r \to \infty$ exponentiell abfällt.

Diese Randbedingungen führen zu einer Diskretisierung der Eigenwerte. Aufgrund der Kopplung gibt es zu einem gegebenen Satz von Quantenzahlen[2] $(\kappa, -\kappa - 1, \mu)$ zwei linear unabhängige Lösungen des Randwertproblems. Diese Lösungen gehören zu unterschiedlichen Energien E^α $(\alpha = 1, 2)$ und bestehen jeweils aus einer Linearkombination der beiden Zustände mit (κ, μ) und $(-\kappa - 1, \mu)$.

Die Lösung des Randwertproblems und die damit verbundene Bestimmung der Energien E^α geschieht in der Regel durch zweifache Integration der Dirac-Gleichung. Die beiden Integrationen unterscheiden sich durch ihre Anfangsbedingung und die Integrationsrichtung. Die erste Integration beginnt mit einer Reihenentwicklung am Ursprung und positiver Integrationsrichtung, während die andere mit

[2] Der vollständige Satz von Quantenzahlen beinhaltet außerdem noch die Hauptquantenzahl n. Diese wird aus Gründen der Übersicht nicht mit aufgeführt.

einer exponentiell abfallenden Funktion für große r und negativer Integrationsrichtung startet. Die beiden so erhaltenen Lösungen werden bei einem bestimmten Radius r_m aneinander angekoppelt. Auf diese Weise lassen sich die beiden Randwerte für $r = 0$ bzw. für $r \to \infty$ berücksichtigen. Die Ankopplung aller beteiligten Wellenfunktionen bei r_m ist nur dann möglich, wenn sie zur korrekten Energie E berechnet wurden.
Die numerische Lösung des beschriebenen Problems ist sowohl von Cortona [28] als auch von Ebert [31] behandelt worden. Im folgenden wird der Methode von Ebert gefolgt. Dabei läßt sich die Lösung auf die Nullstellenbestimmung einer numerischen Funktion zurückführen, die mit einem Standardverfahren durchgeführt werden kann.

Die Integration vom Kernort in positiver Richtung beginnt mit einer Reihenentwicklung. Da am Kernort das Magnetfeld verschwindet, entkoppelt das DGL-System und die Wellenfunktionen für κ und $-\kappa - 1$ lassen sich unabhägig voneinander entwickeln:

$$f_i = r^{\gamma_i}(p_i^{(0)} + p_i^{(1)} r + p_i^{(2)} r^2 + \ldots), i = 1, 2 \tag{3.25}$$
$$g_i = r^{\gamma_i}(q_i^{(0)} + q_i^{(1)} r + q_i^{(2)} r^2 + \ldots), i = 1, 2 \tag{3.26}$$

mit $\gamma_i = \sqrt{\kappa_i^2 - (2Z/c)^2}$.

Für die Integration in Richtung Ursprung wird die asymptotische Form für große r verwendet, d.h. eine exponentiell abfallende Funktion:

$$f_i = A\, e^{(-\delta r)} \tag{3.27}$$
$$g_i = B\, e^{(-\delta r)}, \tag{3.28}$$

mit $\delta = \sqrt{-E - E^2/c^2}$ und $A = -[(1 + E/c^2)/\delta]B$.

Die Ankopplung der beiden Lösungen ist nur möglich für die korrekte Eigenenergie des Randwertproblems. Für diese muß gelten:

$$\Psi^{out}(r_m, E) = A\Psi^{in}(r_m, E), \tag{3.29}$$

mit

$$\Psi^a(r, E) = \Psi_1^a(r, E) + C^a \Psi_2^a(r, E), \qquad a = (in, out) \tag{3.30}$$

und

$$\Psi_\alpha^a(r,E) = \begin{pmatrix} f^a_{\mathcal{K}_\alpha}(r)\chi_{\mathcal{K}_\alpha}(\hat{r}) + f^a_{\overline{\mathcal{K}}_\alpha}(r)\chi_{\overline{\mathcal{K}}_\alpha}(\hat{r}) \\ ig^a_{\mathcal{K}_\alpha}(r)\chi_{-\mathcal{K}_\alpha}(\hat{r}) + ig^a_{\overline{\mathcal{K}}_\alpha}(r)\chi_{-\overline{\mathcal{K}}_\alpha}(\hat{r}) \end{pmatrix}, \qquad \alpha = 1,2. \tag{3.31}$$

Die Quantenzahlen κ, μ sind aus Gründen der Übersicht zu $\mathcal{K}$ zusammengefaßt worden. Zur Bestimmung der Core-Wellenfunktionen muß ein Satz von Parametern $(E,\ A, C^{in},\ C^{out})$ gefunden werden, der Gl. 3.29 löst. Dazu ist es sinnvoll, folgende Funktion einzuführen:

$$F = \begin{bmatrix} (f^{out}_{\mathcal{K}_1} + C^{out} f^{out}_{\mathcal{K}_2}) - A(f^{in}_{\mathcal{K}_1} + C^{in} f^{in}_{\mathcal{K}_2} \\ c(g^{out}_{\mathcal{K}_1} + C^{out} g^{out}_{\mathcal{K}_2}) - cA(g^{in}_{\mathcal{K}_1} + C^{in} g^{in}_{\mathcal{K}_2} \\ (f^{out}_{\overline{\mathcal{K}}_1} + C^{out} f^{out}_{\overline{\mathcal{K}}_2}) - A(f^{in}_{\overline{\mathcal{K}}_1} + C^{in} f^{in}_{\overline{\mathcal{K}}_2} \\ c(g^{out}_{\overline{\mathcal{K}}_1} + C^{out} g^{out}_{\overline{\mathcal{K}}_2}) - cA(g^{in}_{\overline{\mathcal{K}}_1} + C^{in} g^{in}_{\overline{\mathcal{K}}_2} \end{bmatrix}. \tag{3.32}$$

Wobei f und g jeweils bei r_m ausgewertet werden. F ist eine Funktion des folgenden Parametervektors:

$$P = \begin{bmatrix} E \\ A \\ C^{in} \\ C^{out} \end{bmatrix}. \tag{3.33}$$

Der Eigenwert E kann nun bestimmt werden, indem ein Parametervektor P^0 gesucht wird, für den $F(P^0) = 0$ gilt. Hierzu kann z.B. der Newton-Raphson-Algorithmus verwendet werden, der detailliert u.a. in [32] beschrieben wird. Dieser Algorithmus konvergiert bei entsprechenden Startbedingungen sehr schnell gegen den gesuchten Parametervektor P^0. Die Grundlage des Newton-Raphson-Algorithmus ist eine Taylorentwicklung der Funktion um den Startwert:

$$f_i(\mathbf{X} + \delta\mathbf{X}) = f_i(\mathbf{X}) + \sum_{j=1}^{N} \frac{\partial f_i}{\partial x_j}\delta x_j + O(\delta\mathbf{X}^2). \tag{3.34}$$

Werden quadratische Terme und Terme höherer Ordnung vernachlässigt, so läßt sich schreiben:

$$0 \simeq f_i(\mathbf{X} + \delta\mathbf{X}) \simeq f_i(\mathbf{X}) + \sum_{j=1}^{N} \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \delta x_j. \tag{3.35}$$

Bei gegebenen Funktionswerten $f_i(\mathbf{X})$ und partiellen Ableitungen $\frac{\partial f_i}{\partial x_j}$ läßt sich über diese Bedingung ein Verschiebungsvektor $\delta\mathbf{X}$ bestimmen, der den Parametervektor $\mathbf{X}$ näher zu der eigentlichen Nullstelle schiebt. Dazu muß lediglich folgendes, lineares Gleichungssystem gelöst werden:

$$\sum_{j=1}^{N} \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \delta x_j = -f_i(\mathbf{X}). \tag{3.36}$$

Es verbleibt die Definition eines geeigneten Parametervektors P^0, der entscheidend für die Konvergenz des Algorithmus verantwortlich ist. Die Energie E kann durch einen Startwert initialisiert werden, der aus einer nichtrelativistischen Rechnung stammt. Die Bestimmung eines solchen Wertes läuft auf ganz ähnliche Weise wie oben beschrieben. Sie erfordert jedoch lediglich die Bestimmung der Nullstelle einer Funktion von nur einer Veränderlichen. Deshalb ist sie numerisch wesentlich einfacher zu handhaben, und ein Startwert kann beispielsweise durch eine einfache Intervallschachtelung gewonnen werden. A wird initialisiert mit dem Quotienten $f^{out}_{\mathcal{K}_1}/f^{in}_{\mathcal{K}_1}$ und die Parameter $C^{in/out}$ werden auf einige Zehntel eingestellt.

Eine Beispielrechnung für Fe liefert die in Abb. 3.1 dargestellten Eigenwerte. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß die μ-Entartung durch das Magnetfeld aufgehoben wird. Die Aufspaltung der Eigenzustände unter Einfluß des magnetischen Feldes ist in den meisten Fällen äquidistant und symmetrisch zum entarteten Fall (Zeeman-Aufspaltung). Lediglich im Falle der 3p Zustände kommt es zu einer nicht äquidistanten Aufspaltung. Diese wird verursacht durch die jj-Kopplung der 3/2-Zustände ($\kappa = -2, \mu = \pm 0.5$) mit den 1/2-Zuständen ($\kappa = 1, \mu = \pm 0.5$).

Für die 2p Zustände ist die Spin-Bahn-Aufspaltung mit 12.46 eV so groß, daß es zu keiner Beeinflussung der 3/2- durch die 1/2- Zustände kommt. Für die s-Zustände existieren ohnehin keine zusätzlichen Kopplungen, da $\mu = l \pm 1/2$ ist. Die gestrichelten Linien in Abb. 3.1 zeigen die energetische Lage der Core-Zustände bei Vernachlässigung der jj-Kopplung. Auch in diesem Fall kommt es zu einem Zeeman-Splitting der Fe 3p Zustände.

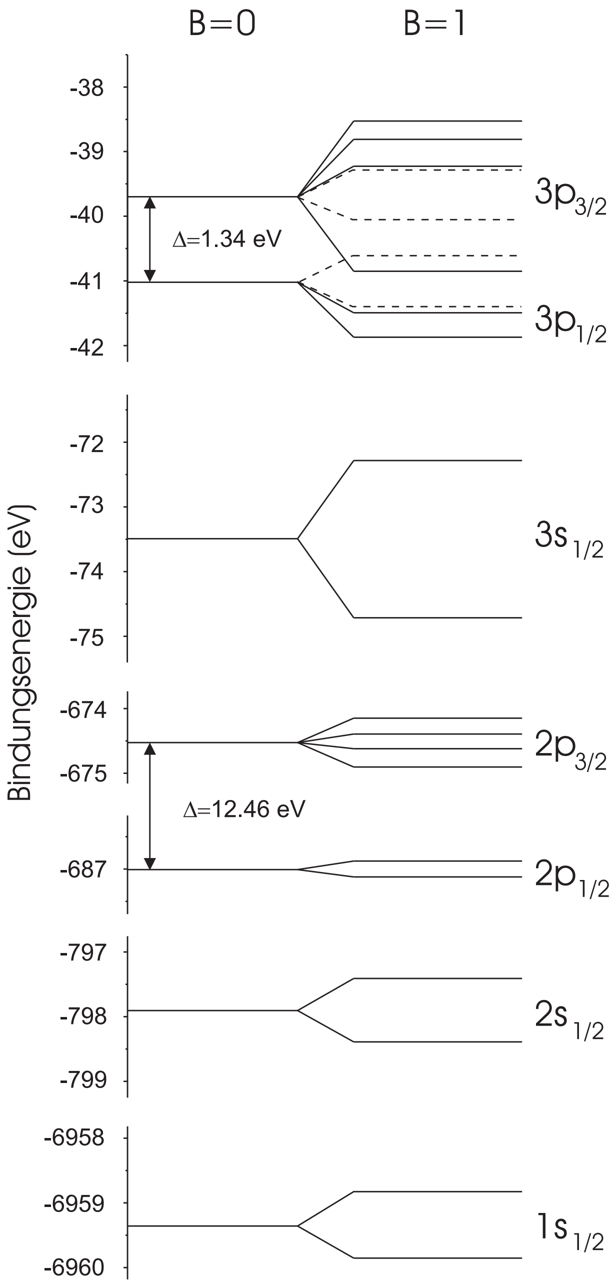

Abbildung 3.1: Berechnete Energieeigenwerte der Fe Core-Zustände. Die Spin-Bahn Aufspaltung in den p-Zuständen ist durch Pfeile gekennzeichnet. Die gestrichelten Linien zeigen die Eigenwerte bei Vernachlässigung der jj-Kopplung.

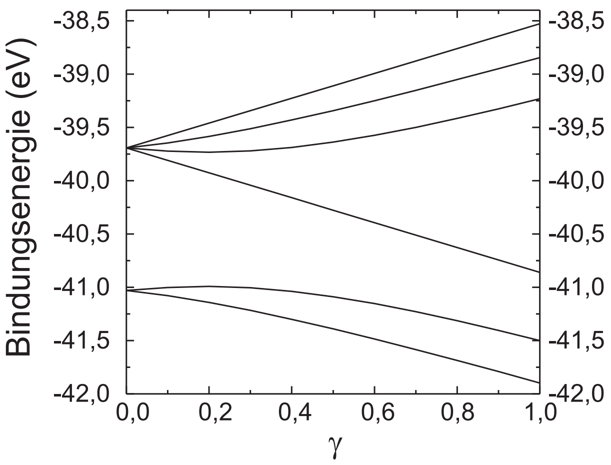

Abbildung 3.2: Einfluß des magnetischen Feldes auf die berechneten Fe 3p Core-Zustände. γ gibt den Skalierungsfaktor für das magnetische Feld an.

Es zeigt sich, daß die energetische Aufspaltung in den Multipletts aufgrund des magnetischen Feldes mit abnehmender Bindungsenergie schlechter durch die DFT-Potentiale beschrieben wird. Dieser Sachverhalt ist von Liebsch untersucht worden mit der Erkenntnis, daß die korrekte Berücksichtigung von Korrelationseffekten diese Diskrepanz behebt [33]. Um diesen Fehler zumindest quantitativ zu berücksichtigen, wird das effektive Magnetfeld in Gl. 3.19 mit einem Faktor γ skaliert. Ein Wert von $0 < \gamma < 1$ führt dann zu einer Verringerung des magnetischen Feldes und damit auch zu einer Verringerung der Austauschaufspaltung. Abb. 3.2 zeigt die Wirkung auf die Fe 3p Core-Zustände. Mit Hilfe der Skalierung ist es möglich, die experimentell gemessenen Aufspaltungen in den Multipletts zu reproduzieren.

Nachdem die diskreten Eigenzustände des Hamiltonoperators auf die oben beschriebene Weise bestimmt sind, läßt sich die Green's Matrix des Anfangszustandes berechnen [34]:

$$G_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_\eta |\mathcal{K}_\eta\rangle \frac{\Sigma_c}{(E - \varepsilon_{\mathcal{K}_\eta})^2 + \Sigma_c^2} \langle \mathcal{K}_\eta| = \sum_\eta \sum_{\mathcal{K}_\eta \mathcal{K}'_\eta} \frac{\Sigma_c}{(E - \varepsilon_\eta)^2 + \Sigma_c^2}$$

$$\begin{pmatrix} \chi_{\mathcal{K}_\eta}(\hat{r})\, f_{\mathcal{K}_\eta}(r)\, f^*_{\mathcal{K}'_\eta}(r')\, \chi_{\mathcal{K}'_\eta}(\hat{r'}) & i\chi_{\mathcal{K}_\eta}(\hat{r})\, f_{\mathcal{K}_\eta}(r)\, g^*_{\mathcal{K}'_\eta}(r')\, \chi_{\mathcal{K}'_\eta}(\hat{r'}) \\ -i\chi_{\mathcal{K}_\eta}(\hat{r})\, g_{\mathcal{K}_\eta}(r)\, f^*_{\mathcal{K}'_\eta}(r')\, \chi_{\mathcal{K}'_\eta}(\hat{r'}) & \chi_{\mathcal{K}_\eta}(\hat{r})\, g_{\mathcal{K}_\eta}(r)\, g^*_{\mathcal{K}'_\eta}(r')\, \chi_{\mathcal{K}'_\eta}(\hat{r'}) \end{pmatrix} . \quad (3.37)$$

Die $|\mathcal{K}_m\rangle$ bezeichnen die einzelnen Eigenzustände mit den Eigenwerten $E_{\mathcal{K}_m}$. Diese können unterschiedliche Komponenten $\kappa_m\mu_m$ besitzen. Bisher traten unterschiedliche Komponenten für eine Eigenfunktion nur für den Fall der jj-Kopplung auf. Im nächsten Kapitel wird sich zeigen, daß im Falle eines nicht in z-Richtung zeigenden Magnetfeldes wesentlich mehr Komponenten existieren können.

3.2.1 Darstellung der Core-Wellenfunktionen bei beliebigen Magnetfeldrichtungen

Der bisher dargestellte Formalismus zur Lösung der Dirac-Gleichung basiert auf der Annahme, daß ein vorhandenes magnetisches Feld in z-Richtung orientiert ist. In diesem Fall läßt sich die Dirac-Gleichung als ein System von vier gekoppelten Differentialgleichungen schreiben (GL. 3.19-3.22). Eine allgemeine Spinquantisierungsachse hingegen führt zu einem weitaus komplexeren DGL-System, in dem alle 2(2l+1) Zustände mit gleicher Bahndrehimpulsquantenzahl l gekoppelt sind. Der Grund für die einfache Darstellung des z-Falles liegt in der speziellen Wahl der Basis. Diese Basis ist durch die Kugelflächenfunktionen gegeben, welche wiederum als Eigenzustände des Quadrates des Drehimpulsoperators und dessen z-Komponente definiert sind. Die in dieser Definition ausgezeichnete z-Achse führt zu einer starken Entkopplung des Systems, für den Fall eines Magnetfeldes in z-Richtung.
Die Konvention, die Spinquantisierungsachse in z-Richtung zu legen, ist jedoch nicht konform mit allen experimentellen Vorgaben. So liegt z.B. in einer Vielzahl von Messungen die Magnetisierung innerhalb der Kristalloberfläche, während das Koordinatensystem in der verwendeten Implementation mit der z-Achse parallel zur Oberflächennormalen definiert ist. Ein *in plane* magnetisierter Festkörper, d.h. ein Festkörper mit einem Magnetfeld innerhalb der Oberfläche, kann mit der bisher erörterten Vorgehensweise deshalb nicht behandelt werden. Es ist daher wünschenswert, das obige Verfahren für eine beliebige Magnetfeldrichung zu verallgemeinern, ohne den rechnerischen Vorteil der speziellen z-Quantisierung aufgeben zu müssen, d.h. ohne das komplette System von 2(2l+1) gekoppelten Differentialgleichungen zu lösen.
Der bisherigen Diskussion kann entnommen werden, daß der Übergang zu einem System von 2(2l+1) gekoppelten Differentialgleichungen bei allgemeiner Spinquantisierungsachse offensichtlich durch eine ungeschickte Wahl des Koordinatensystems verursacht wird. Das bestehende Dilemma kann also durch eine Lösung des Problems in z-Richtung und einer darauffolgenden Transformation der Wellenfunktionen in ein anderes Koordinatensystem behoben werden. Dabei wird die z-Spinquantisierungsachse derart rotiert, daß sie mit den entsprechenden Vorgaben übereinstimmt. Im folgenden sollen kurz die Grundlagen und Eigenschaften einer solchen Rotation diskutiert sowie eine explizite Rotationsmatrix für die Spinwin-

kelfunktionen entwickelt werden.

Eine Drehung um den Winkel θ um eine allgemeine Achse $\mathbf{n}$ läßt sich durch den Rotationsoperator:

$$\tilde{R} = e^{-i\theta \mathbf{nJ}} \tag{3.38}$$

beschreiben. Die rotierte Wellenfunktion ist dann gegeben durch:

$$\tilde{\psi}_{jm} = \tilde{R}\psi_{jm} = e^{-i\theta \mathbf{nJ}}\psi_{jm}. \tag{3.39}$$

In dieser Darstellung bezeichnet j den Gesamtdrehimpuls und m die Projektion auf die z-Achse. Die obige Rotation läßt das Quadrat des Gesamtdrehimpulses unberührt, da $\mathbf{J^2}$ mit dem Rotationsoperator $\tilde{R}$ kommutiert. $\tilde{\psi}_{jm}$ ist also immer noch Eigenfunktion von J^2. Dies spiegelt die Tatsache wider, daß nicht der Gesamtdrehimpuls sondern nur dessen Projektion auf die z-Achse abhängig von der Wahl eines speziellen Koordinatensystems ist. $\tilde{\psi}_{jm}$ wird i.a. also nicht mehr Eigenfunktion von J_z sein, sondern sich als Linearkombination von Wellenfunktionen mit gleichem Gesamtdrehimpuls j aber unterschiedlichen Projektionsquantenzahlen m darstellen:

$$\tilde{\psi}_{jm} = \sum_{m'} \langle jm'|\, \tilde{R}|\, jm\rangle\, \psi_{jm'}. \tag{3.40}$$

Das Problem liegt also in der Bestimmung einer expliziten Darstellung des Rotationsoperators $\langle jm'|\, \tilde{R}|\, jm\rangle$. Zu dessen Herleitung sollen an dieser Stelle die drei Eulerwinkel α, β und γ eingeführt werden, mit deren Hilfe bekanntlich eine beliebige Rotation im Raum beschrieben werden kann. Eine allgemeine Rotation kann dann als Produkt dreier Rotationsoperatoren geschrieben werden:

$$\tilde{R} = R_\gamma R_\beta R_\alpha. \tag{3.41}$$

Entsprechend der Definition der Eulerwinkel handelt es sich bei R_α, R_β und R_γ um aufeinanderfolgende Rotationen um die z-, die sich daraus ergebende y'- und um die sich wiederum ergebende z"-Achse. Um die Rotationsmatrizen R_β und R_γ in dem ungestrichenen Ausgangskoordinatensystem auszudrücken wird eine unitäre Transformation durchgeführt:

$$R_\beta = e^{-i\beta J_{y'}} = e^{-i\alpha J_z} e^{-i\beta J_y} e^{i\alpha J_z}. \tag{3.42}$$

Auf ähnliche Weise läßt sich auch R_γ in das ungestrichene System transformieren. Die gesuchte Rotationsmatrix ergibt sich dann zu:

$$R = e^{-i\alpha J_z} e^{-i\beta J_y} e^{-i\gamma J_z}. \tag{3.43}$$

Für die Matrixdarstellung des Rotationsoperators folgt schließlich:

$$\begin{aligned} D^j_{m'm}(\alpha\beta\gamma) \quad &=< jm'|e^{-i\alpha J_z} e^{-i\beta J_y} e^{-i\gamma J_z}|jm> \\ &= e^{-im'\alpha} < jm'|e^{-i\beta J_y}|jm> e^{-im\gamma}. \end{aligned} \tag{3.44}$$

Die explizite Darstellung des Rotationsoperators findet sich in [35]. Sie lautet:

$$\begin{aligned} D^j_{m'm} = e^{-im'\alpha} e^{-im\gamma} \sum_a \frac{(-1)^a \sqrt{(j+m)!(j-m)!(j+m')!(j-m')!}}{(j-m'-a)!(j+m-a)!(\delta+m'-m)!a!} \\ (\cos\frac{\beta}{2})^{2j+m-m'-2a}(-\sin\frac{\beta}{2})^{m'-m+2a}, \end{aligned} \tag{3.45}$$

wobei a alle ganzzahligen Werte annimmt, für die die Argumente der Fakultäten größer/gleich Null sind. Die Formel gilt allgemein für beliebige ganz- und halbzahlige Drehimpulse j und kann deshalb dazu genutzt werden, die Core-Wellenfunktionen zu rotieren.

In der vorliegendem Implementation wird der Streuzustand als Matrix dargestellt. Diese Notation muß auch für den Core-Zustand übernommen werden. Die zu rotierende Wellenfunktion hat dann folgendes Aussehen:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\kappa\mu} \begin{pmatrix} \psi^u_{\kappa\mu}(\mathbf{r}) \\ \psi^d_{\kappa\mu}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \sum_{\kappa\mu,\kappa'\mu'} \begin{pmatrix} \psi^u_{\kappa\mu,\kappa'\mu'}(\mathbf{r}) \\ \psi^d_{\kappa\mu,\kappa'\mu'}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \tag{3.46}$$

Die Rotation wird durch eine unitäre Transformation mit der Rotationsmatrix $D^j_{m',m}$ für die ψ^u und die ψ^d Komponente einzeln durchgeführt. Es folgt dann für die rotierten Wellenfunktionen:

$$
\begin{aligned}
\tilde{\psi}^{u/d}_{\kappa\mu,\kappa'\mu'}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mu'',\mu'''} (D^j_{\mu\mu''})^{-1}\ \psi^{u/d}_{\kappa,\mu'',\kappa'\mu'''}(\mathbf{r})\ D^j_{\mu'''\mu'} \\
&= \sum_{\mu'',\mu'''} D^j_{\mu''\mu}\ \psi^{u/d}_{\kappa,\mu''\kappa',\mu'''}(\mathbf{r})\ D^j_{\mu'''\mu'},
\end{aligned}
\tag{3.47}
$$

wobei im letzten Schritt davon Gebrauch gemacht wurde, daß D unitär ist, d.h. es gilt $D^{-1} = D^{+}$. Da außerdem die Core-Matrix vor der Rotation diagonal ist, folgt schließlich:

$$
\tilde{\psi}^{u/d}_{\kappa\mu,\kappa\mu'}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu''} D^j_{\mu''\mu}\ \psi^{u/d}_{\kappa,\mu''\kappa,\mu''}(\mathbf{r})\ D^j_{\mu''\mu'}\ . \tag{3.48}
$$

3.3 Der vielfachgestreute Endzustand

Der Endzustand beschreibt ein Elektron, welches aus einem Core-Zustand emittiert wurde. Dieses wird zwischen den Atomen des Kristalls gestreut, durchbricht die Oberflächenbarriere und wird dann mit einer bestimmten kinetischen Energie am Detektor registriert. Für eine korrekte Beschreibung dieses Zustandes müssen daher sowohl die Streuung im Kristall, als auch an der Oberfläche und die Propagation in das Vakuum quantitativ berücksichtigt werden. Zu diesem Zweck haben sich KKR (Korringa-Kohn-Rostocker)-Vielfachstreutechniken bewährt, die in ihren Einzelheiten z.B. in [15] erläutert sind. Eine ausführliche Beschreibung der in dem Photoemissionsprogramm implementierten Vielfachstreuung findet sich in [9]. In diesem Kapitel soll lediglich auf die wichtigsten Aspekte der Berechnung des Endzustandes eingegangen werden. Dies ist zum einen die Beschreibung des Photoelektrons durch relativistische Phase-Functions und zum anderen die Behandlung der Streuung im Kristall.

3.3.1 Der Phase-Function Lösungsansatz

Das emittierte Photoelektron wird beschrieben durch eine Wellenfunktion mit einer bestimmten kinetischen Energie. Die Wellenfunktion ist Lösung der Dirac-Gleichung 3.15.

Im Gegensatz zum Anfangszustand, dessen Berechnung im vorangegangenen Kapitel erläutert wurde, handelt es sich beim Endzustand um eine Streulösung, d.h. eine Lösung aus dem kontinuierlichen Spektrum der Dirac-Gleichung. Da eine Streulösung zu jeder beliebigen kinetischen Energie existiert, entfällt ein komplizierter Algorithmus zur Bestimmung der Eigenwerte bzw. Eigenfunktionen. Die Gl. 3.15 kann deshalb numerisch für eine beliebige Energie größer Null gelöst werden. Auf der anderen Seite entfällt bei einem Streuzustand jegliche Beschränkung in der Entwicklung der Wellenfunktionen nach Spin-Winkelfunktionen, wie dies bei einem Core-Zustand der Fall ist[3]. Die Berücksichtigung aller Drehimpulskomponenten bis zu einem bestimmten l_{max} führt daher zu $2(l_{max}+1)^2$ DGL's. Zwischen diesen Differentialgleichungen existieren abhängig von der Magnetfeldrichtung und den vorhandenen Potentialkomponenten zwischen 0 - $4(l_{max}+1)^4$ Kopplungen.

Eine allgemeine Lösung $\Psi(\mathbf{r})$ von Gl. 3.15 kann als Entwicklung nach Spin-Winkelfunktionen formuliert werden:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\kappa\mu} \Phi_{\kappa\mu}(\mathbf{r}) \;=\; \sum_{\substack{\kappa,\mu\\ \kappa',\mu'}} \begin{pmatrix} \phi^u_{\kappa\mu\kappa'\mu'}(r)\ \chi^{\mu'}_{\kappa'}(\hat{r}) \\ i\phi^d_{\kappa\mu\kappa'\mu'}(r)\ \chi^{\mu'}_{-\kappa'}(\hat{r}) \end{pmatrix}. \tag{3.49}$$

Als Lösungsansatz zur Beschreibung der $\Phi_{\kappa\mu}(\mathbf{r})$ wird der Phase-Function Ansatz verwendet [36–38]. Die allgemeine Lösung (3.49) wird dabei durch eine Linearkombination von Lösungen $J^\mu_\kappa(\mathbf{r})$ und $N^\mu_\kappa(\mathbf{r})$ der freien Dirac-Gleichung ausgedrückt:

$$\Phi_{\kappa\mu}(\mathbf{r}) = \sum_{\kappa'\mu'} J^{\mu'}_{\kappa'}(\mathbf{r}) C_{\kappa\mu\kappa'\mu'}(r) - N^{\mu'}_{\kappa'}(\mathbf{r}) S_{\kappa\mu\kappa'\mu'}(r). \tag{3.50}$$

Die J^μ_κ und die N^μ_κ sind dabei Produkte aus Bessel- bzw. Neumann-Funktionen mit Spinwinkelfunktionen:

$$J^\mu_\kappa(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} j^u_\kappa(r) \quad \chi^\mu_\kappa(\hat{r}) \\ i j^d_\kappa(r)\ \chi^\mu_{-\kappa}(\hat{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_l(r) \quad \chi^\mu_\kappa(\hat{r}) \\ i\eta\, j_{l'}(r)\ \chi^\mu_{-\kappa}(\hat{r}) \end{pmatrix}, \tag{3.51}$$

[3] Bei einem Core-Zustand liegt die Drehimpulsquantenzahl l fest. Die Entwicklung läuft daher lediglich über die zu diesem l gehörenden κ und die zugehörigen relativistischen Projektionsquantenzahlen μ

$$N^{\mu}_{\kappa}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} n^u_\kappa(r) \quad \chi^\mu_\kappa(\hat{r}) \\ i n^d_\kappa(r)\ \chi^\mu_{-\kappa}(\hat{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_l(r) \quad \chi^\mu_\kappa(\hat{r}) \\ i\eta\, n_{l'}(r)\ \chi^\mu_{-\kappa}(\hat{r}) \end{pmatrix} . \tag{3.52}$$

Dabei gelten folgende Zusammenhänge:

$$\eta = \frac{kS_\kappa c}{E + c^2}, \qquad S_\kappa = \frac{\kappa}{|\kappa|}, \qquad l' = l - S_\kappa, \qquad k = \sqrt{2E}. \tag{3.53}$$

Wird der Phase-Function Lösungsansatz (3.50) in die Dirac-Gleichung (3.15) eingesetzt, so läßt sich ein Differentialgleichungssystem für die Koeffizientenmatrizen $C_{\kappa\mu\kappa'\mu'}(r)$ und $S_{\kappa\mu\kappa'\mu'}(r)$ aufstellen, in dem sämtliche Kopplungen der Basiswellenfunktionen enthalten sind [9]. Außerdem lassen sich auf diese Weise beliebige Magnetfeldrichtungen und Drehimpulskomponenten in der Potentialentwicklung berücksichtigen. Um den numerischen Aufwand zu verringern, bietet es sich auch für den Endzustand an, die in Kap. 3.2.1 entwickelte Transformation für beliebige Magnetfeldrichtungen zu verwenden. Für $l_{max} = 4$ läßt sich damit z.B. ein System gekoppelter DGL's mit 660 Kopplungen (dies entspricht z.B. einem Magnetfeld in x-Richtung) auf ein System mit lediglich 90 Kopplungen (dies entspricht dem z-Fall) reduzieren.

3.3.2 Die Streuung im Kristall

In Kap. 2 wurde bereits erwähnt, daß der Endzustand durch einen zeitinvertierten SPLEED-Zustand beschrieben wird. Dessen Berechnung erfordert die vollständige Erfassung aller Streuprozesse im Kristall und an dessen Oberfläche. Formal wird die Lösung 3.49 dazu mit einem Koeffizienten versehen. Dieser wird als Vielfachstreukoeffizient bezeichnet und beinhaltet sämtliche Modifikationen der Wellenfunktion aufgrund der Propagation durch den Kristall. Der Endzustand bekommt dann folgendes Aussehen:

$$\Psi^t_f(\mathbf{r}) = \sum_{\kappa\mu} A_{\kappa\mu} \Phi^{f,t}_{\kappa\mu}(\mathbf{r}) \ , \tag{3.54}$$

$$\Phi^{f,t}_{\kappa\mu}(\mathbf{r}) = \sum_{\kappa'\mu'} \begin{pmatrix} \phi^{f,u}_{\kappa\mu\kappa'\mu'}(r)\ \chi^{\mu' t}_{\kappa'}(\hat{r}) \\ i\ \phi^{f,d}_{\kappa\mu\kappa'\mu'}(r)\ \chi^{\mu' t}_{-\kappa'}(\hat{r}) \end{pmatrix} . \tag{3.55}$$

Das t in Gl. 3.54 und 3.55 steht für die Zeitinversion. Die zeitinvertierten Spinwinkelfunktionen sind wie folgt definiert [8]:

$$\chi_\kappa^{\mu t}(\hat{r}) = \sum_s (-2s) C_{\kappa\mu-s} Y_l^{\mu+s}(\hat{r}) \chi^s \ . \tag{3.56}$$

Die $A_{\kappa\mu}$ aus Gl. 3.54 werden als Vielfachstreukoeffizienten bezeichnet und lassen sich folgendermaßen darstellen [9]:

$$A_{\kappa\mu} = \sum_{\kappa'\mu'} \sum_{\kappa''\mu''} \sum_{\kappa'''\mu'''} V^{-1}_{\kappa\mu\kappa'\mu'}(R)(1-X)^{-1}_{\kappa'\mu'\kappa''\mu''} V_{\kappa''\mu''\kappa'''\mu'''}(R) A^0_{\kappa'''\mu'''} \ , \tag{3.57}$$

wobei $A^0_{\kappa'\mu'}$ den Koeffizienten des ungestreuten Wellenfeldes bezeichnet:

$$\begin{aligned} A^0_{\kappa'\mu'} &= \sum_{\mathbf{g}} \sum_{\kappa\mu} \sum_s V^{-1}_{\kappa'\mu'\kappa\mu}(R) 4\pi i^l (-2s) c_{\kappa\mu s} (-1)^{\mu-s} \\ &\quad \times \left(u^+_{\mathbf{g}s} Y_l^{s-\mu}(\hat{\mathbf{k}}^+_{\mathbf{g}}) e^{i\mathbf{k}^+_{\mathbf{g}}\mathbf{r}_n} + u^-_{\mathbf{g}s} Y_l^{s-\mu}(\hat{\mathbf{k}}^-_{\mathbf{g}}) e^{i\mathbf{k}^-_{\mathbf{g}}\mathbf{r}_n} \right) \ . \end{aligned} \tag{3.58}$$

Die Größe V(R) läßt sich aus den Koeffizienernmatrizen C und S gewinnen. R bezeichnet den Wigner-Seitz-Radius. In der hier dargestellten Form entsprechen die $A_{\kappa\mu}$ der Weiterentwicklung von Braun, Graß und Fluchtmann für raumfüllende Kristallpotentiale.
Die Herleitung der Vielfachstreukoeffizienten in der oben angegebenen Form findet sich in [9]. An dieser Stelle soll lediglich skizziert werden, in welcher Form die Streuung berücksichtigt wird:
Der Kristall wird beschrieben durch einzelne Schichten die parallel zur Oberfläche orientiert sind. Innerhalb einer solchen Schicht wird zunächst die Streuung an den einzelnen Atomen durch die sog. atomare Streumatrix beschrieben. Die atomare Streumatrix kann als nichtsphärische Verallgemeinerung der atomaren Streuphasen für den Fall eines sphärischen Potentials aufgefaßt werden [15]. Um die Streumatrix zu berechnen, wird die Lösung der Dirac-Gleichung außerhalb des raumfüllenden Potentials als Linearkombination von nichtsphärischen phase functions dargestellt:

$$\Phi_\kappa^\mu(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{\kappa'\mu'} H^{(1)}_{\kappa'\mu'}(\mathbf{r}) U_{\kappa\mu\kappa'\mu'}(r) - H^{(2)}_{\kappa'\mu'}(\mathbf{r}) V_{\kappa\mu\kappa'\mu'}(r) \ , \tag{3.59}$$

mit

$$H^{(1,2)}_{\kappa'\mu'}(\mathbf{r}) = h^{(1,2)}_l(kr)Y^m_l(\hat{r}) \ . \tag{3.60}$$

Dabei lassen sich die Koeffizientenmatrizen **U** und **V** durch die Matrizen **C** und **S** folgendermaßen ausdrücken:

$$U_{\kappa\mu\kappa'\mu'}(r) \quad = \quad C_{\kappa\mu\kappa'\mu'}(r) + iS_{\kappa\mu\kappa'\mu'}(r) \ , \tag{3.61}$$

$$V_{\kappa\mu\kappa'\mu}(r) \quad = \quad C_{\kappa\mu\kappa'\mu'}(r) - iS_{\kappa\mu\kappa'\mu'}(r) \ . \tag{3.62}$$

Die Lösung der Dirac-Gleichung 3.59 wird in einen ungestreuten (Ebenen-Wellen-) Anteil $\Phi^o_{\kappa\mu}(\mathbf{r})$ und einen gestreuten (Kugelwellen-)Anteil $\Phi^s_{\kappa\mu}(\mathbf{r})$ zerlegt [8, 39]:

$$\Phi_{\kappa\mu}(\mathbf{r}) \quad = \quad \Phi^o_{\kappa\mu}(\mathbf{r}) + \Phi^s_{\kappa\mu}(\mathbf{r}), \tag{3.63}$$

$$\Phi^o_{\kappa\mu}(\mathbf{r}) \quad = \quad \sum_{\kappa'\mu'} J_{\kappa'\mu'}(\mathbf{r})V_{\kappa'\mu'\kappa\mu}(r), \tag{3.64}$$

$$\Phi^s_{\kappa\mu}(\mathbf{r}) \quad = \quad \sum_{\kappa'\mu'}\sum_{\kappa''\mu''} H^{(1)}_{\kappa''\mu''}(\mathbf{r})\Gamma_{\kappa''\mu''\kappa'\mu'}(r)V_{\kappa'\mu'\kappa\mu}(r). \tag{3.65}$$

$\Gamma_{\kappa''\mu''\kappa'\mu'}(R)$ stellt dann die atomare atomare Streumatrix dar:

$$\Gamma_{\kappa''\mu''\kappa'\mu'}(R) = \frac{1}{2}((\sum_{\kappa''\mu''} U_{\kappa\mu\kappa''\mu''}(R)V^{-1}_{\kappa''\mu''\kappa'\mu'}(R)) - \delta_{\kappa'\kappa}\delta_{\mu'\mu}). \tag{3.66}$$

Als nächster Schritt wird die Streuung eines Elektrons an einer einzelnen monoatomaren Schicht berechnet. Die Vielfachstreuung innerhalb der Schicht wird mit Hilfe der Methode von Kambe [40] durch eine Matrix **X** behandelt. Diese wird hier ohne weitere Herleitung angegeben:

$$X_{jn\mathcal{K}n'\mathcal{K}'}(E) = \sum_{\nu}{}' \sum_{\mathcal{K}''} e^{i\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{R}_{0n} - \mathbf{R}_{\nu n'})G_{\mathcal{K}\mathcal{K}''}(\mathbf{R}_{0n} - \mathbf{R}_{\nu n'})\Gamma_{n'\mathcal{K}''\mathcal{K}'}(R, E). \tag{3.67}$$

Die Information über das Kristallgitter geht in diesem Formalismus über die Kambe-Gittersumme $G_{LL''}(\mathbf{R}_{0n} - \mathbf{R}_{\nu n'})$ ein, deren genaue Definition z.B. in [15] gefunden werden kann. In Gl. 3.67 bezeichnet weiterhin j den Schichtindex, n den Atomindex und $\mathcal{K}$ das Tupel aus Quantenzahlen κ, μ. $\mathbf{k}_{||}$ bezeichnet die parallele Komponente des Photoelektronenwellenvektors

$$\mathbf{k}_{\mathbf{g}}^{\pm} = \left(-\mathbf{k}_{||} + \mathbf{g}, \pm\sqrt{2[E - V_{0r} - iV_{0i}] - |-\mathbf{k}_{||} + \mathbf{g}|^2}\right) \tag{3.68}$$

und $\mathbf{g}$ ist ein reziproker Gittervektor. V_{0r} ist das innere Potential, welches als Summe von Austrittsarbeit und Fermienergie gegeben ist. iV_{0i} entspricht einem komplexen Anteil des Potentials, durch den auf phänomenologische Weise Lebensdauereffekte berücksichtigt werden.

Als letzter Schritt wird dann mit Hilfe der *Layer-Doubling* Technik [15] der gesamte halbunendliche Kristall erschlossen. Dazu werden Propagatoren definiert, die das Wellenfeld zwischen den einzelnen Schichten propagieren. Sämtliche an den Schichten reflektierte bzw. durch die Schichten transmittierte Wellenanteile werden dabei berücksichtigt. Aufgrund des komplexen Anteils im Potential, der auch als Dämpfung verstanden werden kann, nimmt die Intensität des Wellenfeldes mit zunehmendem Schichtindex j ab. Das Layer-Doubling wird abgebrochen, sobald der transmittierte Anteil durch die letzte Schicht einen bestimmten Grenzwert unterschreitet. Abb. 3.3 illustriert den beschriebenen Prozeß am Beispiel von drei Schichten.

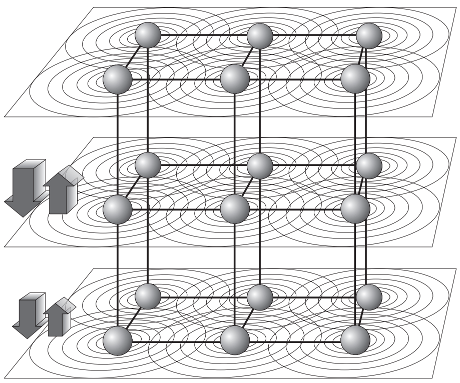

Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Streuung im Kristall.

3.4 Die explizite Berechnung des Photostroms

Bisher wurden die einzelnen Beiträge, die den Photostrom ausmachen, näher definiert. In diesem Kapitel sollen diese Beiträge nun zusammengesetzt werden, um eine explizite Formel zur Berechnung des Photostroms zu erhalten. Aus Gründen der Übersicht werden hier noch einmal die entscheidenden Zusammenhänge aus den vorangegangenen Kapiteln dargestellt:[4]

Greens-Matrix des Anfangszustandes (Kap. 3.2):

$$
\begin{aligned}
G_1(\mathbf{r},\mathbf{r}') &= \sum_\eta |\mathcal{K}_\eta\rangle \frac{\Sigma_c}{(E-\varepsilon_\eta)^2+\Sigma_c^2}\langle\mathcal{K}_\eta| = \sum_\eta \sum_{\mathcal{K}_\eta\mathcal{K}'_\eta} \frac{\Sigma_c}{(E-\varepsilon_\eta)^2+\Sigma_c^2} \\
&\begin{pmatrix} \chi_{\mathcal{K}_\eta}(\hat{r})\, f_{\mathcal{K}_\eta}(r)\, f^*_{\mathcal{K}'_\eta}(r')\, \chi_{\mathcal{K}'_\eta}(\hat{r'}) & i\chi_{\mathcal{K}_\eta}(\hat{r})\, f_{\mathcal{K}_\eta}(r)\, g^*_{\mathcal{K}'_\eta}(r')\, \chi_{\mathcal{K}'_\eta}(\hat{r'}) \\ -i\chi_{\mathcal{K}_\eta}(\hat{r})\, g_{\mathcal{K}_\eta}(r)\, f^*_{\mathcal{K}'_\eta}(r')\, \chi_{\mathcal{K}'_\eta}(\hat{r'}) & \chi_{\mathcal{K}_\eta}(\hat{r})\, g_{\mathcal{K}_\eta}(r)\, g^*_{\mathcal{K}'_\eta}(r')\, \chi_{\mathcal{K}'_\eta}(\hat{r'}) \end{pmatrix} \\
&= \sum_\eta \sum_{\mathcal{K}_\eta\mathcal{K}'_\eta\mathcal{K}} \frac{\Sigma_c}{(E-\varepsilon_\eta)^2+\Sigma_c^2} \\
&\begin{pmatrix} \chi_{\mathcal{K}_\eta}(\hat{r})\, \phi^{1,u}_{\mathcal{K}_\eta,\mathcal{K}}(r)\, \phi^{1,u*}_{\mathcal{K},\mathcal{K}'_\eta}(r')\, \chi_{\mathcal{K}'_\eta}(\hat{r'}) & i\chi_{\mathcal{K}_\eta}(\hat{r})\, \phi^{1,u}_{\mathcal{K}_\eta,\mathcal{K}}(r)\, \phi^{1,d*}_{\mathcal{K}\mathcal{K}'_\eta}(r')\, \chi_{\mathcal{K}'_\eta}(\hat{r'}) \\ -i\chi_{\mathcal{K}_\eta}(\hat{r})\, \phi^{1,d}_{\mathcal{K}_\eta,\mathcal{K}}(r)\, \phi^{1,u*}_{\mathcal{K}\mathcal{K}'_\eta}(r')\, \chi_{\mathcal{K}'_\eta}(\hat{r'}) & \chi_{\mathcal{K}_\eta}(\hat{r})\, \phi^{1,d}_{\mathcal{K}_\eta,\mathcal{K}}(r)\, \phi^{1,d*}_{\mathcal{K},\mathcal{K}'_\eta}(r')\, \chi_{\mathcal{K}'_\eta}(\hat{r'}) \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} G_{11}(\mathbf{r},\mathbf{r}') & G_{12}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \\ G_{21}(\mathbf{r},\mathbf{r}') & G_{22}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \end{pmatrix}. \qquad (3.69)
\end{aligned}
$$

Dabei ist in der obigen Formel die Matrixdarstellung für die Core-Wellenfunktion übernommen worden.

[4]Für die Wellenfunktionen des Anfangszustandes wird im folgenden ein Index 1, für die des Enzustandes ein Index 2 verwendet.

Dipoloperator (Kap. 3.1):

$$\Delta(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \Delta_A^{11}(\mathbf{r}) + \Delta_B^{11}(\mathbf{r}) & \Delta_{12}(\mathbf{r}) \\ \Delta_{21}(\mathbf{r}) & \Delta_A^{22}(\mathbf{r}) + \Delta_B^{22}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} =$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A}_0 \nabla V_l^m(r) Y_l^m(\hat{r}) + \mathbf{A}_0 \nabla \hat{\sigma} B_l^m(r) Y_l^m(\hat{r}) - \frac{\omega}{c}\hat{\sigma}(A_0 \times b) & \frac{i\omega}{c}\hat{\sigma}\mathbf{A}_0 V_l^m(r) Y_l^m(\hat{r}) \\ \frac{i\omega}{c}\hat{\sigma}\mathbf{A}_0 V_l^m(r) Y_l^m(\hat{r}) & \mathbf{A}_0 \nabla V_l^m(r) Y_l^m(\hat{r}) + \mathbf{A}_0 \nabla \hat{\sigma} B_l^m(r) Y_l^m(\hat{r}) - \frac{\omega}{c}\hat{\sigma}(A_0 \times b) \end{pmatrix}.$$

Vielfachgestreuter Endzustand (Kap. 3.3):

$$\Psi_2^{*t}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \psi_2^{ut}(\mathbf{r}) \\ \psi_2^{dt}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \sum_{\kappa\mu} A_{\kappa\mu} \sum_{\kappa'\mu'} \begin{pmatrix} \phi^{2,u}_{\kappa\mu\kappa'\mu'}(r)\; \chi^{\mu' t}_{\kappa'}(\hat{r}) \\ i\; \phi^{2,d}_{\kappa\mu\kappa'\mu'}(r)\; \chi^{\mu' t}_{-\kappa'}(\hat{r}) \end{pmatrix}.$$

Photostrom (Gl. 2.11):

$$I(\varepsilon_2, \mathbf{k}_{||}) = -\frac{1}{\pi} Im \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \;\; \Psi_2^{*t}(\mathbf{r}) \Delta(\mathbf{r})\; G_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\; \Delta^{\dagger}(\mathbf{r}') \Psi_2^t(\mathbf{r}')$$

$$\sim Im \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \left(\psi_2^{ut*}(\mathbf{r}), \psi_2^{dt*}(\mathbf{r})\right) \begin{pmatrix} \Delta_A^{11}(\mathbf{r}) + \Delta_B^{11}(\mathbf{r}) & \Delta_{12}(\mathbf{r}) \\ \Delta_{21}(\mathbf{r}) & \Delta_A^{22}(\mathbf{r}) + \Delta_B^{22}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} G_{11}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') & G_{12}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ G_{21}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') & G_{22}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta_A^{11}(\mathbf{r}) + \Delta_B^{11}(\mathbf{r}) & \Delta_{12}(\mathbf{r}) \\ \Delta_{21}(\mathbf{r}) & \Delta_A^{22}(\mathbf{r}) + \Delta_B^{22}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_2^{ut}(\mathbf{r}') \\ \psi_2^{dt}(\mathbf{r}') \end{pmatrix}.$$

Die obige Gleichung zeigt, daß durch Einsetzen der einzelnen Größen eine sehr komplexe Formel für die Berechnung des Photostroms entsteht. Die Tatsache, daß sich die einzelnen Beiträge durch Matrizen bzw. Vektoren darstellen lassen, vereinfacht den Sachverhalt jedoch erheblich. Zur weiteren Auswertung muß die Gleichung für den Photostrom ausmultipliziert werden, wobei 16 unterschiedliche Beiträge entstehen, die in der folgenden Formel dargestellt sind:

$$
\begin{array}{llllll}
 & & & I = -\frac{1}{\hbar\pi} Im(\frac{2c}{(2E+\omega)\omega})^2(-4ik) \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}'\{ & & \\
 & \Psi_2^{u*t}(\mathbf{r}) & (\Delta_V^{11}(\mathbf{r})+\Delta_B^{11}(\mathbf{r})) & G_{11}(\mathbf{r},\mathbf{r}') & (\Delta_V^{11*}(\mathbf{r}')+\Delta_B^{11*}(\mathbf{r}')) & \Psi_2^{ut}(\mathbf{r}') \\
+ & \Psi_2^{u*t}(\mathbf{r}) & (\Delta_V^{11}(\mathbf{r})+\Delta_B^{11}(\mathbf{r})) & G_{11}(\mathbf{r},\mathbf{r}') & \Delta_V^{12*}(\mathbf{r}') & \Psi_2^{dt}(\mathbf{r}') \\
+ & \Psi_2^{u*t}(\mathbf{r}) & (\Delta_V^{11}(\mathbf{r})+\Delta_B^{11}(\mathbf{r})) & G_{12}(\mathbf{r},\mathbf{r}') & \Delta_V^{12}(\mathbf{r}') & \Psi_2^{ut}(\mathbf{r}') \\
+ & \Psi_2^{u*t}(\mathbf{r}) & (\Delta_V^{11}(\mathbf{r})+\Delta_B^{11}(\mathbf{r})) & G_{12}(\mathbf{r},\mathbf{r}') & (\Delta_V^{11*}(\mathbf{r}')-\Delta_B^{11*}(\mathbf{r}')) & \Psi_2^{dt}(\mathbf{r}') \\
+ & \Psi_2^{u*t}(\mathbf{r}) & \Delta_V^{12}(\mathbf{r}) & G_{21}(\mathbf{r},\mathbf{r}') & (\Delta_V^{11*}(\mathbf{r}')+\Delta_B^{11*}(\mathbf{r}')) & \Psi_2^{ut}(\mathbf{r}') \\
+ & \Psi_2^{u*t}(\mathbf{r}) & \Delta_V^{12}(\mathbf{r}) & G_{21}(\mathbf{r},\mathbf{r}') & \Delta_V^{12*}(\mathbf{r}') & \Psi_2^{dt}(\mathbf{r}') \\
+ & \Psi_2^{u*t}(\mathbf{r}) & \Delta_V^{12}(\mathbf{r}) & G_{22}(\mathbf{r},\mathbf{r}') & \Delta_V^{12}(\mathbf{r}') & \Psi_2^{ut}(\mathbf{r}') \\
+ & \Psi_2^{d*t}(\mathbf{r}) & \Delta_V^{12}(\mathbf{r}) & G_{22}(\mathbf{r},\mathbf{r}') & (\Delta_V^{11*}(\mathbf{r}')-\Delta_B^{11*}(\mathbf{r}')) & \Psi_2^{dt}(\mathbf{r}') \\
+ & \Psi_2^{d*t}(\mathbf{r}) & \Delta_V^{12*}(\mathbf{r}) & G_{11}(\mathbf{r},\mathbf{r}') & (\Delta_V^{11*}(\mathbf{r}')+\Delta_B^{11*}(\mathbf{r}')) & \Psi_2^{ut}(\mathbf{r}') \\
+ & \Psi_2^{d*t}(\mathbf{r}) & \Delta_V^{12*}(\mathbf{r}) & G_{11}(\mathbf{r},\mathbf{r}') & \Delta_V^{12*}(\mathbf{r}') & \Psi_2^{dt}(\mathbf{r}') \\
+ & \Psi_2^{d*t}(\mathbf{r}) & \Delta_V^{12*}(\mathbf{r}) & G_{12}(\mathbf{r},\mathbf{r}') & \Delta_V^{12}(\mathbf{r}') & \Psi_2^{ut}(\mathbf{r}') \\
+ & \Psi_2^{d*t}(\mathbf{r}) & \Delta_V^{12*}(\mathbf{r}) & G_{12}(\mathbf{r},\mathbf{r}') & (\Delta_V^{11*}(\mathbf{r}')-\Delta_B^{11*}(\mathbf{r}')) & \Psi_2^{dt}(\mathbf{r}') \\
+ & \Psi_2^{d*t}(\mathbf{r}) & (\Delta_V^{11}(\mathbf{r})-\Delta_B^{11}(\mathbf{r})) & G_{21}(\mathbf{r},\mathbf{r}') & (\Delta_V^{11*}(\mathbf{r}')+\Delta_B^{11*}(\mathbf{r}')) & \Psi_2^{ut}(\mathbf{r}') \\
+ & \Psi_2^{d*t}(\mathbf{r}) & (\Delta_V^{11}(\mathbf{r})-\Delta_B^{11}(\mathbf{r})) & G_{21}(\mathbf{r},\mathbf{r}') & \Delta_V^{12*}(\mathbf{r}') & \Psi_2^{dt}(\mathbf{r}') \\
+ & \Psi_2^{d*t}(\mathbf{r}) & (\Delta_V^{11}(\mathbf{r})-\Delta_B^{11}(\mathbf{r})) & G_{22}(\mathbf{r},\mathbf{r}') & \Delta_V^{12}(\mathbf{r}') & \Psi_2^{ut}(\mathbf{r}') \\
+ & \Psi_2^{d*t}(\mathbf{r}) & (\Delta_V^{11}(\mathbf{r})-\Delta_B^{11}(\mathbf{r})) & G_{22}(\mathbf{r},\mathbf{r}') & (\Delta_V^{11*}(\mathbf{r}')-\Delta_B^{11*}(\mathbf{r}')) & \Psi_2^{ut}(\mathbf{r}')\}.
\end{array}
$$

Eine weitere Ausmultiplikation liefert 64 einzelne Beiträge, die hier nicht alle im einzelnen angegeben werden sollen. Lediglich der erste Summand der obigen Gleichung wird exemplarisch weiter ausgewertet. Er zerfällt in neun Anteile. In den folgenden Formeln sind die Quantenzahlen $(\kappa\mu)$ aus Gründen der Übersicht wieder zu einem Index $\mathcal{K}_n$ zusammengefaßt worden. Ein Index $\mathcal{K}_{n,m}$ bezeichnet entsprechend einen Satz von Quantenzahlen $(\kappa\mu, \kappa'\mu')$:

$$
\begin{aligned}
&\iint d\mathbf{r}\, d\mathbf{r}' \Psi_2^{u*t}(\mathbf{r})(\Delta_V^{11}(\mathbf{r}) + \Delta_B^{11}(\mathbf{r}))G_{11}(\mathbf{r},\mathbf{r}')(\Delta_V^{11*}(\mathbf{r}') + \Delta_B^{11*}(\mathbf{r}'))\Psi_2^{ut}(\mathbf{r}') \sim \\
&\sum_{l_1 m_1 a_1} \int d\mathbf{r} \quad \phi^{2,u*}_{\mathcal{K}_{1,2}}(r)\,\chi_{\mathcal{K}_2}(\hat{r}) \quad \Delta^{a_1}_{Al_1m_1}(r)\, W^{a_1}_{l_1m_1}(\hat{r}) \quad \phi^{1,u}_{\mathcal{K}_{3,4}}(r)\,\chi_{\mathcal{K}_3}(\hat{r}) \\
\times &\sum_{l_2 m_2 a_2} \int d\mathbf{r}' \quad \phi^{1,u*}_{\mathcal{K}_{4,5}}(r')\,\chi_{\mathcal{K}_5}(\hat{r'}) \quad (\Delta^{a_2}_{Al_2m_2}(r')\, W^{a_2}_{l_2m_2}(\hat{r}'))^* \quad \phi^{2,u}_{\mathcal{K}_{6,7}}(r')\,\chi_{\mathcal{K}_7}(\hat{r'}) \\
+ &\sum_{l_1 m_1 a_1} \int d\mathbf{r} \quad \phi^{2,u*}_{\mathcal{K}_{1,2}}(r)\,\chi_{\mathcal{K}_2}(\hat{r}) \quad \Delta^{a_1}_{Al_1m_1}(r)\, W^{a_1}_{l_1m_1}(\hat{r}) \quad \phi^{1,u}_{\mathcal{K}_{3,4}}(r)\,\chi_{\mathcal{K}_3}(\hat{r}) \\
\times &\sum_{l_2 m_2 a_2} \int d\mathbf{r}' \quad \phi^{1,u*}_{\mathcal{K}_{4,5}}(r')\,\chi_{\mathcal{K}_5}(\hat{r'}) \quad (\Delta^{a_2}_{Bl_2m_2}(r)\,\hat{\sigma}\mathbf{b}\, W^{a_2}_{l_2m_2}(\hat{r}))^* \quad \phi^{2,u}_{\mathcal{K}_{6,7}}(r')\,\chi_{\mathcal{K}_7}(\hat{r'}) \\
+ &\sum_{l_1 m_1 a_1} \int d\mathbf{r} \quad \phi^{2,u}_{\mathcal{K}_{1,2}}(r)\,\chi_{\mathcal{K}_2}(\hat{r}) \quad \Delta^{a_1}_{Al_1m_1}(r)\, W^{a_1}_{l_1m_1}(\hat{r}) \quad \phi^{1,u}_{\mathcal{K}_{3,4}}(r)\,\chi_{\mathcal{K}_3}(\hat{r}) \\
\times &\sum_{l_2 m_2 a_2} \int d\mathbf{r}' \quad \phi^{1,u*}_{\mathcal{K}_{4,5}}(r')\,\chi_{\mathcal{K}_5}(\hat{r'}) \; (B^{m_2}_{l_2}(r)\,\hat{\sigma}\,(\mathbf{A}_0\times\mathbf{b})\,Y^{m_2}_{l_2}(\hat{r}))^* \quad \phi^{2,u}_{\mathcal{K}_{6,7}}(r')\,\chi_{\mathcal{K}_7}(\hat{r'}) \\
+ &\sum_{l_1 m_1 a_1} \int d\mathbf{r} \quad \phi^{2,u}_{\mathcal{K}_{1,2}}(r)\,\chi_{\mathcal{K}_2}(\hat{r}) \quad \Delta^{a_1}_{Bl_1m_1}(r)\,\hat{\sigma}\mathbf{b}\, W^{a_1}_{l_1m_1}(\hat{r}) \quad \phi^{1,u}_{\mathcal{K}_{3,4}}(r)\,\chi_{\mathcal{K}_3}(\hat{r}) \\
\times &\sum_{l_2 m_2 a_2} \int d\mathbf{r}' \quad \phi^{1,u*}_{\mathcal{K}_{4,5}}(r')\,\chi_{\mathcal{K}_5}(\hat{r'}) \quad (\Delta^{a_2}_{Al_2m_2}(r')\, W^{a_2}_{l_2m_2}(\hat{r}'))^* \quad \phi^{2,u}_{\mathcal{K}_{6,7}}(r')\,\chi_{\mathcal{K}_7}(\hat{r'}) \\
+ &\sum_{l_1 m_1 a_1} \int d\mathbf{r} \quad \phi^{2,u*}_{\mathcal{K}_{1,2}}(r)\,\chi_{\mathcal{K}_2}(\hat{r}) \quad \Delta^{a_1}_{Bl_1m_1}(r)\,\hat{\sigma}\mathbf{b}\, W^{a_1}_{l_1m_1}(\hat{r}) \quad \phi^{1,u}_{\mathcal{K}_{3,4}}(r)\,\chi_{\mathcal{K}_3}(\hat{r}) \\
\times &\sum_{l_2 m_2 a_2} \int d\mathbf{r}' \quad \phi^{1,u*}_{\mathcal{K}_{4,5}}(r')\,\chi_{\mathcal{K}_5}(\hat{r'}) \quad (\Delta^{a_2}_{Bl_2m_2}(r)\,\hat{\sigma}\mathbf{b}\, W^{a_2}_{l_2m_2}(\hat{r}))^* \quad \phi^{2,u}_{\mathcal{K}_{6,7}}(r')\,\chi_{\mathcal{K}_7}(\hat{r'}) \\
+ &\sum_{l_1 m_1 a_1} \int d\mathbf{r} \quad \phi^{2,u*}_{\mathcal{K}_{1,2}}(r)\,\chi_{\mathcal{K}_2}(\hat{r}) \quad \Delta^{a_1}_{Bl_1m_1}(r)\,\hat{\sigma}\mathbf{b}\, W^{a_1}_{l_1m_1}(\hat{r}) \quad \phi^{1,u}_{\mathcal{K}_{3,4}}(r)\,\chi_{\mathcal{K}_3}(\hat{r}) \\
\times &\sum_{l_2 m_2 a_2} \int d\mathbf{r}' \quad \phi^{1,u*}_{\mathcal{K}_{4,5}}(r')\,\chi_{\mathcal{K}_5}(\hat{r'}) \; (B^{m_2}_{l_2}(r)\,\hat{\sigma}\,(\mathbf{A}_0\times\mathbf{b})\,Y^{m_2}_{l_2}(\hat{r}))^* \quad \phi^{2,u}_{\mathcal{K}_{6,7}}(r')\,\chi_{\mathcal{K}_7}(\hat{r'}) \\
+ &\sum_{l_1 m_1 a_1} \int d\mathbf{r} \quad \phi^{2,u*}_{\mathcal{K}_{1,2}}(r')\,\chi_{\mathcal{K}_2}(\hat{r}) \quad B^{m_1}_{l_1}(r)\,\hat{\sigma}\,(\mathbf{A}_0\times\mathbf{b})\,Y^{m_1}_{l_1}(\hat{r}) \quad \phi^{1,u}_{\mathcal{K}_{3,4}}(r)\,\chi_{\mathcal{K}_3}(\hat{r}) \\
\times &\sum_{l_2 m_2 a_2} \int d\mathbf{r}' \quad \phi^{1,u*}_{\mathcal{K}_{4,5}}(r')\,\chi_{\mathcal{K}_5}(\hat{r'}) \quad (\Delta^{a_2}_{Al_2m_2}(r')\, W^{a_2}_{l_2m_2}(\hat{r}'))^* \quad \phi^{2,u}_{\mathcal{K}_{6,7}}(r')\,\chi_{\mathcal{K}_7}(\hat{r'})
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&+ \sum_{l_1 m_1 a_1} \int d\mathbf{r} \quad \phi^{2,u*}_{\mathcal{K}_{1,2}}(r')\, \chi_{\mathcal{K}_2}(\hat{r}) \quad B^{m_1}_{l_1}(r)\, \hat{\sigma}\, (\mathbf{A}_0 \times \mathbf{b})\, Y^{m_1}_{l_1}(\hat{r}) \quad \phi^{1,u}_{\mathcal{K}_{3,4}}(r)\, \chi_{\mathcal{K}_3}(\hat{r}) \\
&\times \sum_{l_2 m_2 a_2} \int d\mathbf{r}' \quad \phi^{1,u*}_{\mathcal{K}_{4,5}}(r')\, \chi_{\mathcal{K}_5}(\hat{r'}) \quad (\Delta^{a_2}_{B l_2 m_2}(r)\, \hat{\sigma}\mathbf{b}\, W^{a_2}_{l_2 m_2}(\hat{r}))^* \quad \phi^{2,u}_{\mathcal{K}_{6,7}}(r')\, \chi_{\mathcal{K}_7}(\hat{r'}) \\
&+ \sum_{l_1 m_1 a_1} \int d\mathbf{r} \quad \phi^{2,u*}_{\mathcal{K}_{1,2}}(r)\, \chi_{\mathcal{K}_2}(\hat{r}) \quad B^{m_1}_{l_1}(r)\, \hat{\sigma}\, (\mathbf{A}_0 \times \mathbf{b})\, Y^{m_1}_{l_1}(\hat{r}) \quad \phi^{1,u}_{\mathcal{K}_{3,4}}(r)\, \chi_{\mathcal{K}_3}(\hat{r}) \\
&\times \sum_{l_2 m_2 a_2} \int d\mathbf{r}' \quad \phi^{1,u*}_{\mathcal{K}_{4,5}}(r')\, \chi_{\mathcal{K}_5}(\hat{r'})\, (B^{m_2}_{l_2}(r)\, \hat{\sigma}\, (\mathbf{A}_0 \times \mathbf{b})\, Y^{m_2}_{l_2}(\hat{r}))^* \quad \phi^{2,u}_{\mathcal{K}_{6,7}}(r')\, \chi_{\mathcal{K}_7}(\hat{r'}).
\end{aligned}
$$

In der letzten Gleichung ist der Energiefaktor der Greensfunktion des Anfangszustandes vernachlässigt worden. Es ist ersichtlich, daß jeder Beitrag zum Photostrom in ein Produkt aus zwei Einfachintegralen zerfällt. Diese können nun noch nach Radial- und Winkelanteilen zerlegt werden. Für den ersten Summanden der vorangegangenen Formel ergibt sich dann:

$$
\begin{aligned}
&\sum_{l_1 m_1 a_1} \int d\mathbf{r} \quad \phi^{2,u*}_{\mathcal{K}_{1,2}}(r)\, \chi_{\mathcal{K}_2}(\hat{r}) \quad \Delta^{a_1}_{A l_1 m_1}(r)\, W^{a_1}_{l_1 m_1}(\hat{r}) \quad \phi^{1,u}_{\mathcal{K}_{3,4}}(r)\, \chi_{\mathcal{K}_3}(\hat{r}) \\
&\times \sum_{l_2 m_2 a_2} \int d\mathbf{r}' \quad \phi^{1,u*}_{\mathcal{K}_{4,5}}(r')\, \chi_{\mathcal{K}_5}(\hat{r'})\, (\Delta^{a_2}_{A l_2 m_2}(r')\, W^{a_2}_{l_2 m_2}(\hat{r}'))^* \quad \phi^{2,u}_{\mathcal{K}_{6,7}}(r')\, \chi_{\mathcal{K}_7}(\hat{r'}) =
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\sum_{\substack{l1m1a \\ l_2 m_2 a_2}} &\int dr\, r^2\, \phi^{2,u*}_{\mathcal{K}_{1,2}}(r)\, \Delta^{a_1}_{A l_1 m_1}(r)\, \phi^{1,u}_{\mathcal{K}_{3,4}}(r) \times \int dr'\, r'^2\, \phi^{1,u*}_{\mathcal{K}_{4,5}}(r')\, \Delta^{a_2*}_{A_2 m_2}(r')\, \phi^{2,u}_{\mathcal{K}_{6,7}}(r') \\
&\times \int d\hat{r}\, \chi_{\mathcal{K}_2}(\hat{r})\, W^{a_1}_{l_1 m_1}(\hat{r})\, \chi_{\mathcal{K}_3}(\hat{r}) \times \int d\hat{r}'\, \chi_{\mathcal{K}_5}(\hat{r'})\, W^{a_2}_{l_2 m_2}(\hat{r}')^*\, \chi_{\mathcal{K}_7}(\hat{r'}).
\end{aligned}
$$

Wird mit allen 64 Beiträgen gleichermaßen verfahren, so zeigt sich, daß die vier verschiedenen Anteile des Dipoloperators derart mit den beiden Komponenten der Dirac-Wellenfunktion kombinieren, daß acht verschiedene Winkel- und Radialmatrixelemente übrig bleiben, aus denen sich letztlich der Photostrom berechnen läßt. Diese Matrixelemente werden im folgenden definiert.

3.4.1 Definition der Winkelmatrixelemente

Die Winkelmatrixelemente werden mit $\mathcal{D}$, $\mathcal{A}$, $\mathcal{E}$ und $\mathcal{F}$ bezeichnet. Sie sind unabhängig von der Endzustandsenergie und müssen daher zur Berechnung eines Photoemissionsspektrums nur einmal ausgewertet werden. Die Winkelmatrixelemente hängen von dem Vektorpotential des einlaufenden Wellenfeldes, also von der Richtung des einfallenden Lichtfeldes, sowie von dessen Polarisation ab. Außerdem beeinflußt die Richtung eines vorhandenen Magnetfeldes die $\mathcal{E}, \mathcal{F}$- Anteile. Für die Nullkomponente des Potentials, d.h. für l=0 und m=0, spiegeln die Winkelmatrixelemente die allgemein bekannten Dipolauswahlregeln wieder, also

$l - l' = \pm 1, \qquad m - m' = 0, \pm 1,$

bzw.

$\kappa + \kappa' = 0, \qquad \kappa - \kappa' = \pm 1, \qquad \mu + \mu' = 0, \pm 1.$

Die Winkelmatrixelemente haben im einzelnen folgendes Aussehen:

$$\mathcal{A}^{\pm,l,m}_{\mathcal{K},\bar{\mathcal{K}}'} = \int d\Omega\ \chi^{t*}_{\mathcal{K}}(\hat{\mathbf{r}})\ \sigma\mathbf{A}\ Y_l^m(\hat{r})\ \chi_{\bar{\mathcal{K}}''}(\hat{r}) \tag{3.70}$$

$$\mathcal{A}^{\mp,l,m}_{\bar{\mathcal{K}},\mathcal{K}'} = \int d\Omega\ \chi^{t*}_{\bar{\mathcal{K}}}(\hat{r})\ \sigma\mathbf{A}\ Y_l^m(\hat{r})\ \chi_{\mathcal{K}'}(\hat{r}) \tag{3.71}$$

$$\mathcal{E}^{+}_{\mathcal{K},\mathcal{K}'} = \int d\Omega\ \chi^{t*}_{\mathcal{K}}(\hat{r})\ \sigma(\mathbf{A}\times\mathbf{b})\ Y_l^m(\hat{r})\ \chi_{\mathcal{K}'}(\hat{r}) \tag{3.72}$$

$$\mathcal{E}^{-}_{\bar{\mathcal{K}},\bar{\mathcal{K}}'} = \int d\Omega\ \chi^{t*}_{\bar{K}}(\hat{r})\ \sigma(\mathbf{A}\times\mathbf{b})\ Y_l^m(\hat{r})\ \chi_{\bar{K}'}(\hat{r}) \tag{3.73}$$

$$\mathcal{D}^{+,l,m,a}_{\mathcal{K},\mathcal{K}'} = \int d\Omega\ \chi^{t*}_{\mathcal{K}}(\hat{r})\ W^a_{l,m}(\hat{r})\ \chi_{\mathcal{K}'}(\hat{r}) \tag{3.74}$$

$$\mathcal{D}^{-,l,m,a}_{\bar{\mathcal{K}},\bar{K}'} = \int d\Omega\ \chi^{t*}_{\bar{\mathcal{K}}}(\hat{r})\ W^a_{l,m}(\hat{r})\ \chi_{\bar{\mathcal{K}}'}(\hat{r}) \tag{3.75}$$

$$\mathcal{F}^{+,l,m,a}_{\mathcal{K},\mathcal{K}'} = \int d\Omega\ \chi^{t*}_{\mathcal{K}}(\hat{r})\ \sigma\mathbf{b}\ W^a_{l,m}(\hat{r})\ \chi_{\mathcal{K}'}(\hat{r}) \tag{3.76}$$

$$\mathcal{F}^{-,l,m,a}_{\bar{\mathcal{K}},\bar{\mathcal{K}}'} = \int d\Omega\ \chi^{t*}_{\bar{\mathcal{K}}}(\hat{r})\ \sigma\mathbf{b}\ W^a_{l,m}(\hat{r})\ \chi_{\bar{\mathcal{K}}'}(\hat{r}). \tag{3.77}$$

3.4.2 Die Radialmatrixelemente

Die Radialmatrixelemente beinhalten die radialen Wellenfunktionen, sowie die entsprechenden radialen Anteile des Dipoloperators. Damit hängen sie explizit von der Form des Potentials $V(\mathbf{r})$ und des Magnetfeldes $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ ab. Außerdem enthalten sie über die Endzustandswellenfunktion eine Energieabhängigkeit. Sie sind wie folgt definiert:

$$\mathcal{R}^{\mathcal{D}uu}_{q,\mathcal{K}_{nmop}} = \int r^2 dr\, \phi^{2,u*}_{\mathcal{K}_{n,m}}(r)\, \Delta^{b,l,m}_A(r)\, \phi^{1,u}_{\mathcal{K}_{o,p}}(r) \tag{3.78}$$

$$\mathcal{R}^{\mathcal{D}dd}_{q,\mathcal{K}_{nmop}} = \int r^2 dr\, \phi^{2,d*}_{\overline{\mathcal{K}}_{n,m}}(r)\, \Delta^{b,l,m}_A(r)\, \phi^{1,d}_{\overline{\mathcal{K}}_{o,p}}(r) \tag{3.79}$$

$$\mathcal{R}^{\mathcal{A}ud}_{r,\mathcal{K}_{nmop}} = \int r^2 dr\, \phi^{2,u*}_{\mathcal{K}_{n,m}}(r)\, V^m_l(r)\, \phi^{1,d}_{\overline{\mathcal{K}}_{o,p}}(r) \tag{3.80}$$

$$\mathcal{R}^{\mathcal{A}du}_{r,\mathcal{K}_{nmop}} = \int r^2 dr\, \phi^{2,d*}_{\overline{\mathcal{K}}_{n,m}}(r)\, V^m_l(r)\, \phi^{1,u}_{\mathcal{K}_{o,p}}(r) \tag{3.81}$$

$$\mathcal{R}^{\mathcal{F}uu}_{q,\mathcal{K}_{nmop}} = \int r^2 dr\, \phi^{2,u*}_{\mathcal{K}_{n,m}}(r)\, \Delta^{b,l,m}_B(r)\, \phi^{1,u}_{\mathcal{K}_{o,p}}(r) \tag{3.82}$$

$$\mathcal{R}^{\mathcal{F}dd}_{q,\mathcal{K}_{nmop}} = \int r^2 dr\, \phi^{2,d*}_{\overline{\mathcal{K}}_{n,m}}(r)\, \Delta^{b,l,m}_B(r)\, \phi^{1,d}_{\overline{\mathcal{K}}_{o,p}}(r) \tag{3.83}$$

$$\mathcal{R}^{\mathcal{E}uu}_{r,\mathcal{K}_{nmop}} = \int r^2 dr\, \phi^{2,u*}_{\mathcal{K}_{n,m}}(r)\, B^m_l(r)\, \phi^{1,u}_{\mathcal{K}_{o,p}}(r) \tag{3.84}$$

$$\mathcal{R}^{\mathcal{E}dd}_{r,\mathcal{K}_{nmop}} = \int r^2 dr\, \phi^{2,d*}_{\overline{\mathcal{K}}_{n,m}}(r)\, B^m_l(r)\, \phi^{1,d}_{\overline{\mathcal{K}}_{o,p}}(r), \tag{3.85}$$

mit q=(b,l,m) und r=(l,m).

3.4.3 Die Z-Matrix

Mit Hilfe der in den beiden vorangegangenen Kapiteln definierten Matrixelemente läßt sich schließlich eine kompakte Darstellung der Gleichung 2.11 angeben:

$$I = -\frac{1}{\pi} Im \sum_{\mathcal{K}_1,\mathcal{K}_2} A_{\mathcal{K}_1}\, Z^{j,n}_{\mathcal{K}_1,\mathcal{K}_2}\, A^*_{\mathcal{K}_2}. \tag{3.86}$$

Hierbei wurden die Matrixelemente zur Matrix Z zusammengefaßt, die folgendermaßen definiert ist:

$$Z^{j,n}_{\mathcal{K}_1,\mathcal{K}_5}(E) = \sum_{f,g=1}^{8} \sum_{\substack{\eta \\ v(g),v(f)}} \sum_{\mathcal{K}_2-\mathcal{K}_6} \frac{\Sigma_c}{(E-\varepsilon_\eta)^2+\Sigma_c^2}\, D^f_{\mathcal{K}_{1,3}}\, R^f_{\mathcal{K}_{1,2,3,4}} R^{g*}_{\mathcal{K}_{4,5,6,7}}\, D^{g*}_{\mathcal{K}_{4,6}}, \tag{3.87}$$

wobei gilt:

$$D^f_{j,k}, D^g_{j,k} \in \{\mathcal{D}, \mathcal{A}, \mathcal{E}, \mathcal{F}\} \tag{3.88}$$

$$R^f_{j,k,o,p}, R^g_{j,k,o,p} \in \{\mathcal{R}^{\mathcal{D}}, \mathcal{R}^{\mathcal{A}}, \mathcal{R}^{\mathcal{E}}, \mathcal{R}^{\mathcal{F}}\}. \tag{3.89}$$

Die erste Summe aus Gl.3.87 läuft über alle 8 verschiedenen Winkelmatrixelemente, von denen alle miteinander kombinieren. Insgesamt entstehen so 64 Beiträge, die aufzusummieren sind. Die Summe über η summiert über alle verschiedenen Core-Zustände mit ihren Eigenwerten ϵ_η. Weiterhin summieren die $v(f)$ und $v(g)$ über die übrigen zu den entsprechenden Matrixelementen gehörenden Parameter l, m und b. Schließlich wird noch über alle Quantenzahlen $\kappa\mu$ summiert, die der Übersichtlichkeit halber mit $\mathcal{K}$ bezeichnet sind.

Kapitel 4

Röntgen-Photoelektronenbeugung

Bei der Röntgen-Photoelektronenbeugung werden Photoelektronen unter variablem Emissionswinkel und festem Einfallswinkel detektiert. Die aus den Core-Schalen emittierten Elektronen werden an den Ionenrümpfen des Kristalls gebeugt und in bestimmten Richtungen fokussiert. Die Struktur eines gemessenen Beugungsspektrums läßt daher Rückschlüsse auf die Beschaffenheit des untersuchten Systems zu. Mit hochauflösender Synchrotronstrahlung lassen sich auf diese Weise z.B. auch Adsorbatgeometrien bestimmen, die anderen Methoden nur schwer zugänglich sind. Das physikalische Prinzip der Photoelektronenbeugung besteht in der Streuung angeregter Photoelektronenwellen an umliegenden Atomen. Um eine theoretische Vorhersage über Röntgen-Photoelektronenbeugungsspektren (XPD x-ray photoelectron diffraction) treffen zu können, muß daher ein Formalismus verwendet werden, der auch Elektronen in stark gebundenen Zuständen beschreiben kann. Der im vorangegangenen Kapitel entwickelte Formalismus wird in diesem Kapitel zur Beschreibung der Photoelektronenbeugung an einer Ni(001) Oberfläche herangezogen. Rechnungen und experimentelle Daten werden verglichen.

4.1 Photoelektronenbeugung an Ni(001)

Das vorliegende Photoemissionsprogramm enthält eine komplette Implementation des KKR-Vielfachstreuformalismus. Aus diesem Grund ist es auch möglich, Streuexperimente wie z.B. (SP)LEED zu simulieren. Die Erweiterung des Programmes für den Bereich stark gebundener Core-Elektronen ermöglicht es nun auch, Photoelektronenbeugung im Röntgenbereich (XPD x-ray photoelectron diffraction) zu untersuchen. Als ein Beispiel soll hier XPD an der Ni(001) Oberfläche vorgestellt werden. Die Untersuchung dieses Systems mit dem entwickelten Photoemissions-

programm stellt hohe Anforderungen an den Vielfachstreuformalismus und ist in sofern dazu geeignet, die im letzten Kapitel entwickelten theoretischen Grundlagen zu verifizieren.
Bei der Photoelektronenbeugung wird unter einem bestimmten Winkel Licht auf die zu untersuchende Oberfläche eingestrahlt. Die emittierten Elektronen werden winkelaufgelöst mit einer festen kinetischen Energie detektiert. Die Z-Matrix (Kap. 3.4.3) muß für eine solche Rechnung nur ein einziges Mal ausgewertet werden, da sie lediglich vom Einfallswinkel des Lichtes und von der kinetischen Energie des Endzustandes abhängt. Der ganze Vielfachstreuformalismus fließt in die Berechnung der Vielfachstreukoeffizienten (Gl. 3.58) ein. Diese werden für jeden Detektionswinkel neu berechnet und dann mit der Z-Matrix zusammen ausgewertet, um die Intensität des Photostroms zu ermitteln. Es zeigt sich, daß unterschiedliche Aspekte der Photoemission unterschiedliche Anforderungen an die Beschreibung der Vielfachstreuung stellen. So setzt z.B. die XPD-Untersuchung aufgrund der starken Winkelabhängigkeit eine sehr exakte Beschreibung der Vielfachstreuung voraus. Die Vielfachstreuung wird kontrolliert über die Anzahl von Gittervektoren, die die jeweiligen Streuzentren (Atompositionen) repräsentieren. Da der verwendete Vielfachstreuformalismus auf einer Beschreibung mittels einzelnen Schichten beruht, werden nur die in einer Schicht liegenden Gittervektoren berücksichtigt. Die Gittervektoren, die eine Komponente in Richtung der Oberflächennormalen enthalten, werden durch die Propagation zwischen den Schichten mit in den Formalismus einbezogen. Abb. 4.1 veranschaulicht das Streubild am Beispiel der einfachen (001) Oberfläche. Um die Kristallsymmetrie zu erhalten, muß bei der Auswahl von Gittervektoren darauf geachtet werden, daß immer ein kompletter Ring von Gittervektoren mit einbezogen wird. In dem zu untersuchenden System sind folgende Anzahlen sinnvoll: 1 (nur das Streuzentrum), 5, 9, 13, 21,... Desweiteren sind noch Berechnungen für 61, 97 und 120 Gittervektoren durchgeführt worden. Eine Anzahl von 120 Gittervektoren stellt bereits einen sehr hohen Anspruch an Speicherkapazität und Rechenzeit und ist hier nur als Grenzfall zu verstehen. Bestimmte Materialien benötigen aber zu ihrer Beschreibung z.B. aufgrund einer relativ offenen Kristallstruktur durchaus eine Anzahl von 60-70 Gittervektoren.

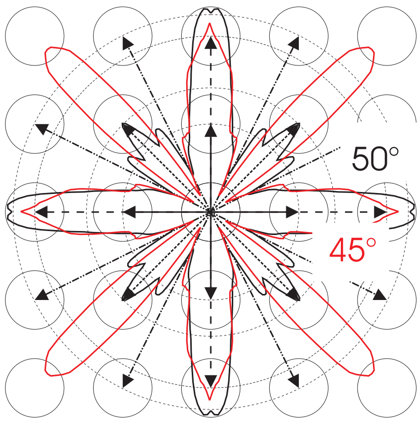

Abbildung 4.1: Mögliche Gittervektoren für die (001)-Oberfläche. Eingezeichnet sind außerdem Beugungsspektren für unterschiedliche Polarwinkel.

Die an der Ni(001)-Oberfläche durchgeführten Rechnungen werden verglichen mit den experimentellen Ergebnissen von Osterwalder et al [41]. Bei der Messung handelt es sich um hochaufgelöste Photoelektronenbeugung an der Ni(001)-Oberfläche. Die Winkelauflösung wird in dieser Arbeit mit ca. $\pm 1°$ angegeben. Angeregt werden die Ni $2p_{3/2}$ core-level mit Al K_α Strahlung. Die gemessenen Photoelektronen haben damit eine Energie von $E_{kin} = 632\,eV$. Aufgrund der hohen experimentellen Auflösung berücksichtigen die folgenden Rechnungen keine Winkelakzeptanzen. Die experimentellen Vorgaben sind für die Berechnungen übernommen worden. Für die kinetische Energie der Elektronen mußte jedoch eine geringfügig höhere Energie von $E_{kin} = 647\,eV$ gewählt werden, um eine Übereinstimmung in der dargestellten Form zu erreichen.

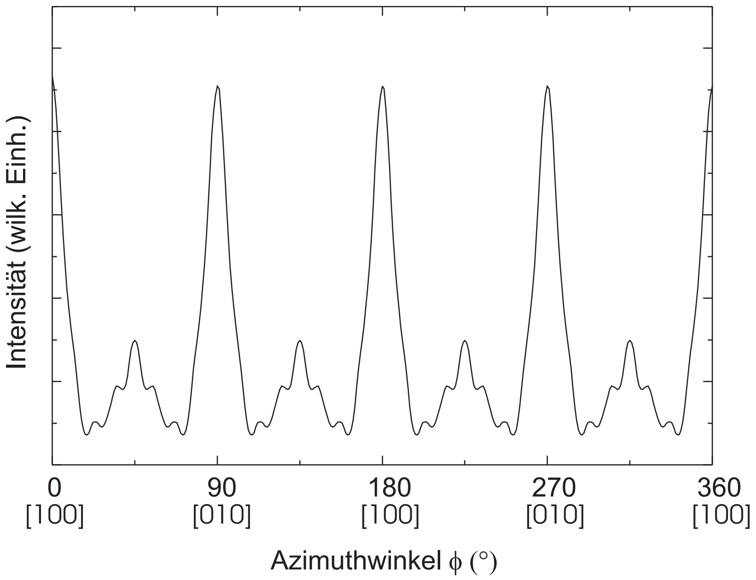

Abbildung 4.2: Ni(001)-Azimuthspektrum bei einem Polarwinkel von 56°. Die Hauptsymmetrierichtungen sind entsprechend gekennzeichnet.

Das Azimuthspektrum in Abb. 4.2, berechnet über einen Winkel von 360°, zeigt die vierzählige Symmetrie der Ni(001)-Oberfläche. Für dieses Spektrum wurde eine Polarwinkeleinstellung von 46° gewählt, wobei 21 Gittervektoren in der Rechnung berücksichtigt wurden. Klar zu erkennen sind die Peaks in den niedrig indizierten Richtungen [100], [010], etc. Sie korrelieren mit den Richtungen der nächsten Nachbarn und werden durch starke Vorwärtsstreuung in die entsprechenden Richtungen erzeugt. Um dieses zu veranschaulichen, sind in Abb.4.1 Polarwinkelplots (für den Azimuthwinkel) für unterschiedliche Polarwinkel von 50° und 45° eingezeichnet.

Die Maxima liegen in den Richtungen der nächsten Nachbarn.

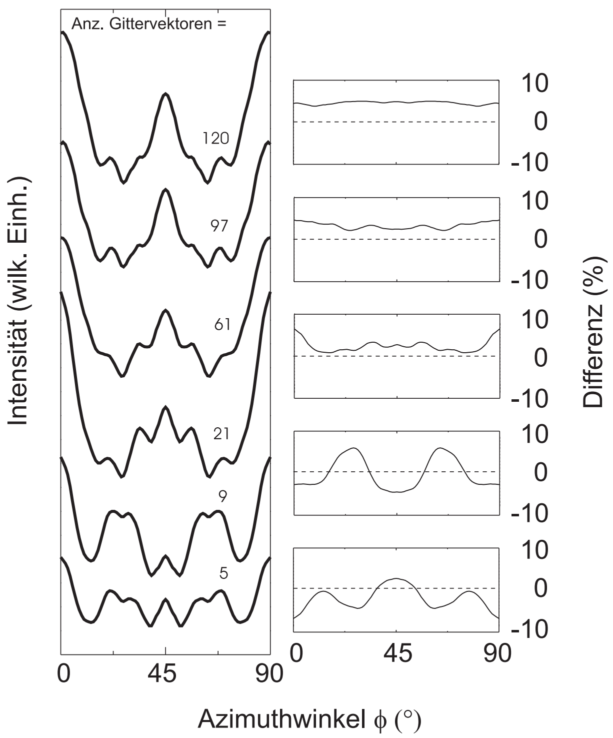

Abbildung 4.3: Ni(001)-Azimuthspektren für unterschiedliche Anzahlen von Gittervektoren (linke Seite). Rechte Seite: Prozentuale Abweichung zweier aufeinanderfolgender Azimuthspektren.

Abb. 4.3 gibt den Einfluß der unterschiedlichen Anzahl von Gittervektoren für einen festen Polarwinkel von 47° wieder. Dabei zeigt die linke Grafik das Azimuthspektrum, während die rechte Seite die jeweilige prozentuale Abweichung aufeinanderfolgender Spektren wiedergibt. Die prozentuale Abweichung in % nimmt mit zunehmender Größe des Gitters von 6,9 % (zwischen 5 und 9 Gittervektoren) auf 1,6 % (zwischen 97 und 120 Gittervektoren) ab. Wird die minimale und die maximale Anzahl von Gittervektoren verglichen, so ergibt sich eine maximale Abweichung von 18 %. Diese maximale Abweichung liegt bei einem Azimuthwinkel von 45°. Der Peak, der sich unter dem gegebenen Winkel herausbildet, gehört zur [111]-Richtung des Ni-fcc Kristalls und erreicht sein Maximum bei einem Winkel von $\phi = 45°$ bzw. $\theta = 54,7°$. Die zugehörigen Streuer liegen vom Streuzentrum weiter entfernt, so daß dieser Peak erst bei der zweiten Schale von Gittervektoren anfängt sich herauszubilden. Bei einer Anzahl von 61 Gittervektoren hat schließlich das Beugungsspektrum seine endgültige Form erreicht. Zusätzliche Gittervektoren liefern lediglich noch geringfügige Intensitätsänderungen.

Abb. 4.4 zeigt komplette dreidimensionale XPD-Spektren in dem Polarwinkelbereich von 40° bis 50°, der auch von Osterwalder untersucht wurde. Der Azimuthwinkel beschränkt sich in diesen Rechnungen auf den irreduziblen Bereich von $0-90°$. Der θ- und ϕ-Achse liegen damit unterschiedliche Skalierungen zugrunde. Da die Rechnungen für unterschiedliche Anzahlen von Gittervektoren durchgeführt wurden, läßt sich auch hier erkennen, welche Strukturen durch welche Gittervektoren hervorgerufen werden. In der Abbildung sind von unten nach oben die XPD-Spektren für 5, 21, 61 und 120 Gittervektoren dargestellt. Alle Spektren sind auf 1 normiert und in gleicher Skalierung dargestellt. Es zeigt sich, daß fünf Gittervektoren bereits ausreichen, um die ausgeprägten Randstrukturen bei 0° bzw. 90° wiederzugeben. Der Grund dafür ist, daß diese Strukturen durch starke Vorwärtsstreuung der nächsten Nachbarn hervorgerufen werden. Diese sind durch die vier zusätzlichen Gittervektoren in der Berechnung mit berücksichtigt worden. Das Maximum dieser Peaks sollte sich bei einem Polarwinkel von $\theta = 45°$ herausbilden, was der [011]- bzw. der [101]-Richtung im fcc-Kristall entspricht (in Abb. 4.4 mit a gekennzeichnet). Dies wird sowohl durch das Experiment als auch durch die Rechnungen bestätigt. Das Experiment zeigt allerdings eine ausgeprägtere Struktur als die Rechnung. Um die zusätzlichen Strukturen in dem XPD-Spektrum für 5 Gittervektoren zu verstehen, muß noch einmal darauf hingewiesen werden, daß es sich bei dem Streuformalismus um einen Schichtstreuformalismus handelt. Die zusätzlichen Strukturen in dem Spektrum entstehen durch Interferenz der Beugungsmuster einzelner Streuer, die sich sowohl in der ersten als auch in den darauffolgenden Schichten befinden können.

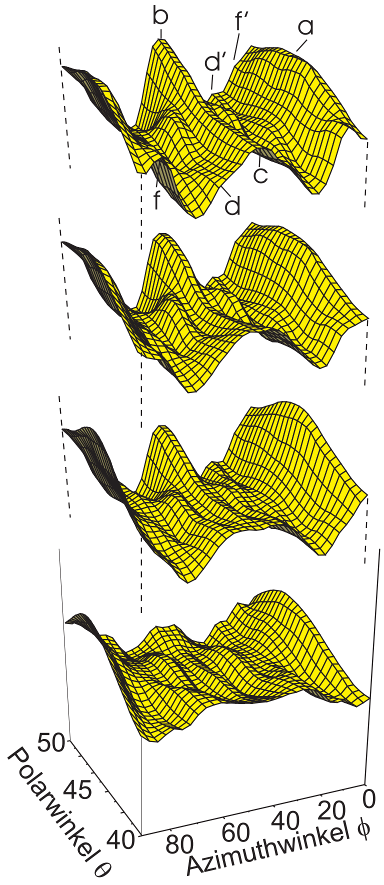

Abbildung 4.4: Dreidimensionale Beugungsspektren für die Ni(001)-Oberfläche. Von unten nach oben jeweils mit 5, 21 61 und 120 Gittervektoren.

Weitere Strukturen, die mit (b)-(f) beschrieben sind, bilden sich erst mit zunehmender Anzahl von Gittervektoren in den Rechnungen heraus. Neben (a) ist der mit (b) gekennzeichnete Peak am auffälligsten. Dieser korrespondiert mit der [111]-Richtung, die in der vorliegenden Kristallstruktur, wie bereits erwähnt, bei $\theta = 54,7°$ und $\phi = 45°$ liegt. Auch diese Struktur wird in den Rechnungen sehr gut wiedergegeben. Der charakteristische Abfall dieses Peaks für niedrigere Polarwinkel wird durch die Rechnungen jedoch nicht erfaßt. Während sich die Peaks (a) und (b) noch eindeutig bestimmten im Kristall ausgezeichneten Richtungen zuweisen lassen, ist dies für höher indizierte Streurichtungen nicht mehr der Fall. Der Grund dafür ist, daß die sehr niedrig indizierten Richtungen mit Streuern korrelieren, die sich verhältnismäßig nah am eigentlichen Streuzentrum befinden. Die Intensitäten sind damit höher, und die erzeugten Strukturen sind bzgl. der Winkel weiter voneinander entfernt. Mit höherer Indizierung wird die Dichte der Streustrukturen in einem bestimmten Winkelbereich größer. Es entstehen Interferenzmuster, die nicht mehr ohne weiteres bestimmten Richtungen im Kristall zugeordnet werden können.

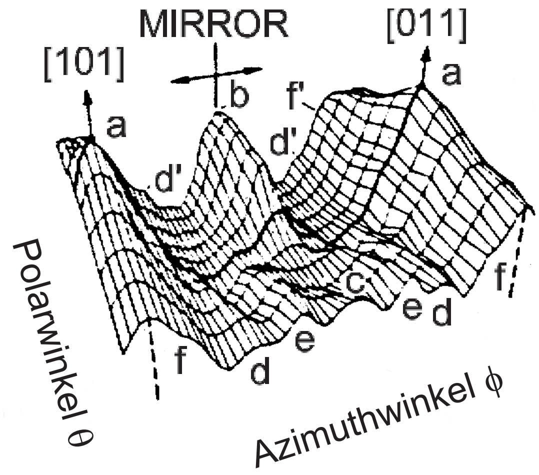

Abbildung 4.5: Experimentelles Beugungsspektrum für die Ni(001) Oberfläche.Die Achsen entsprechen denen aus Abb. 4.4.

Der weitere Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen von Osterwalder zeigt, daß das implementierte Photoemissionsprogramm in der Lage ist, fast sämtliche experimentell aufgelöste Strukturen in ihrer Position und Form wiederzugeben. Lediglich die mit (e) gekennzeichneten Peaks lassen sich in den Rechnungen nicht wiederfinden.

An dieser Stelle sollte darauf hingewiesen werden, daß für die Berechnung von Photoemissionsspektren eine geringere Anzahl von Gittervektoren benötigt wird, als dies bei XPD-Rechnungen der Fall ist. Der Vollständigkeit halber sind deshalb in Abb. 4.6 berechnete 2p Core-Level-Photoemissionsspektren von Ni für eine unterschiedliche Anzahl von Gittervektoren dargestellt. Wie zu erwarten, ändert sich die Struktur der Spektren aufgrund der unterschiedlichen Anzahl an Gittervektoren nicht. Lediglich die Intensität des Spektrums erhöht sich geringfügig. Die Spektren zeigen, daß eine geringe Anzahl von Gittervektoren bereits ausreicht, um ein Core-Level Photoemissionsspektrum quantitativ zu berechnen. Allerdings sollte dies nicht darüber hinwegtäuschen, daß bei unterschiedlichen Emissionswinkeln und Anregungsenergien u.U. eine größere Anzahl an Gittervektoren berücksichtigt werden muß, um bestimmte experimentelle Befunde zu simulieren.

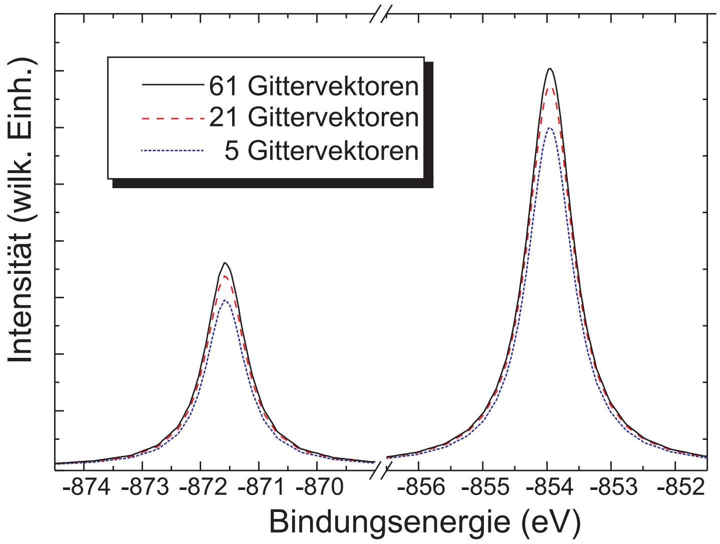

Abbildung 4.6: Ni(001) 2p Photoemissionsspektren berechnet für unterschiedliche Anzahlen von Gittervektoren.

Kapitel 5

Dichroismuseffekte in ferromagnetischen Materialien

In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl experimenteller Untersuchungen im Rahmen der Phototelektronenspektroskopie an magnetischen Materialien durchgeführt. Dabei ließen sich eine ganze Reihe unterschiedlicher Dichroismuseffekte nachweisen, die über Polarisation und Energie der verwendeten Strahlung klassifizierbar sind. Beispielsweise bezeichnet MDAD (magnetic dicroism in the angular distribution) den Dichrosimus bei der Verwendung unpolarisierter Strahlung, MLDAD und MCDAD den Dichroismus bei linear bzw. zirkular polarisierter Strahlung. Der Dichroismuseffekt für den energetischen Bereich der Röntgenstrahlung (MXD magnetic x-ray dicroism) wurde 1975 von Erskine und Stern [42] theoretisch vorhergesagt. In ihrer Arbeit ging es dabei um das magnetooptische Absorptionsspektrum der Ni M_{23}-Kante bei der Verwendung zirkular polarisierter Röntgenstrahlung. Erst Mitte der achziger Jahre wurde der Dichroismuseffekt in Röntgenabsorption von van der Laan et al. [4] für linear polarisierte, sowie von Schütz et al. [21] für zirkular polarisierte Röntgenstrahlung nachgewiesen. Die erste experimentelle Bestimmung des MCD-Effektes in einem Photoemissionsspektrum gelang 1990 Baumgarten et al. am Beispiel der Fe 2p Core-Level. Mittlerweile gehören Dichrosismusbestimmungen zu den Standardverfahren bei der Untersuchung magnetischer Materialien.

5.1 Ursache für den magnetischen Dichroismus

Seit der ersten Bestimmung des MCDAD [43] und des MLDAD [44] in den Anfängen der neunziger Jahre ist diese Untersuchungsmethode für magnetische Materialien zu einem Standardverfahren geworden, mit dem elektronische, chemische und magnetische Eigenschaften untersucht werden können. Dichrosimuseffekte werden sowohl in Valenzbandphotoemission [9, 45–48] als auch in der Core-Level Photoe-

mission [43, 49–61] und in der Röntgenabsorption und Emission [4, 21] beobachtet. Aufgrund der hohen Oberflächensensitivität kann diese spektroskopische Methode dazu dienen, magnetische Oberflächenstrukturen von Filmen oder Adsorbaten zu studieren.
Der Ursprung von Dichroismuseffekten liegt in dem gemeinsamen Auftreten von Spin-Bahn-Kopplung (SB-Kopplung) und Austauschaufspaltung begründet. Wegen der Abhängigkeit der Dipolauswahlregeln vom Gesamtdrehimpuls und dessen Projektion auf die magnetische Feldachse können diese Wechselwirkungen in der elektronischen Struktur magnetischer Materialien zu unterschiedlichen Photoemissionsspektren bei unterschiedlich gerichteten magnetischen Feldern führen.

Während der MCDAD Effekt sowohl unter Umkehr des Magnetfeldes als auch unter Verwendung von Licht unterschiedlicher Helizität beobachtet werden kann, ist die Messung des MLDAD bzw. MDAD auf die Umkehrung des Magnetfeldes angewiesen. Aufgrund experimenteller Gegebenheiten wird jedoch in der Regel auch bei MCDAD Messungen auf die Umkehrung des Magnetfeldes zurückgegriffen.

Der magnetische Dichroismus-Effekt kann folgendermaßen am Beispiel der Fe 2p Core-Zustände veranschaulicht werden:

Durch die SB-Kopplung wird die l-Entartung in den einzelnen atomaren Schalen aufgehoben, wodurch die $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ Zustände energetisch separiert werden. Diese Zustände gehören zu den beiden Gesamtdrehimpulsen $j = 3/2$ und $j = 1/2$. Da zur Beschreibung des MXD Spin-Bahn-Effekte erforderlich sind, empfiehlt es sich an dieser Stelle wiederum, die relativistische Notation aus Kap. 3 einzuführen. Die beiden SB-aufgespaltenen Core-Zustände werden dann mit $\kappa = -2$ ($j = 3/2$) und $\kappa = 1$ ($j = 1/2$) bezeichnet.
Unter dem Einfluß eines magnetischen Feldes spalten diese Zustände in ihre einzelnen μ-Subniveaus auf. Diese Aufspaltung wird als Austauschaufspaltung bezeichnet und liegt in der unterschiedlichen Spindichte der Core-Elektronen begründet. Ebert konnte zeigen, daß die Austauschaufspaltung eine Grundzustandseigenschaft ist, die in einer vollrelativistischen Berechnung der elektronischen Struktur nachweisbar ist [49][1]. Eine andere Begründung für die Austauschaufspaltung findet sich bei Mizuta und Kotani, die die energetische Separation als Resultat der Wechselwirkung des spinpolarisierten Valenzbandes mit dem Core-Loch verstehen [62]. In dieser Interpretation ist die Austauschaufspaltung keine Grundzustandseigenschaft und kann somit in einer Grundzustandsrechnung, z.B. im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie, nicht richtig bestimmt werden. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse von Ebert widerlegt. Allerdings zeigt die Interpretation von Mizuta et al. eine weitere mögliche Ursache des MXD auf, die dessen Intensität durchaus beeinflussen kann. Experimentell sind die beiden Mechanismen nicht zu unterschei-

[1] siehe auch Kap. 3.2

den, da bei der Messung natürlich das Core-Loch vorhanden ist. Im Rahmen des hier verwendeten Einteilchenbildes existiert aber keine Wechselwirkung des Core-Loches mit dem spinpolarisierten Valenzband und kann somit auch nicht zum MXD Effekt beitragen.

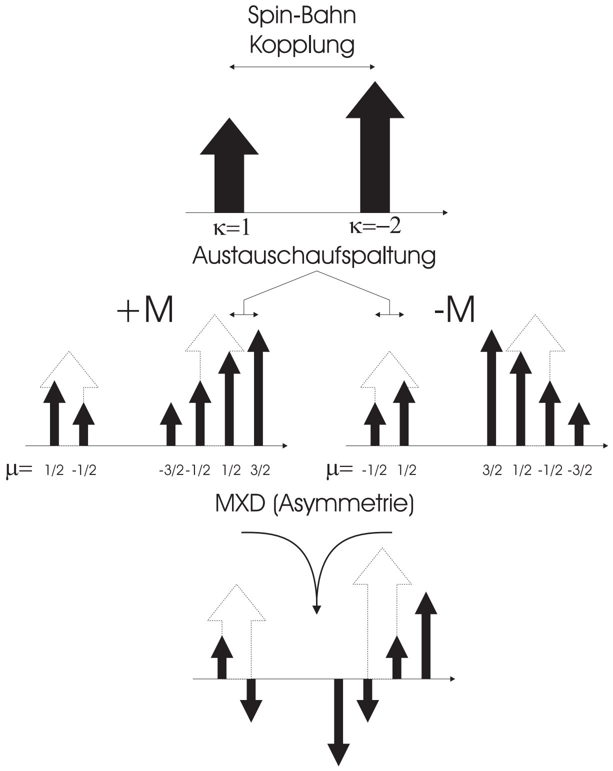

Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Energieniveau-Aufspaltung durch den Einfluß unterschiedlich gerichteter magnetischer Felder. Die Pfeile geben die unterschiedlichen Emissionsintensitäten aufgrund der Dipolauswahlregeln wieder.

Es zeigt sich, daß durch die Austauschwechselwirkung die $-\mu$ Zustände für $\kappa = -2$ zu höheren, die $+\mu$-Zustände zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben werden. Aufgrund der unterschiedlichen Ausrichtung des Elektronenspins relativ zum Bahndrehimpuls, nämlich l+s (für $2p_{3/2}$) und l-s (für $2p_{1/2}$), ist diese Verschiebung für die $\kappa = 1$ Niveaus entgegengesetzt gerichtet, also für $-\mu$ zu niedrigeren und für $+\mu$ zu höheren Bindungsenergien. Damit ergibt sich die in Abb. 5.1 schematisch angegebene energetische Aufspaltung der Fe 2p Niveaus in die unterschiedlichen μ-Subniveaus. Die Charakterisierung der einzelnen Eigenzustände durch die μ-Quantenzahl in Abb. 5.1 ist genaugenommen nicht korrekt, da die Spinpolarisation, wie in Kap. 3.2 erläutert wurde, zu zusätzlichen Kopplungen der Zustände mit gleicher μ-Quantenzahl führt. In dem vorliegenden Beispiel der Fe 2p Niveaus spielt diese Kopplung allerdings nur eine sehr untergeordnete Rolle, da die Austauschaufspaltung nur ca. 2.5 % der Spin-Bahn-Aufspaltung ausmacht. Aus diesem Grund darf die Kopplung für die Fe 2p Zustände vernachlässigt werden und die μ-Quantenzahl ist noch immer als gute Quantenzahl anzusehen.

Die Richtung des Magnetfeldes definiert die magnetische Quantisierungsachse. Durch Umkehrung dieser Achse vertauschen, relativ zueinander, die Vorzeichen der μ-Quantenzahlen, da diese die Projektion auf den positiven bzw. negativen Bereich der Quantisierungsachse darstellen. Deshalb haben Zustände mit den relativistischen Quantenzahlen κ, μ in einem magnetischen Feld $+\mathbf{M}$ den gleichen Energieeigenwert wie Zustände mit den Quantenzahlen $\kappa, -\mu$ in einem magnetischen Feld -**M**. Liegen zusätzlich, bedingt durch die Dipolauswahlregeln, unterschiedliche Emissionsintensitäten aus den einzelnen μ-Core-Leveln vor, so führt dies zu unterschiedlichen Photoemissionsspektren für die beiden Magnetfeldrichtungen. Dieser Effekt ist in Abb. 5.1 durch unterschiedlich lange Pfeile veranschaulicht. Die Emissionsintensitäten werden im wesentlichen durch die $\mathcal{D}$- und $\mathcal{A}$-Winkelmatrixelemente aus Kap. 3.4.1 bestimmt. Diese sind jedoch unabhängig von der Richtung des magnetischen Feldes. Deshalb kommt es bei einer Umkehr des Magnetfeldes lediglich zu einer Verschiebung der Intensität gemäß der Verschiebung des Core-Zustandes.
Die Asymmetrie, die den Dichroismuseffekt beschreibt, läßt sich aus den Intensitäten für beide Magnetfeldrichtungen berechnen. In der folgenden Formel bezeichnen $\mathrm{I}^{+/-}$ die Photoemissionsintensitäten für positive bzw. negative Magnetfeldrichtung:

$$A_{MXD} = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-}. \tag{5.1}$$

Der Grund für die verschiedenen Intensitäten $I^{\pm}$ liegt in der Spin-Bahn-Kopplung begründet. Diese kann unter bestimmten Umständen dazu führen, daß Elektronen mit Spin-Up bzw. Spin-Down unterschiedlich stark angeregt werden, was wiederum zu einer Spin-Polarisation (**P**) führt. Diese ist definiert durch:

$$P = \frac{I^{\uparrow} - I^{\downarrow}}{I^{\uparrow} + I^{\downarrow}}, \tag{5.2}$$

wobei die $I^{\uparrow\downarrow}$ in diesem Fall die Photoelektronenintensitäten für die verschiedenen Spinzustände darstellen. Eine Spin-Polarisation aufgrund der SB-Kopplung kann auch in nicht magnetischen Materialien auftreten. Zusammen mit der Austauschaufspaltung führt sie bei magnetischen Materialien zu einem Dichroismuseffekt, wenn **P** eine Komponente in Richtung des Magnetischen Feldes (**M**) besitzt. Das Auftreten einer Spin-Polarisation ist an bestimmte Lichtpolarisationen und Oberflächengeometrien gebunden. Für zirkular polarisiertes Licht ist **P** entlang der Helizität des Lichtes gerichtet. In diesem Fall wird der Effekt als Fano-Effekt bezeichnet [63]. In den letzten Jahren wurden unterschiedliche Spinpolarisationseffekte auch für linear- und unpolarisierte Strahlung entdeckt [64–69]. Die umfassende Arbeit über das Auftreten von magnetischen Dichroismuseffekten von Feder und Henk [70] zeigt, daß magnetischer Dichroismus nur dann auftreten kann, wenn es keine räumliche Transformation gibt, die das Vorzeichen von **M** verändert, den Rest des Systems jedoch unverändert läßt. In der Transformation sind dabei alle relevanten Größen (halbunendlicher Kristall, Magnetisierung **M**, einfallendes Licht und dessen Polarisation, Detektionsrichtung) zu berücksichtigen. Für den MLDAD und den MCDAD sind in Abb. 5.2 Beispielhaft zwei Streugeometrien dargestellt, unter denen ein magnetischer Dichroismus zu beobachten ist. Für linear polarisiertes Licht (Abb. 5.2 (a)) gilt, daß die Spinpolarisation aus Symmetriegründen für p-polarisiertes Licht in y-Richtung (**P**), für s-polarisiertes Licht in z-Richtung (**P'**) zeigt. Für den letzten Fall kann durch eine Spiegelung an der xz- und an der yz-Ebene die Richtung des Magnetfeldes umgekehrt werden, während die restliche Anordnung unverändert bleibt. In diesem Fall existiert kein MLDAD. Für p-polarisiertes Licht hingegen existiert keine derartige Transformation, so daß ein Dichroismus-Effekt beobachtet werden kann. Wird zirkular polarisiertes Licht verwendet (Abb. 5.2 (b)), so existiert für $\mathbf{M} \parallel \mathbf{z}$ ein MCDAD. Für ein magnetisches Feld (**M'**) innerhalb der Oberfläche hingegen ist kein magnetischer Dichroismus möglich. Aufgrund der

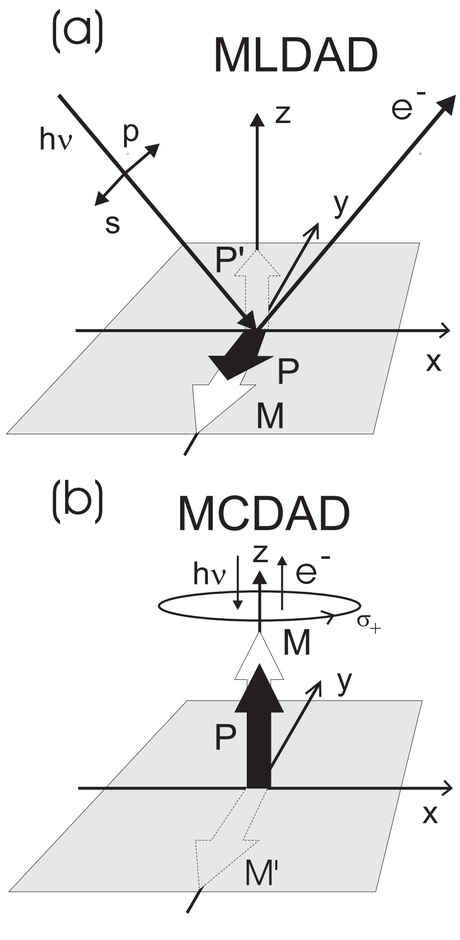

Abbildung 5.2: Streugeometrien, unter denen ein MCDAD bzw. MLDAD Effekt an magnetischen Oberflächen (nicht) zu beobachten ist.

Spinsensitivität zirkularer Strahlung läßt sich der MCDAD-Effekt auch beobachten, wenn anstelle der Umkehr des Magnetfeldes Licht unterschiedlicher Helizität verwendet wird.
Die Ausrichtung des Spinpolarisationsvektors **P** zum magnetischen Feld ist das entscheidene Kriterium für das Auftreten von magnetischen Dichroismus-Effekten. Offensichtlich muß gelten: $(\mathbf{P} \cdot \mathbf{M} \neq 0)$. Ein maximaler Effekt läßt sich beobachten, wenn **P** kolinear zu **M** liegt. Diese Tatsache ist in Abb. 5.3 illustriert, in der die Abhängigkeit des maximalen MCDAD Signals von dem Winkel zwischen Spinpolarisationsvektor **P** und Magnetfeld **M**, für die Fe $2p_{3/2}$ Zustände dargestellt ist.

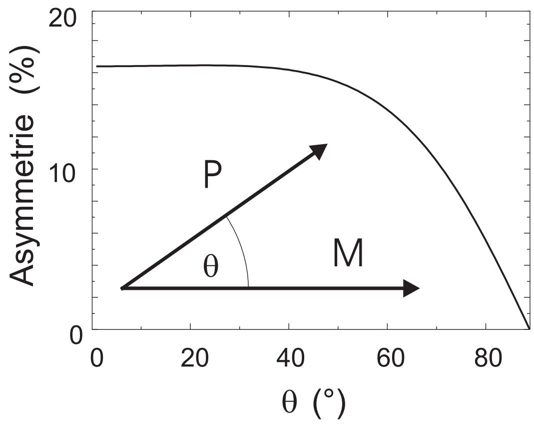

Abbildung 5.3: Abhängigkeit des MCDAD Signals von der Stellung des Lichtpolarisationsvektors **P** zum Magnetfeld **M**.

5.2 Magnetische Dichroismuseffekte an Fe 2p Core-Zuständen

In diesem Kapitel sollen einige Beispiele für MCDAD, MLDAD und MDAD anhand von Fe 2p Core-Level Spektren gezeigt werden. Die Aufspaltung in den einzelnen Energieniveaus ist in Abb. 3.1 gezeigt. Die Spin-Bahn-Aufspaltung beträgt 12.5 eV und liegt damit ca. 1 % unterhalb des experimentell bestimmten Wertes von 13.01 ± 0.03 eV [59]. Weiterhin ist ersichtlich, daß die $2p_{1/2}$ Zustände auf 0.25 eV, die $2p_{3/2}$ Zustände auf 0.76 eV aufspalten. Diese Werte sind geringfügig kleiner als die von Ebert bestimmten Werte, die 0.36 eV bzw 1.11 eV betragen [49]. Sie stimmen allerdings recht gut mit den von Baumgarten et al. gemessenen Werten von 0.3 ± 0.2 eV bzw. 0.5 ± 0.2 eV überein [43].

Es ist klar, daß die Aufspaltung der Energieniveaus die Breite des Spektrums beeinflußt, so daß generell der $2p_{3/2}$ Peak eine höhere Linienbreite aufweisen sollte. Auf der anderen Seite haben die Untersuchungen von Fuggle und Alvarado [71] gezeigt, daß die $2p_{1/2}$ Zustände aufgrund von schnellen $L_2L_3M_{45}$ Coster-Kronig-Prozessen gegenüber den 3/2-Zuständen eine höhere Linienbreite aufweisen. Die Linienbreiten, die die beiden Autoren für Fe 2p angeben, betragen 0.63 eV für die $2p_{1/2}$ und 0.4 eV für die $2p_{3/2}$ Zustände. Diese Werte sind in der Bestimmung der theoretischen Spektren berücksichtigt worden.
Die berechneten MXD Asymmetriespektren, die im folgenden diskutiert werden, zeigen generell eine höhere Asymmetrie als die jeweils experimentell bestimmte. Dies ist jedoch kein Hinweis auf eine systematische Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie, sondern kann folgende Ursachen haben:

a) Eine wie auch immer geartete Polarisierung führt nie zu einer hundert prozentigen Ausbeute, so daß Beiträge durch unpolarisiertes Licht in die Messung einfließen. Diese Beiträge erhöhen die Intensität beider Spektren unabhängig von der Richtung des Magnetfeldes.

b) Der Untergrund durch Sekundärelektronen führt zu einer Erhöhung der Gesamtintensität in den experimentellen Spektren, unabhängig von Polarisation und Magnetfeldrichtung.

Beide Effekte führen dazu, daß der Nenner in Gl. 5.1 erhöht wird, während der Zähler unbeeinflußt bleibt. Dies führt insgesamt zu einer Verminderung der Asymmetrie in den experimentellen Spektren.
Eine mögliche Diskrepanz von Seiten der Theorie besteht dennoch, da die Berechnung der Austauschaufspaltung im Rahmen der DFT mit einem Fehler behaftet ist. Die DFT tendiert dazu, diese Größe überzubewerten [33]. Aus Abb. 5.1 ist jedoch klar ersichtlich, daß die Größe der Austauschaufspaltung einen ganz entscheidenden Einfluß auf die Asymmetrie der beiden Photoemissionsspektren hat. Die berechneten Asymmetrien haben aufgrund der Überbewertung der Austauschaufspaltung also größere Werte als die gemessenen. Um diese Diskrepanz zu beheben, wird die Austauschaufspaltung an die experimentell gemessenen Spektren angepaßt, indem bei ihrer Berechnung eine Skalierung des Magnetfeldes vorgenommen wird. Für die Eisen 2p Eigenwerte zeigt sich bei einem Skalierungsfaktor von $\gamma = 1$ bereits eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Für die Fe 3p Eigenwerte ist jedoch bereits ein Skalierungsfaktor von $\gamma = 0.4$ erforderlich, um Übereinstimmung mit dem Experiment zu erhalten.[2]

Ein weiterer systematisch auftretender Unterschied zwischen experimentellen und theoretischen Dichroismussignalen besteht in den unterschiedlichen Maximalwer-

[2] siehe hierzu auch Abb. 3.2 in Kap. 3.2

ten der Asymmetrien. Diese Maximalwerte nehmen in den Messungen mit zunehmender Bindungsenergie ab. Dafür gibt es zwei mögliche Erklärungen:

a) Der Untergrund steigt mit zunehmender Bindungsenergie an, was zu einer Verminderung der Asymmetrie führt.

b) Bei Metallen führen Elektronen-Loch-Paare zu einer Abschirmung des entstandenen Core-Loches. Diese Abschirmung wiederum führt zu einer Verzerrung der Spektrenform, welche sich durch Doniach-Sunjic-Linienprofile [72] beschreiben läßt. Aus der Verzerrung resultiert schließlich ebenfalls eine Abnahme der Asymmetrie bei zunehmender Bindungsenergie.

Der Untergrund durch Sekundärelektronen ist ein experimentelles Problem, welches hier nicht weiter diskutiert werden soll. Die Veränderung des Linienprofiles durch Abschirmung des Core-Loches kann jedoch in den berechneten Spektren berücksichtigt werden. Auf diesen Punkt wird in den folgenden Kapiteln noch näher eingegangen.

5.2.1 MCDAD an Fe 2p

In Abb. 5.4 sind berechnete Fe 2p Photoemissionsspektren für zirkular polarisierte Röntgenstrahlung dargestellt. Diese Spektren sind in Anlehnung an die experimentelle Arbeit von Baumgarten [43] mit einer Anregungsenergie von $h\nu = 800\,\mathrm{eV}$ berechnet worden. Die Kristallsymmetrie entspricht einer Fe(110) Oberfläche, die in x-Richtung magnetisiert wurde. Entsprechend dem Experiment fallen die Photonen unter fast streifendem Einfall ($\theta_{ph} = 80°$) auf die Kristalloberfläche ein. Spinpolarisationsvektor **P** und Magnetfeld **M** sind demnach annähernd kolinear, was für einen großen MCDAD-Effekt unerläßlich ist. Die Photoelektronen werden unter $\theta_{el} = 35°$ detektiert.

Die linke Seite der Abb. 5.4 zeigt die berechneten Photoemissionsspektren bei einer Linienbreite von 0.4 eV bzw. 0.63 eV für die einzelnen μ-Sublevel. Die entsprechenden Asymmetrien betragen 30 % für die $2p_{3/2}$- und 10 % für die $2p_{1/2}$-Zustände. Die rechte Seite zeigt das gleiche Spektrum, jedoch mit einer Gaussfaltung von 3 eV, um der experimentellen Auflösung Rechnung zu tragen. Zusätzlich zu den berechneten Spektren ist in Abb. 5.4 auf der rechten Seite das experimentell bestimmte MCDAD-Signal von Baumgarten et al. eingezeichnet. Dieses wurde mit einem Faktor 7 multipliziert. Durch die Gaussfaltung des theoretischen Spektrums nimmt die Asymmetrie von 30 % auf 14 % bzw. von 10 % auf 5 % ab, liegt jedoch immer noch wesentlich höher als die experimentell bestimmten Werte von ca. 2 % bzw. 1 %. Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, daß dem experimentellen Spektrum keinerlei Untergrundabzug zugrunde liegt.

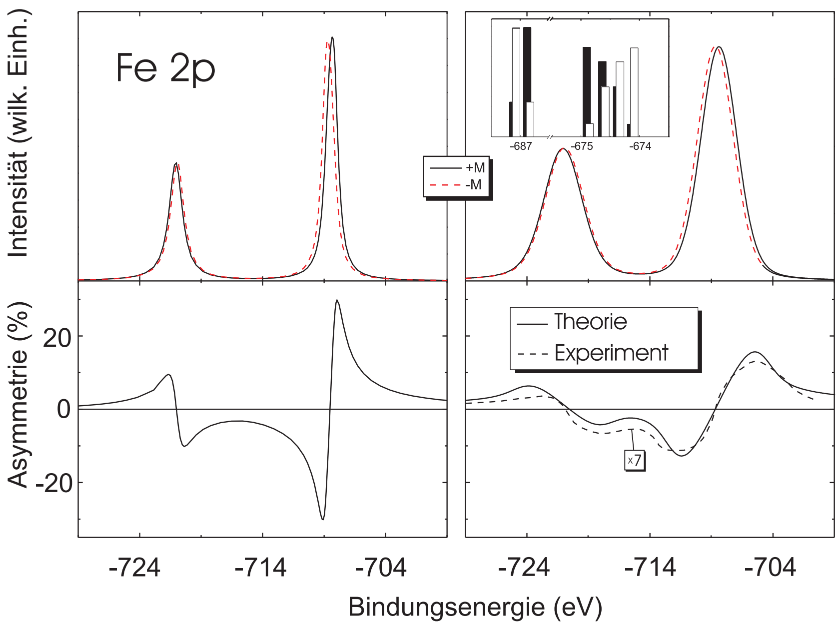

Abbildung 5.4: Berechnete Fe 2p Core-Level- und MCDAD-Spektren, links ohne experimentelle Verbreiterung, rechts gefaltet mit 3 eV, um die experimentelle Auflösung zu simulieren. Gemessene Daten von Baumgarten et al. (multipliziert mit einem Faktor 7).

Durch die Gaussfaltung verzerrt sich die Asymmetrie, und es entsteht eine weitere Struktur zwischen den Asymmetriepeaks der $2p_{3/2}$- und $2p_{1/2}$-Zustände. Diese wird experimentell ebenfalls beobachtet, hat aber offensichtlich keine weitere physikalische Bedeutung, sondern ist eine Auswirkung der unzureichenden Auflösung. Bis auf die Diskrepanz in den absoluten Asymmetriewerten zeigen die Rechnungen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Aufgrund der Tatsache, daß die experimentellen Spektren nicht untergrundbehandelt sind und der Polarisationsgrad lediglich auf 60-80% geschätzt wird, ist die Abweichung in den absoluten Werten aus den bereits genannten Gründen zu erwarten.
Das Säulendiagramm in Abb. 5.4 gibt die Beiträge der einzelnen μ-Sublevel zum Gesamtspektrum an. Die Linienbreite ist mit 0.01 eV angesetzt worden, damit die einzelnen Energieniveaus nicht miteinander interferieren. Es ist klar ersichtlich, daß die Umkehrung des Magnetfeldes die Intensitäten aus den einzelnen Core-Zuständen entsprechend der Abb. 5.1 verschiebt.

5.2.2 MLDAD und MDAD an Fe 2p

Der MLDAD und der MDAD sollen in diesem Kapitel ebenfalls am Beispiel der Fe 2p Core-Level gezeigt werden. Experimentelle Fe 2p MDAD und MLDAD Spektren existieren von Hillebrecht et al. [73] und von Rossi et al. [59], für Fe(110) und Fe(100). Die Kristalle wurden in beiden Fällen entlang der Oberfläche, senkrecht zur Ebene des Photoemissionsprozesses, magnetisiert und in unterschiedlicher Form der Röntgenstrahlung ausgesetzt.

Den Rechnungen liegt die folgende Streugeometrie zugrunde:
Fe(100) Oberfläche, $M \parallel [100]$, Lichteinfallswinkel $\theta_{ph} = 40°$, $\phi_{ph} = 90°$ ($\parallel[110]$), $\theta_{el} = 0°$ (Normalemission), linear p-polarisierte Strahlung bzw. Überlagerung aus s- und p-polarisierter Strahlung.

Unpolarisierte Strahlung wird in den Rechnungen durch inkohärente Überlagerung von linear polarisiertem Licht (s und p) simuliert. Abb. 5.5 zeigt die $2p_{3/2}$ MDAD und MLDAD Asymmetrie-Spektren für Anregungsenergien von 800 eV und 1486 eV (Al K_α). Die maximale Asymmetrie für den MDAD ist dabei kleiner als für den MLDAD. Der Grund hierfür liegt in dem zusätzlichen Anteil von s-polarisierter Strahlung in den Photoemissionsspektren mit unpolarisiertem Licht. Da die s-Anteile der Strahlung eine Spinpolarisation in z-Richtung erzeugen, sind sie unabhängig von der Richtung des magnetischen Feldes, d.h. $I^+ - I^-$ bleibt unverändert. Die Summe aus I^+ und I^- wird durch den s-polarisierten Anteil der Strahlung jedoch erhöht, so daß insgesamt ein geringerer Dichroismus zu beobachten ist. Die Verminderung beträgt allerdings nicht, wie von Rossi et al. behauptet, 50%. Dies läßt sich leicht an folgender modifizierter Formel für die Bestimmung der MDAD Asymmetrie aufzeigen:

$$A_{MDAD} = \frac{(I^{+p} + I^s) - (I^{-p} + I^s)}{(I^{+p} + I^s) + (I^{-p} + I^s)} = \frac{I^{+p} - I^{-p}}{I^{+p} + I^{-p} + 2I^s}. \tag{5.3}$$

Die $I^{\pm p}$ bezeichnen dabei die Intensitäten aufgrund des p-polarisierten Anteils, während I^s die Intensität aufgrund des s-polarisierten Anteils angibt. Gl. 5.3 zeigt, daß der MDAD Effekt nur dann 50% des MLDAD Effektes ausmacht, wenn $2I^s$ genauso groß ist, wie die Summe der p-polarisierten Anteile für beide Magnetfeldrichtungen. Insgesamt führen die nicht p-polarisierten Anteile des Lichtfeldes über den beschriebenen Mechanismus auf jeden Fall zu einer Verringerung der Asymmetrie.

Auf der rechten Seite der Abb. 5.5 sind die Messungen von Rossi et al. [59] durch die schwarze gestrichelte Linie dargestellt. Gemessen wurde der MLDAD für 800 eV und der MDAD für 1486 eV. In der oberen Grafik ist die LMDAD Messung dar-

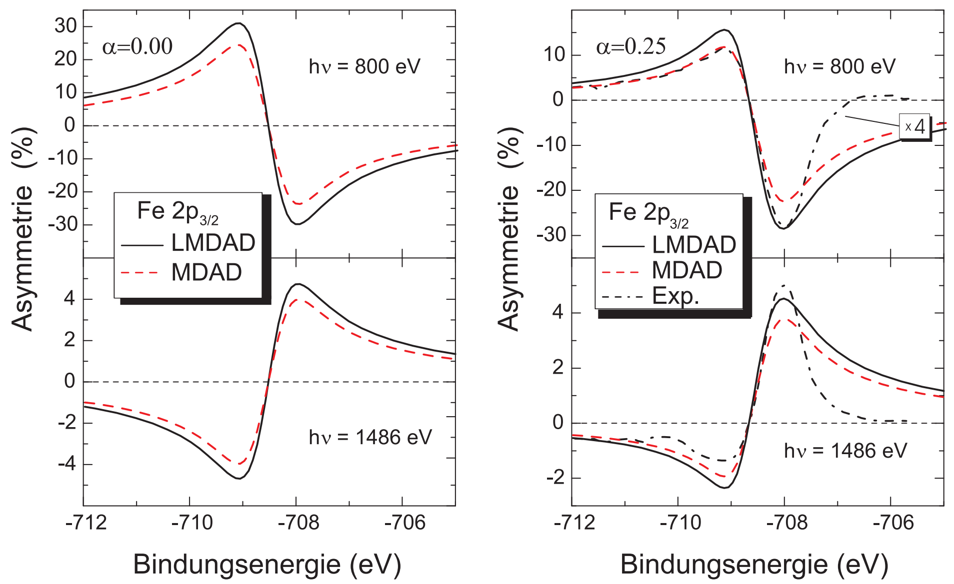

Abbildung 5.5: Berechnete und gemessene Fe 2p M(L)DAD Spektren. Links mit lorenzartigen Linienprofilen, rechts mit Doniach-Šunjić-Linienprofilen und einem Asymmetrieparameter von $\alpha = 0.25$

.

gestellt, wobei die absoluten Werte mit einem Faktor vier multipliziert wurden. Die untere Grafik zeigt die MDAD Messung, die nicht skaliert wurde. Die experimentellen M(L)DAD Kurven zeigen eine starke Abnahme der Asymmetrie mit der Bindungsenergie. Für die MLDAD Messung betragen die Werte der Maxima -7% und 3%, für die MDAD Messung 4.5% und 1.3%. Ein Vergleich mit den berechneten Spektren der Abb. 5.5 (linke Seite) zeigt eindeutig, daß dieses Verhalten durch die Theorie nicht beschrieben wird. Mögliche Gründe für diese Diskrepanz sind bereits angesprochen worden. An dieser Stelle soll die Möglichkeit erörtert werden, die experimentell beobachtete Abnahme des Signals durch bestimmte Linienprofile zu beschreiben. Bisher wurden als Linienprofile Lorenz-Peaks verwendet (Abb. 5.5 linke Seite). Metalle werden aber in der Regel besser mit Doniach-Šunjić-Profilen beschrieben. Diese enthalten einen Asymmetrieparameter, der einen Teil der Gesamtintensität zu höheren Bindungsenergien verschiebt. Eine Doniach-Šunjić-Kurve wird durch folgende Formel beschrieben:

$$f(E) = \frac{\Gamma(1-\alpha)cos[\pi\alpha/2 + (1-\alpha)arctan(E/\gamma)]}{(E^2+\gamma^2)^{(1-\alpha)/2}}. \tag{5.4}$$

Dabei bezeichnet Γ die Gamma-Funktion, α den Asymmetrieparameter und γ die Halbwertsbreite. Die Gl. 5.4 vereinfacht sich für $\alpha = 0$ zu einer Lorenz-Kurve. Um den Einfluß dieser Linienform auf die Photoemissionsspektren zu demonstrieren, wurden die zur Abb. 5.5 (linke Seite) äquivalenten Spektren mit Doniach-Šunjić-Linienprofilen berechnet. Die Ergebnisse sind auf der rechten Seite in Abb. 5.5 eingezeichnet. Der Asymmetrieparameter für die dort dargestellten Spektren beträgt $\alpha = 0.25$. Der Wert von α wurde so gewählt, daß sich eine gute Übereinstimmung mit der experimentellen M(L)DAD-Signalen ergibt. Genaue Werte für den Asymmetrieparameter müssen aus experimentellen Photoemissionsspektren gewonnen werden. Werte für α zwischen 0.0 und 0.25 sind für einfache Metalle zu finden [74]. Der in den Rechnungen verwendete Asymmetrieparameter liegt somit in einer vernünftigen Größenordnung.
Der Vergleich der auf diese Weise behandelten Spektren mit den gemessenen zeigt eine gute Übereinstimmung. Für die Anregungsenergie von 800 eV stimmen die absoluten Werte jedoch nicht überein. Aus dem Experiment ergibt sich eine um den Faktor 0.25 kleinere maximale Asymmetrie (7% exp., 28% theo.). Für die Anregungsenergie von 1486 eV hingegen stimmen sowohl Form als auch absoluter Wert der Asymmetrie (4.5% exp., 3.8% theo.) überein. Ein Grund für die starke Diskrepanz läßt sich in der Untergrundbehandlung finden, die bei niedrigen kinetischen Energien (ca. 100 eV bei 800 eV Anregungsenergie) bekanntlich mit einem größeren Fehler behaftet ist.

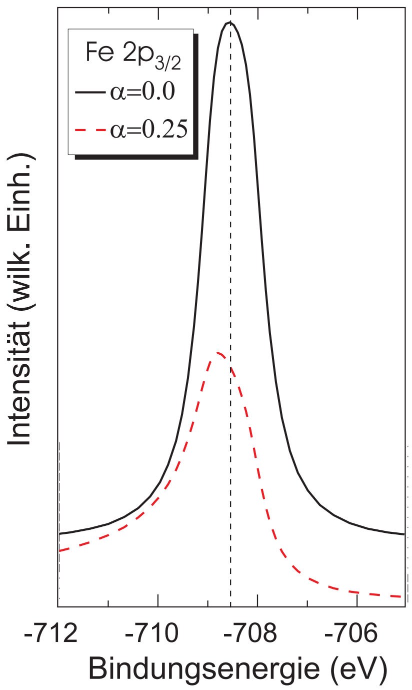

Abbildung 5.6: Fe $2p_{3/2}$ Photoemissionsspektren für unterschiedliche Linienprofile.

Der Einfluß der Linienform auf das Photoemissionsspektrum ist in Abb. 5.6 veranschaulicht. Mit zunehmendem Asymmetrieparameter α verschiebt sich Intensität in den höheren Bindungsenergiebereich. Das Maximum des Spektrums verlagert seinen Schwerpunkt nur sehr geringfügig. (Für einen einzelnen Peak bleibt dieser Schwerpunkt erhalten. Die Spektren in Abb. 5.6 bestehen jedoch aus vier überlagerten Spektren.) Durch die Verschiebung der Intensität entsteht ein asymmetrisches Profil mit einer steilen Flanke auf der Seite mit geringerer Bindungsenergie und einer langsam auslaufenden Flanke auf der Seite mit höherer Bindungsenergie. Da die Gesamtintensität als Integral über das Spektrum unverändert bleibt, verringert sich das Intensitätsmaximum mit zunehmendem α.

Die berechneten M(L)DAD Kurven in Abb. 5.5 zeigen einen Vorzeichenwechsel des Dichroismus bei den unterschiedlichen Anregungsenergien von 800 eV bzw. 1486 eV. Dieser Vorzeichenwechsel wird auch von Rossi et al. beobachtet. Die Autoren begründen diesen Effekt jedoch mit einer an der **Mk**-Ebene gespiegelten Streugeometrie für die beiden separat durchgeführten Experimente. **k** bezeichnet in dieser Notation den Wellenvektor des Photoelektrons. In der Tat führt eine solche Spiegelung zu einer Umkehr des Dichroismuseffektes, da das Magnetfeld relativ zur Einfallsrichtung gespiegelt erscheint. Die Rechnungen zeigen diese Umkehr jedoch bei gleicher Streugeometrie. Die experimentellen Ergebnisse von Rossi können also nicht bestätigt werden. Auf der anderen Seite gibt es winkelaufgelöste MLDAD-Messungen von Hillebrecht [73] und MCDAD-Messungen für unterschiedliche Anregungsenergien von Bansmann [75], die eine solche Umkehr des Dichroismus zeigen.

5.3 Magnetische Dichroismuseffekte an Fe 3p Core-Zuständen

Die Problematik bei der Behandlung atomarer Zustände, in denen die SB-Aufspaltung in der gleichen Größenordnung liegt, wie die Austauschaufspaltung, ist bereits von mehreren Autoren diskutiert worden [49, 54]. Problematisch sind diese Zustände aufgrund der in Kap. 3.2 beschriebenen zusätzlichen Kopplung der Energieeigenzustände mit gleicher Quantenzahl μ. Diese Kopplung führt zu einer nicht äquidistanten Austauschaufspaltung der einzelnen Zustände. Wie bereits erwähnt, ist die berechnete Austauschaufspaltung für die Fe 3p Core-Level im Vergleich zum Experiment zu hoch. Aus diesem Grund liegen den folgenden Rechnungen Energieeigenwerte zugrunde, die mit einem verringerten effektiven Magnetfeld berechnet wurden ($\mathbf{B}_{eff} = 0.4\,\mathbf{B}$). Die berechnete Spin-Bahn Aufspaltung beträgt 1.2 eV und ist in guter Übereinstimmung mit dem von Tamura bestimmten Wert [54]. Die Austauschaufspaltung der verschiedenen μ-Sublevel beträgt 0.2 eV für $\kappa = 1$ und $\mu = \pm 1/2$ und 0.47, 0.24 bzw. 0.26 eV für $\kappa = -2$ und $\mu = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$. Diese Energien sind ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den von Tamura und Hillebrecht bestimmten Werten [54, 55]. Bei der Bezeichnung der Core-Level wurde der Verständlichkeit halber auf die Notation der Fe 2p Zustände zurückgegriffen. Es ist jedoch im folgenden zu berücksichtigen, daß die μ-Quantenzahlen nicht mehr den Spin-Winkel-Charakter der einzelnen Zustände angeben, da dieser aufgrund der Kopplung nicht mehr eindeutig ist.
Für die Linienbreite der einzelnen Zustände wurde ein Wert von $\Sigma_c = 0.8\,\text{eV}$ gewählt um die experimentelle Auflösung zu reproduzieren. Den experimentellen Vor-

gaben entsprechend wurde die Fe(110) Oberfläche in (110)- bzw. (100)-Richtung magnetisiert und Photoemissionsspektren mit unterschiedlichen Anregungsenergien und Lichtpolarisationen berechnet.

Abb. 5.7 zeigt zunächst den Einfluß der Kopplung auf ein typisches Photoemissionsspektrum, welches mit zirkular polarisierter Strahlung und einer Anregungsenergie von 140 eV berechnet wurde. Die Abbildung zeigt, daß aufgrund der geringen Spin-Bahn-Aufspaltung die $3p_{1/2}$- und die $3p_{3/2}$-Zustände nicht mehr eindeutig voneinander getrennt werden können. Weiterhin ist ersichtlich, daß die Vernachlässigung der Kopplung zu einer unterschiedlichen energetischen Lage der einzelnen Core-Level führt. Ohne die Berücksichtigung der Kopplung führen die Rechnungen zu einem Tupel ($3p_{1/2}$) bzw. einem Quartett ($3p_{3/2}$) von Eigenzuständen, die eine fast äquidistante Aufspaltung aufweisen. Aufgrund der geringen Spin-Bahn-Aufspaltung schieben sich die Zustände der beiden Multipletts bei einer Bindungsenergie von ca. -53.8 eV ineinander. Entsprechend den Erwartungen verschieben sich die energetisch höher liegenden Eigenwerte bei einer Berücksichtigung der Kopplung zu niedrigeren, die beiden tiefer liegenden Zustände zu höheren Bindungsenergien. Aus diesem Grund zeigt das Spektrum mit Kopplung insgesamt eine größere Breite.
Der Einfluß der Kopplung auf die Struktur der Spektren ist klar ersichtlich. Ohne Kopplung ist die ansonsten charakteristische Spiegelsymmetrie in den beiden Spektren für entgegengesetzte Magnetfeldrichtung nicht mehr zu beobachten. Dies liegt daran, daß die Symmetrie, wie auch im Falle der 2p Spektren, nur für die $\kappa = 1$ und $\kappa = -2$ Multipletts gilt. Aufgrund des Überlapps der beiden Multipletts im 3p Fall ist sie jedoch nicht mehr zu erkennen. Anders verhält sich der Kopplungsfall, in dem die Zustände mit halbzahligem μ keine reinen Spin-Winkel-Zustände mehr darstellen. In der Grafik sind durch Pfeile die Zustände gekennzeichnet, die miteinander koppeln. Die Gesamtintensität für einen Energieeigenwert ergibt sich nun aus einer Mischung von κ, μ und $-\kappa - 1, \mu$, wobei der Grad der Mischung durch die Kopplung bestimmt wird. Die korrekte Berücksichtigung führt wieder zu einem Paar annähernd spiegelsymmetrischer Spektren.

Die Eisen 3p Core-Level sind sowohl experimentell als auch von theoretischer Seite her bereits von einigen Autoren untersucht worden [43, 54–56, 59, 76]. Dabei zeigen sich für die MXD-Effekte sowohl Abhängigkeiten von der Energie der anregenden Strahlung als auch vom Einfalls- und Emissionswinkel in der Streugeometrie. In diesem Kapitel werden Fe MCDAD- und MLDAD-Spektren vorgestellt, die mit unterschiedlichen Anregungsenergien berechnet wurden. Die im folgenden dargestellten experimentellen Spektren wurden von Bansmann et al. am PM 3 Monochromator des Bessy I Speicherrings in Berlin aufgenommen. Der dort verwendete Monochromator ist speziell konstruiert, um sowohl zirkular als auch linear polarisiertes Licht in einem Energiebereich von 100 eV bis 1000 eV zur Verfügung stellen

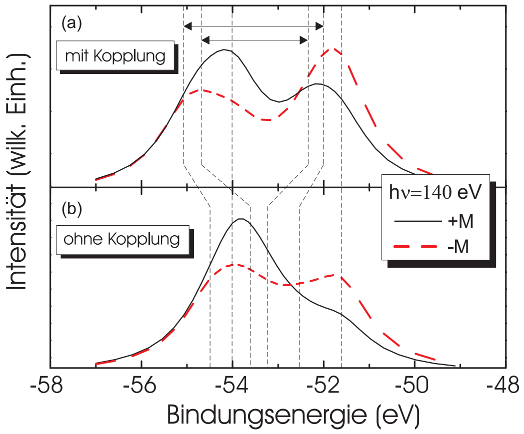

Abbildung 5.7: Einfluß der jj-Kopplung auf das Fe 3p Core-Level Spektrum.

zu können. Bei den Experimenten wurde ein W(110) Einkristall als Substrat für Fe-Filme bzw. Inseln verwendet, die epitaktisch auf die Oberfläche aufgebracht wurden. Eisen wächst bei einer Schichtdicke von mehr als fünf Monolagen (ML) in der bcc(110) Struktur auf das Substrat auf [77, 78]. Unterhalb dieser Schichtdicke bildet es kleine Inselstrukturen [79, 80]. Diese Unterscheidung ist wichtig, weil es in den beiden Systemen zu unterschiedlichen leichten Magnetisierungsrichtungen kommt, die für MCDAD bzw. MLDAD eine entscheidende Rolle spielen.
Bei Raumtemperatur zeigen die Fe Filme auf W(110) magnetische Ordnung oberhalb von zwei ML. Unterhalb von 50 ML liegt die leichte Magnetisierung innerhalb der Oberfläche entlang der W[110] Richtung [81, 82]. Für Schichtdicken oberhalb von 50 ML richtet sich die leichte Magnetisierung entlang der Oberflächennormalen in W[001] bzw. Fe[001] Richtung aus. Auch die Inseln zeigen magnetische Ordnung, wobei die Magnetisierungsachse jedoch in der W[001] Richtung liegt [83].
Für die Beobachtung eines Dichroismus Effektes ist wie bereits erwähnt, immer ein Polarisationsanteil in Richtung des Magnetfeldes nötig. In den Messungen fällt das Licht unter 60° zur Oberflächennormalen in einer Ebene, die durch die [110]- und [001]-Richtungen gegeben ist, auf die Kristalloberfläche. Für die zirkular polarisierten Experimente ist daher ein Magnetfeld in W[110] Richtung nötig, während die Verwendung von linear p-polarisierter Strahlung ein Magnetfeld in W[100] Richtung voraussetzt. Diese Konfiguration entspricht genau den leichten Magnetisierungsachsen in Fe-Filmen bzw. Inseln. Die Elektronen werden im Experiment unter Normalemission detektiert.
Für die Berechnungen wurde ein Fe(110) Einkristall verwendet, und die Streugeometrie wurde entsprechend an das Experiment angepaßt.

5.3.1 MCDAD an Fe 3p

Hochaufgelöste Fe 3p Photoemissionsspektren für unterschiedliche Helizitäten der verwendeten Strahlung (LCP left circular polarized, RCP right circular polarized) sind in Abb. 5.8, zusammen mit den zugehörigen Asymmetrien (unterer Teil der Abb.), dargestellt. Die Photoemissionsspektren sind für beide Magnetfeldrichtungen ($\pm\mathbf{M}$) gemessen worden, so daß in dieser Abbildung die Äquivalenz zwischen Helizität und Magnetfeld im Falle des MCDAD sehr gut beobachtet werden kann. Aufgrund der Umkehrung der Helizität ändert auch die entsprechende Asymmetrie ihr Vorzeichen.
Zusätzlich zu den experimentellen Daten sind Rechnungen im Rahmen des entwickelten Core-Level-Photoemissionsprogrammes gezeigt. Die Balken in den beiden oberen Grafiken geben die Lage der berechneten Core-Level sowie deren Emissionsintensität wieder. Die Intensitäten beziehen sich dabei auf eine Linienbreite von 0.01 eV, um Interferenzeffekte zwischen den Zuständen auszuschließen. Auch hier ist eine klare Umverteilung der Intensitäten, sowohl aufgrund der Umkehrung des Magnetfeldes als auch aufgrund der verschiedenen Helizitäten, zu beobachten. Die berechnete Asymmetrie zeigt im Vergleich zum Experiment die gleiche Struktur, jedoch mit 7 % einen um den Faktor 2.8 höheren Wert. Dies liegt einerseits in dem geringeren Anteil zirkular polarisierter Strahlung (60-70%) begründet, die im Experiment zur Verfügung steht. Andererseits sind die Spektren nicht untergrundbehandelt.

Eine Abhängigkeit des MLDAD von der Anregungsenergie des verwendeten Lichtes ist experimentell bereits gefunden worden [55, 56, 76]. Für den MCDAD zeigt Abb. 5.9 die von Bansmann et al. gemessenen Photoemissionsspektren und deren Asymmetrie für unterschiedliche Anregungsenergien. Die Skalierung in der Asymmetrie ist dabei für alle Anregungsenergien mit ±20% gleich. Aus der Abb. ist zu ersehen, daß auch für den MCDAD eine starke Abhängigkeit der Spektren von der Energie der anregenden Strahlung besteht. Die in Abb. 5.9 dargestellten Spektren entstanden aus den Rohspektren durch Abzug eines Shirley-Untergrundes und einer darauffolgenden Glättung durch eine entsprechende Fitprozedur. Der genaue Einfluß des Untergrundabzuges auf die Spektren und die Asymmetrien ist in [83] beschrieben. Beachtenswert ist dabei die Tatsache, daß sich die Asymmetrie um bis zu einen Faktor drei verstärkt. Die offenen und vollen Dreiecke in Abb. 5.9 bezeichnen die beiden unterschiedlichen Magnetfeldrichtungen. Die Grafik zeigt, daß sich bei unterschiedlichen Anregungsenergien die Struktur der Asymmetrie ändert. Am auffälligsten ist der Vorzeichenwechsel bei einer Anregungsenergie von ca. 135 eV. Die kinetische Energie der Elektronen beträgt dort ca. 75-80 eV und liegt damit etwas höher als 65 eV, was dem Wert entspricht, der von van der Laan theoretisch vorhergesagt wurde [84]. Für höhere Anregungsenergien wird die Intensität der Asymmetrie geringer und verschwindet bei 170 eV fast vollständig.

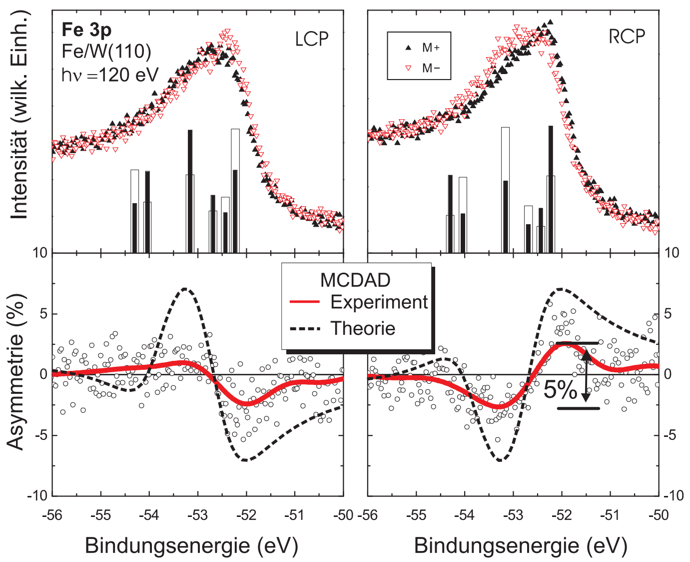

Abbildung 5.8: Photoemissionsspektren in Normalemission mit links- (LCP) und rechts-zirkular (RCP) polarisierter Röntgenstrahlung. Die zugehörigen Asymmetriekurven sind im unteren Teil dargestellt. Die Punkte stellen die einzelnen Meßergebnisse dar.

Die Abb. 5.10 zeigt die Rechnungen im Rahmen des entwickelten Photoemissionsprogrammes. Auch hier ist die Skalierung der Asymmetrie auf $\pm 20\,\%$ fixiert. Während aus Abb. 5.8 hervorgeht, daß der berechnete MCDAD um ca. einen Faktor drei größer ist als der gemessene, zeigt der Vergleich der beiden Abb. 5.9 und 5.10, daß die Asymmetrien nach Untergrundabzug gut übereinstimmen.
Ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem Experiment zeigen die Rechnungen einen Vorzeichenwechsel des MCDAD. Dieser ist jedoch bezüglich des experimentellen Wertes bei einer geringeren Anregungsenergie von 120 eV zu beobachten. Der berechnete Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem von van der Laan ermittelten. Im Gegensatz zum Experiment erhöht sich die Asymmetrie für höhere Anregungsenergien wieder. Um die Diskrepanz in der energetischen Position des Vorzeichenwechsels zu verstehen, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, die eine Winkelabhängigkeit mit in Betracht ziehen. Wird der Emissionswinkel in einem Kegel mit einer Öffnung von 20° gewählt so zeigt sich, daß der Vorzeichenwechsel um einige eV verschoben werden kann. Eine generelle Tendenz kann diesbezüglich jedoch nicht angegeben werden. Der Einfluß der Detektoröffnung im Experiment kann als Ursache damit ausgeschlossen werden.

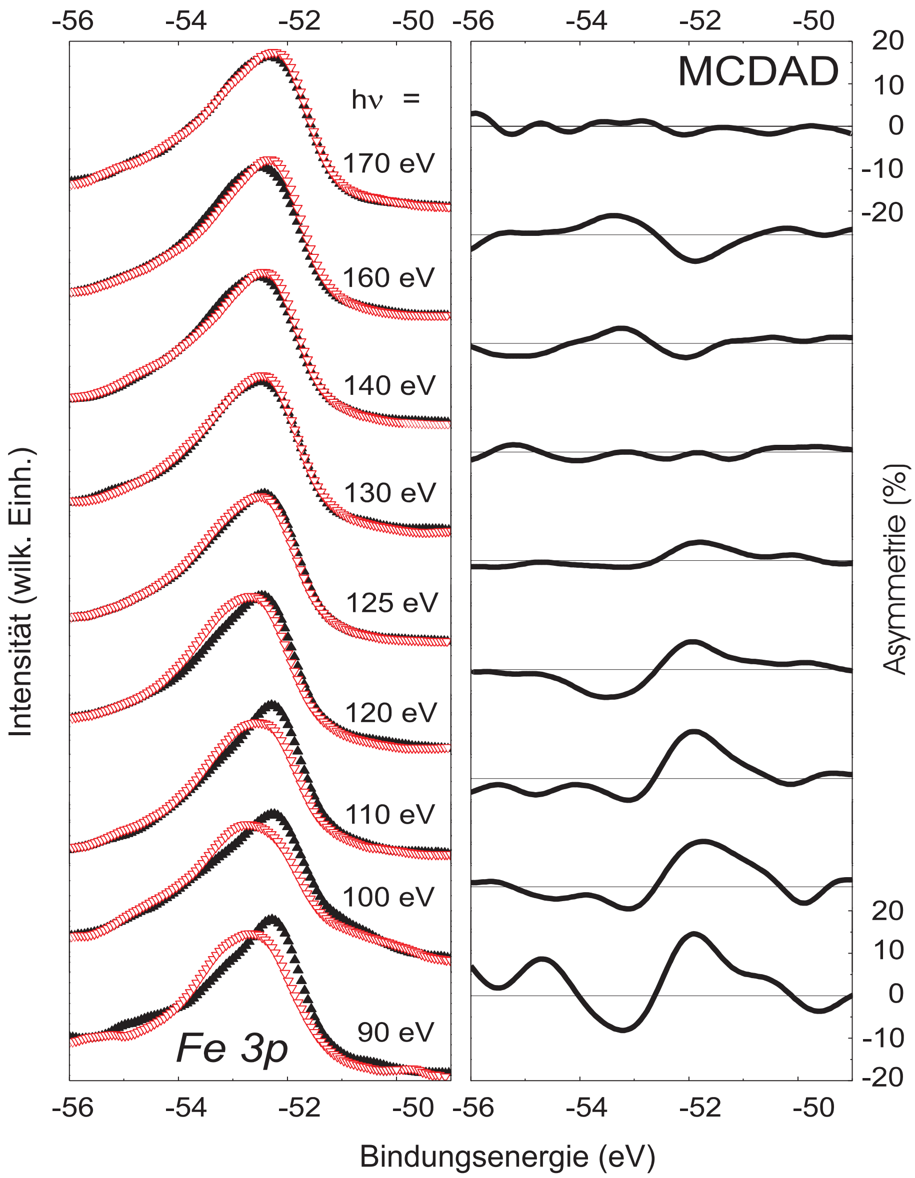

Abbildung 5.9: Serie von Normalemissions-Photoelektronenspektren nach Shirley Untergrund-Abzug. Angeregt wurde mit zirkular polarisiertem Licht. Gefüllte und offene Dreiecke bezeichnen die unterschiedlichen Magnetisierungsrichtungen. Im rechten Teil der Grafik ist die resultierende MCDAD Asymmetrie gezeigt.

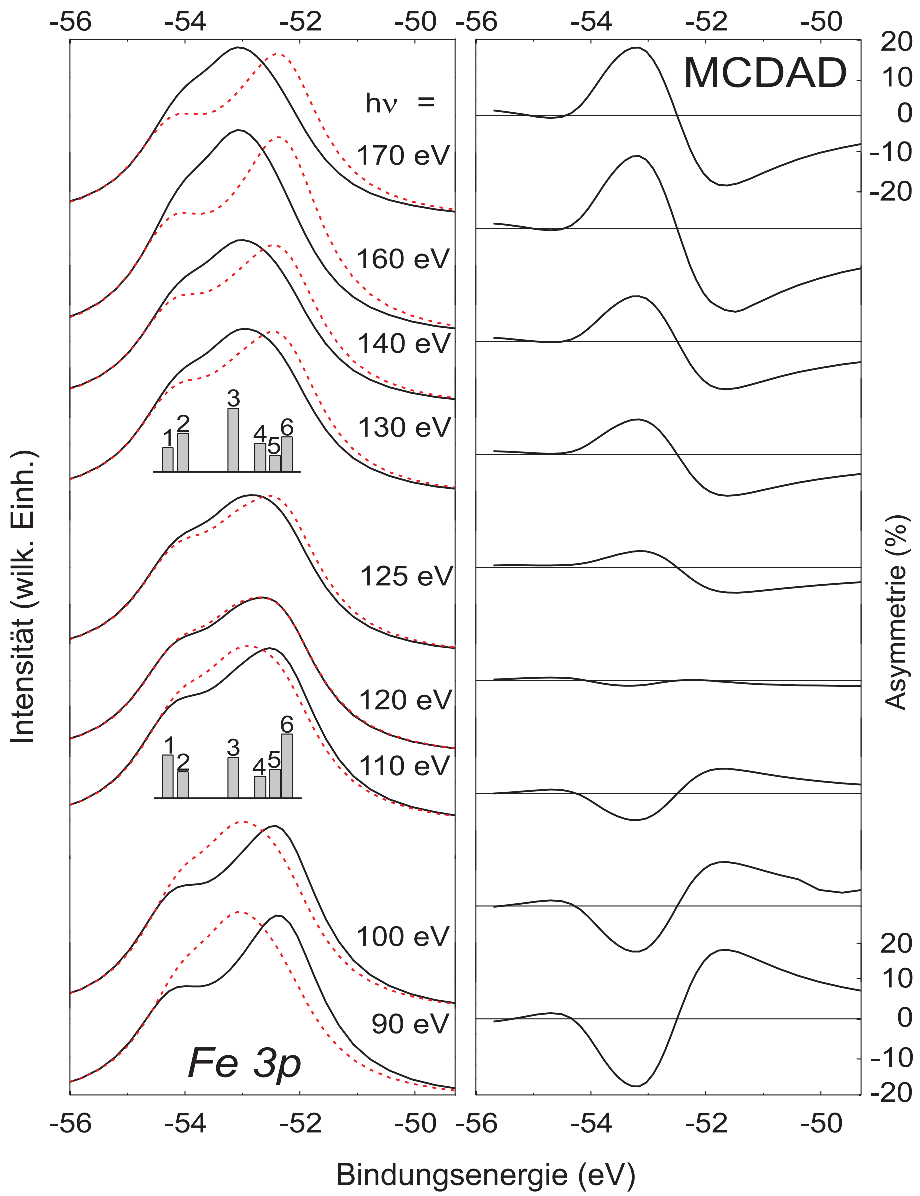

Abbildung 5.10: Serie von berechneten Normalemissions-Photoelektronenspektren, angeregt mit zirkular polarisiertem Licht. Durchgezogene und gestrichelte Linien (linke Seite) bezeichnen die unterschiedlichen Magnetisierungsrichtungen. Im rechten Teil der Grafik ist die resultierende MCDAD Asymmetrie gezeigt.

In Abb 5.10 sind ebenfalls Balkendiagramme eingezeichnet, die die energetische Lage sowie die Emissionsintensität der Core-Level wiedergeben. Der Vergleich der beiden, spiegelsymmetrisch um den Umkehrpunkt liegenden Balkendiagramme, zeigt eine Umverteilung der Intensität in den Zuständen $1 \leftrightarrow 2$, $3 \leftrightarrow 6$ und $4 \leftrightarrow 5$. Dies entspricht ziemlich genau dem Verhalten bei Magnetfeldumkehr bzw. Umkehr der Helizität.
Der beobachtete Effekt des Vorzeichenwechsels ist allein auf die Eigenschaften des Endzustandes zurückzuführen, da diese die einzigen energieabhängigen Größen in der Beschreibung des Photoemissionsprozesses darstellen.
Abb. 5.11 zeigt die Energieabhängigkeit des MCDAD (durchgezogene Linie). Dabei wurde das Maximum der Asymmetrie bei 53.4 eV gegen die Anregungsenergie aufgetragen. Die experimentellen Werte sind den entsprechenden Graphen der Abb. 5.9 entnommen. Die Anregungsenergien wurden dabei jedoch um -15 eV verschoben, um der Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie Rechnung zu tragen. Auch in dieser Abbildung ist klar ersichtlich, daß eine sehr gute Übereinstimmung für Anregungsenergien bis 140 eV besteht. Danach treten größere Abweichungen zwischen Experiment und Theorie auf, die im nächsten Kapitel noch einmal diskutiert werden.

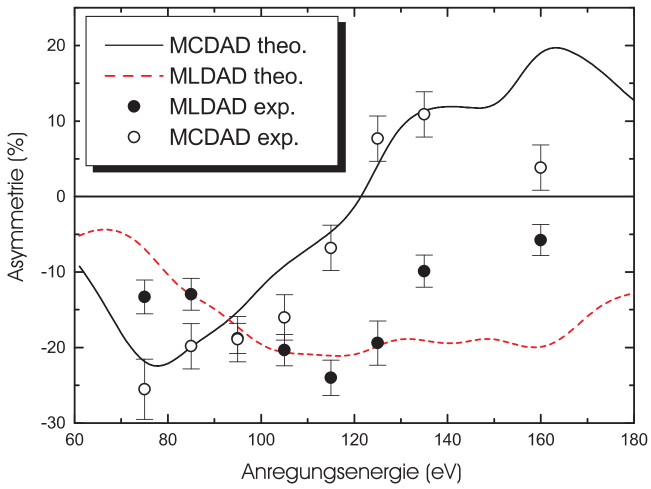

Abbildung 5.11: MCDAD/MLDAD Asymmetrie in Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Die experimentellen Daten sind um 15 eV verschoben, um einen direkten Vergleich mit den Rechnungen zu ermöglichen.

5.3.2 MLDAD an Fe 3p

Wie bereits erwähnt, lassen sich auch beim MLDAD Energieabhängigkeiten beobachten. Allerdings treten diese im untersuchten Anregungsbereich nicht so drastisch zu Tage wie im Falle des MCDAD. Um die in Abb.5.12 dargestellten Messungen durchführen zu können, wurde die zu untersuchende Oberfläche derart präpariert, daß sich Inselstrukturen bildeten, in denen die leichte Magnetisierung im Vergleich zu den Fe-Filmen um 90° gedreht ist. Die Probe wurde in Fe[100]-Richtung magnetisiert und mit p-polarisierter Röntgenstrahlung im Bereich $h\nu = 90\,\text{eV}$-$175\,\text{eV}$ beleuchtet.
Abb. 5.12 zeigt die experimentelle Spektrenserie. Zu bemerken ist, daß für diese Abbildung und für Abb. 5.13 die gleiche Darstellungsform wie im MCDAD Fall gewählt wurde. Der Vergleich mit Abb. 5.13, in der die entsprechenden Rechnungen vorgestellt sind, ergibt wieder eine generell gute Übereinstimmung sowohl in den absoluten Werten als auch in der Beschreibung der Energieabhängigkeit. Die experimentelle Spektrenserie zeigt ein Maximum der Asymmetrie bei etwa der Anregungsenergie, bei der im MCDAD der Vorzeichenwechsel stattfindet, nämlich zwischen 120 und 130 eV. Dieser Wert resultiert auch aus den Messungen von Rossi et al. [56] und Hillebrecht et al [55], die ein Maximum bei 120 eV beobachten. Bis zu dieser Anregungsenergie lassen sich auch die Messungen quantitativ reproduzieren, einschließlich des experimentell bestimmten Maximums der Asymmetrie. Mit zunehmender Anregungsenergie nimmt die berechnete Asymmetrie von 120-160 eV jedoch nur sehr geringfügig (ca. 1%) im Vergleich zum Experiment ab. Dieser Befund ist analog zu den theoretischen Ergebnissen im MCDAD-Fall (Abb. 5.11).
Um diese Diskrepanz näher zu untersuchen wurden weitere Rechnungen durchgeführt, die sich mit der l-Entwicklung des gestreuten Endzustandes befassen. Von LEED-Rechnungen her ist bekannt, daß diese Entwicklung stark von der Energie des Elektrons abhängt. Im Zweifelsfall muß deshalb die l-Entwicklung für höhere Anregungsenergien überprüft werden. Den Rechnungen liegt eine l-Entwicklung für den Endzustand bis $l_{max} = 4$ zugrunde. Rechnungen für Energien $> 100\,\text{eV}$ mit einem $l_{max} = 6$ zeigen keine nennenswerte Änderung der Resultate. Dies liegt in den Dipolauswahlregeln begründet, die bei Anregung der 3p-Elektronen lediglich Übergänge in die s- und d-Komponenten des Endzustandes ermöglichen. Die Wellenfunktionen und Streuphasen dieser Komponenten ändern sich jedoch nur sehr geringfügig bei Hinzunahme weiterer l-Anteile in der Entwicklung des Endzustandes. Aus diesem Grund kann der Einfluß der l-Entwicklung in den vorgestellten Rechnungen als Grund für die Diskrepanzen bei höherer Anregungsenergie ausgeschlossen werden.
Das für die Rechnungen verwendete Potential ist ein weiterer möglicher Grund für die Abweichungen, da es sich um ein Grundzustandspotential handelt. Über die möglichen Auswirkungen dieses Umstandes läßt sich jedoch nur spekulieren.

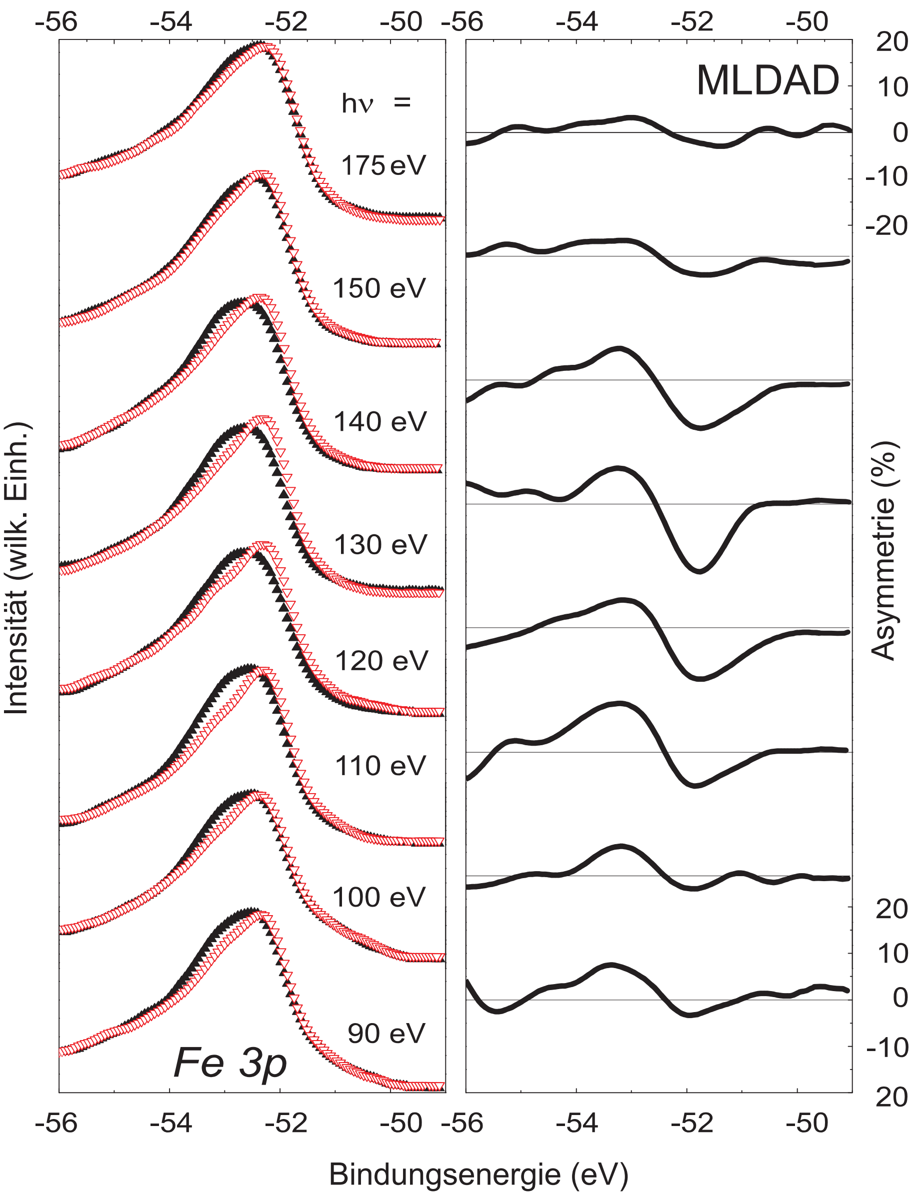

Abbildung 5.12: Serie von Normalemissions-Photoelektronenspektren nach Shirley Untergrund-Abzug. Angeregt wurde mit p-polarisiertem Licht. Gefüllte und offene Dreiecke bezeichnen die unterschiedlichen Magnetisierungsrichtungen. Im rechten Teil der Grafik ist die resultierende MLDAD-Asymmetrie gezeigt.

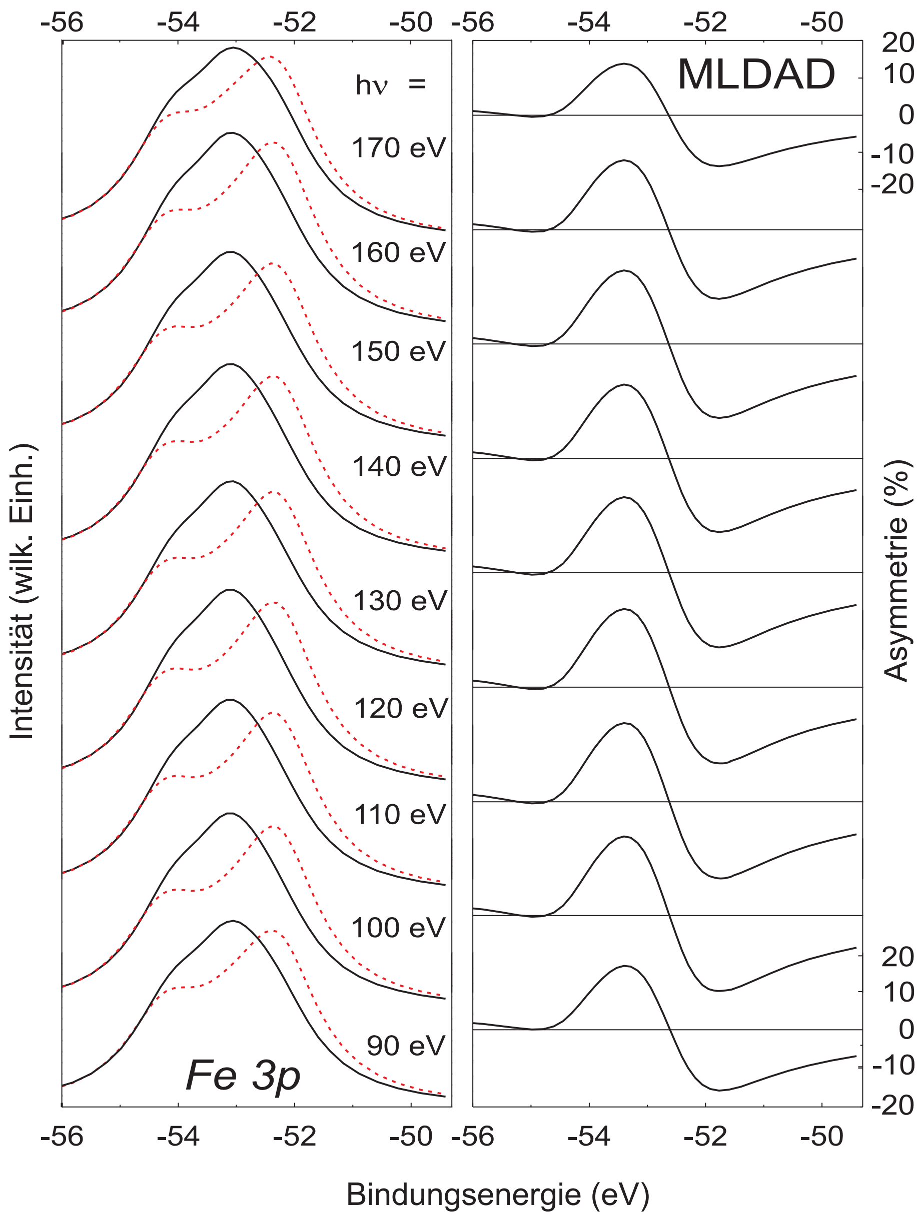

Abbildung 5.13: Serie von berechneten Normalemissions-Photoelektronenspektren, angeregt mit p-polarisiertem Licht. Durchgezogene und gestrichelte Linien (linke Seite) bezeichnen die unterschiedlichen Magnetisierungsrichtungen. Im rechten Teil der Grafik ist die resultierende MLDAD-Asymmetrie gezeigt.

Auf der anderen Seite muß berücksichtigt werden, daß sich die Anregungsenergien über einen Bereich von 80 eV erstrecken, in dem sich physikalische Eigenschaften möglicherweise ändern. Experimentelle Gründe für die angesprochene Diskrepanz sind deshalb nicht auszuschließen. Denkbar wäre z.B. eine Änderung des Polarisationsgrades oder aber ein veränderter Sekundärelektronenuntergrund. Weitere Untersuchungen, die Aufschluß über mögliche Ursachen liefern könnten, sind daher wünschenswert.

Kapitel 6

Heusler-Legierungen

Heusler-Legierungen sind ternäre Verbindungen, die sich durch die Strukturformel X_2YZ bzw. XYZ charakterisieren lassen. Letztere Legierungen werden dabei auch als Semi-Heusler bezeichnet. Das Interesse an diesen Verbindungen wurde bereits in den Anfängen des zwanzigsten Jahrhunderts geweckt, als F. Heusler entdeckte, daß Legierungen nichtmagnetischer Elemente Ferromagnetismus zeigen [85]. Heusler-Legierungen, in denen das Y-Element aus Mn besteht, zeigen in der Regel einen ferromagnetischen Grundzustand. Sie eignen sich hervorragend für die Untersuchung lokaler magnetischer Momente. Aufgrund einer hohen Austauschaufspaltung von ca. 0.4 eV lassen sich in einigen Spektren von Heusler-Legierungen einzelne Core-Zustände in den Multipletts auflösen. Heusler-Legierungen stellen als komplexe, ferromagnetische Systeme eine hohe Anforderung an die theoretische Beschreibung von Photoemissionsdaten. Das in dieser Arbeit entwickelte Photoemissionsprogramm ist in der Lage, diese Anforderungen zu erfüllen und wird im folgenden Kapitel zur Untersuchung bestimmter Eigenschaften von Heusler-Legierungen eingesetzt.

6.1 XP-Spektren Mn basierter Heusler-Legierungen

Die Heusler Legierungen, die in diesem Kapitel untersucht werden, besitzen alle als Y-Element ein Mn Atom. Für die X-Atome sind Co, Ni, Cu, Rh und Pd verwendet worden, während für die Z-Elemente Sn und Al in Betracht gezogen wurden. Im einzelnen folgen daraus die Legierungen Co_2MnSn, Ni_2MnSn, Cu_2MnAl, Rh_2MnSn, Pd_2MnSn. Alle diese Verbindungen zeigen im Grundzustand Ferromagnetismus und kristallisieren in der gleichen Struktur. Diese läßt sich durch die $L2_1$ Raumgruppe beschreiben und ist in Abb. 6.1 grafisch dargestellt [86, 87].

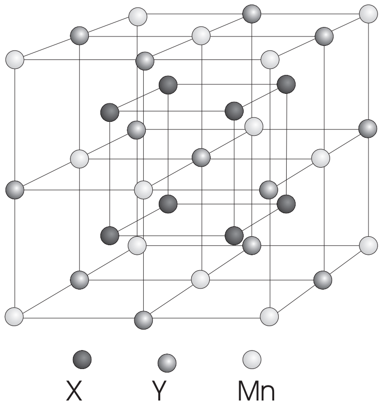

Abbildung 6.1: Geometrische Struktur der untersuchten Heusler-Legierungen.

Weitere Untersuchungen an Heusler-Legierungen zeigen, daß die Ordnung in Mn basierten Systemen zum Teil aufgehoben ist, so daß bis zu 10% der Mn Atome ihren Gitterplatz mit den anderen Atomen tauschen [88–90]. Effekte, die durch eine solche Unordnung entstehen, können im Rahmen des hier verwendeten Modelles nicht berücksichtigt werden, da der Vielfachstreuformalismus auf einem exakten Kristallgitter beruht.

Die experimentellen Grundlagen dieses Kapitels bestehen aus XPS-Messungen an den bereits genannten Legierungen. Die Messungen erfolgten mit unpolarisierter Al K_α Strahlung. Diese Strahlung wird rechnerisch durch Superposition von linear polarisiertem Licht mit unterschiedlichen Polarisationsvektoren simuliert. Bei den Proben handelt es sich um polykristalline Materialien. Diese Tatsache wirft bei der theoretischen Behandlung zunächst zwei Fragen auf, die sich mit der Geometrie der Oberfläche beschäftigen. Der Photoemissionsformalismus erfordert zum einen eine konkrete Wahl der Oberfläche. Zum anderen ist damit verbunden, eine bestimmte Streugeometrie zu wählen. Diese Größen, die an einer polykristallinen Oberfläche nicht definiert sind, stellen unerläßliche Grundlagen des verwendeten Vielfachstreuformalismus dar. Auf der anderen Seite stellt sich die Frage nach der Relevanz der Vielfachstreuung bei kinetischen Energien von einigen hundert Elektronenvolt (bei einer Anregung der Mn 2p Zustände mit Al K_α ist $E_{kin} \approx 850\,\mathrm{eV}$). Bei diesen Energien sind Einflüsse der Oberfläche eher gering, womit auf eine exakte Definition verzichtet werden kann. Tatsächlich liefern die Rechnungen für unterschiedliche Oberflächentypen ((100) und (110)) ganz ähnliche Ergebnisse und veranschaulichen damit, daß die Wahl der Oberflächenausrichtung keinen entscheidenden Einfluß auf die Form der Spektren hat. Aufgrund der Tatsache, daß die (111)-Richtung, die auf polykristallinen Oberflächen vorherrscht, im Falle der

Heusler-Legierungen rechnerisch sehr anspruchsvoll ist, wird für die nachfolgenden Untersuchungen eine (110)Oberfläche gewählt.
Die Rechungen zeigen zwar, daß die Oberfläche kein einschränkendes Kriterium bei der Behandlung von polykristallinen Proben mit hohen Anregungsenergien ist. Bei magnetischen Materialien kommt jedoch erschwerend hinzu, daß die Ausrichtung des magnetischen Feldes einen ganz entscheidenden Einfluß auf die Form der Photoemissionsspektren haben kann. Die Ausrichtung der magnetischen Momente in den polykristallinen Proben ist jedoch nicht bekannt, kann aber durchaus wiederum von der geometrischen Ausrichtung der einzelnen Facetten abhängen. Von theoretischer Seite bleibt daher nur die Möglichkeit, unterschiedliche Magnetfeldrichtungen zu untersuchen. Die Berechnungen werden zeigen, daß spezielle, experimentell gemessene Spektrenformen nur durch ganz bestimmte Vorgaben für Streugeometrie und Magnetfeld rechnerisch reproduzierbar sind.

Abb. 6.2 zeigt die elektronische Struktur des Mn Atoms in Co_2MnSn. Für die 1s Niveaus zeigen die Rechnungen keine Aufspaltung. Die 2s-Niveaus bei einer Bindungsenergie von ca. -722 eV zeigen eine Austauschaufspaltung von 1.42 eV.
Die im folgenden Kapitel untersuchten Mn 2p Niveaus zeigen zwei Multiplettstrukturen bei -615.44 eV und -605.08 eV. Diese beiden Multipletts sind aufgrund der Spin-Bahn-Aufspaltung um 10.36 eV voneinander separiert. Das energetisch tiefer liegende Doublett gehört zum Gesamtdrehimpuls j=1/2 und wird deshalb mit $2p_{1/2}$ bezeichnet, während das Quartett mit einem Gesamtdrehimpuls von j=3/2 die Bezeichnung $2p_{3/2}$ erhält. Die Austauschaufspaltung in den einzelnen Multipletts ist annähernd konstant und beträgt 0.36 eV. Insgesamt hat das $2p_{3/2}$-Multiplett damit eine Aufspaltung von 1.09 eV und das $2p_{1/2}$ von 0.36 eV. Da die Aufspaltungen äquidistant sind, kann in diesem Fall von einer Zeeman-Aufspaltung gesprochen werden. Die $3s_{1/2}$-Zustände bei -67.29 eV zeigen ebenfalls eine Aufspaltung und zwar von 3.27 eV. Während die Aufspaltung in den stark gebundenen Zuständen annähernd äquidistant ist, ist dies für die Mn 3p-Zustände aufgrund der jj-Kopplung nicht mehr der Fall. Ähnlich wie im Falle der 2p-Zustände existieren ein Doublett und ein Quartett, die durch die Spin-Bahn-Kopplung um 1.21 eV separiert sind. Aufgrund der Tatsache, daß die Austauschaufspaltung in der gleichen Größenordnung liegt, kommt es zu dem starken Einfluß der jj-Kopplung, die eine zusätzliche Verschiebung der Zustände innerhalb der Multipletts verursacht. Die Gesamtaufspaltung der Multipletts wird aus diesem Grund wesentlich größer. Sie beträgt 4.11 eV. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Rechnungen für ein effektives Magnetfeld von 1 **B** durchgeführt wurden[1].

Die elektronische Struktur der Mn Atome in den übrigen untersuchten Legierungen unterscheidet sich nur unwesentlich von der in Abb. 6.2 dargestellten. Die Unterschiede in den 2p-Zuständen beschränken sich auf eine leichte Verschiebung (bis

[1] Siehe dazu auch Kap. 3.2.

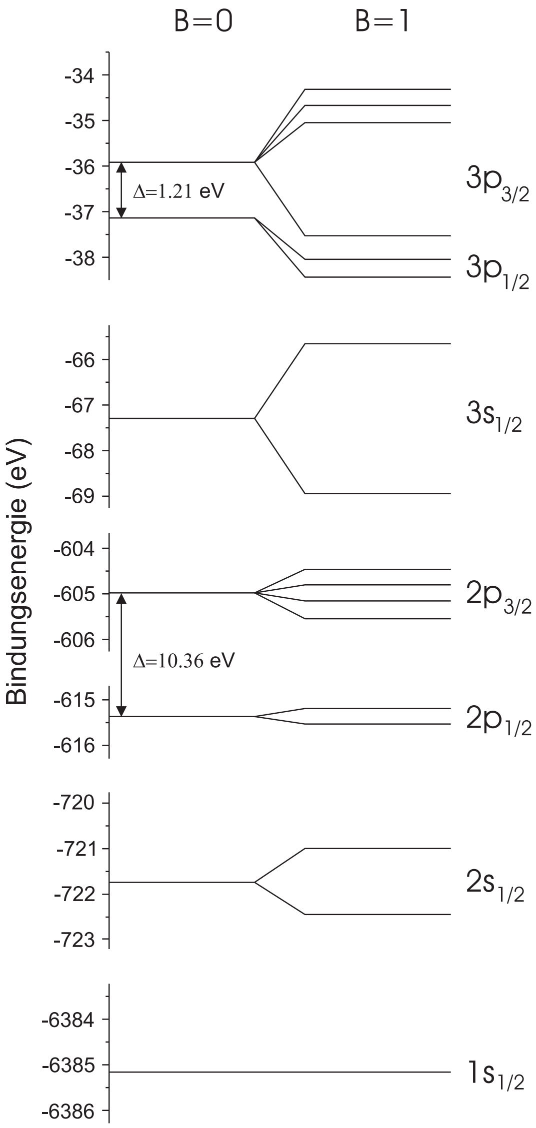

Abbildung 6.2: Berechnete Energieeigenwerte der Mn Core-Zustände in Co_2MnSn.

max. 1.5 eV für Pd_2MnSn) und auf eine geringfügige Änderung der Austauschaufspaltung. Wie sich im folgenden zeigen wird, resultiert letztere aus unterschiedlichen magnetischen Momenten der Mn-Atome in den verschiedenen Legierungen. Die Substituenten für das X- und das Z-Element in den Heusler-Legierungen können, da die elektronischen Struktur der Mn Atome nahezu gleich ist, lediglich durch eine Veränderung der Streueigenschaften auf die berechneten Spektren einwirken. Wie bereits erwähnt, sind diese Eigenschaften wegen der hohen kinetischen Energien jedoch vernachlässigbar. Deshalb ist zu erwarten, daß die Spektren für alle untersuchten Legierungen eine annähernd gleiche Struktur aufweisen.

Die Mn Atome in den untersuchten Heusler-Legierungen zeigen magnetische Momente von ungefähr 3.43-4.14 μ_B. Die Korrelation von magnetischem Moment und Austauschaufspaltung ist von Yarmoshenko et al. in [91] untersucht worden. Tabelle 6.1 gibt das magnetische Moment sowie die Aufspaltung des $2p_{3/2}$ Multipletts in den untersuchten Legierungen an. Daraus ist zu ersehen, daß Pd_2MnSn mit 4.14 μ_B sowohl das höchste magnetische Moment als auch die höchste Aufspaltung im Multiplett aufweist. Für Rh_2MnSn ergibt sich eine ebenso große Aufspaltung, jedoch fehlt hier eine entsprechende Angabe für das magnetische Moment. Die magnetischen Momente von Co_2MnSn, Ni_2MnSn und Cu_2MnAl unterscheiden sich nur sehr geringfügig und sind im Durchschnitt ca. 15% kleiner als das Mn-Moment in Pd_2MnSn. Ähnliches gilt für die Aufspaltung der Mn 2p Multipletts, die ca. 10% unterhalb des Pd_2MnSn Wertes liegt. Eine exakte Korrelation von Aufspaltung und magnetischem Moment für Co_2MnSn, Ni_2MnSn und Cu_2MnAl liegt nicht vor. Aufgrund der geringen Differenzen und in Anbetracht möglicher Meßfehler ist sie in diesem engen Bereich jedoch auch nicht unbedingt zu erwarten. Insgesamt zeigt sich, daß ein höheres magnetisches Moment auch zu einer höheren Aufspaltung im 2p Multiplett führt. Der Einfluß des magnetischen Momentes auf XP-Spektren von unterschiedlichen Heusler-Legierungen wurde z.B. von Acker et al. [92] untersucht. Dabei zeigten sich ebenfalls eindeutige Unterschiede innerhalb der untersuchten Legierungen.

Legierung	$\mu_{Mn}(\mu_B)$	Δ (eV)
Co_2MnSn	3.58	1.091
Ni_2MnSn	3.43	1.185
Cu_2MnAl	3.49	1.146
Rh_2MnSn	-	1.251
Pd_2MnSn	4.14	1.255

Tabelle 6.1: Magnetisches Moment und Gesamtaufspaltung des Mn 2p Multipletts für unterschiedliche Heusler-Legierungen.

6.1.1 Mn 2p Spektren

In diesem Kapitel werden Mn 2p Spektren vorgestellt und mit experimentellen Daten verglichen. Dabei wird sich zeigen, daß die berechneten Spektren eine starke Winkelabhängigkeit aufweisen, die zusätzlich durch die Richtung des magnetischen Feldes beeinflußt wird.

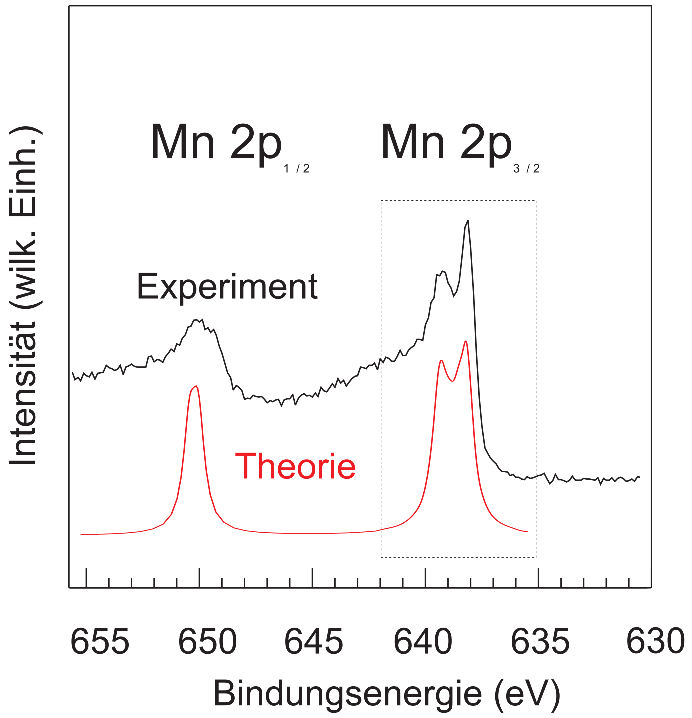

Abbildung 6.3: Co_2MnSn Photoemissions-Spektrum.

Abb. 6.3 zeigt das gemessene Co_2MnSn Spektrum sowie eine Rechnung im Rahmen des entwickelten Photoemissionsprogrammes. Die Spin-Bahn-Aufspaltung, die durch die $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ Zustände gegeben ist, befindet sich guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert. Auch die Spektrenform mit ihrer ausgeprägten Doppel-Peak-Struktur wird durch die Rechnung wiedergegeben. An dieser Stelle muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß die Streugeometrie, die der Rechnung zugrunde liegt, nur eine ganz bestimmte Stellung des magnetischen Feldes berücksichtigt, welche in Abb. 6.4 wiedergegeben ist. Dabei liegt **B** in der Ebene der Oberfläche, das Licht fällt unter streifendem Einfall ein, und die Elektronen werden unter Normalemission detektiert. Der Azimuthwinkel ϕ des Lichteinfalls kann beliebig gewählt werden. Die unterschiedlichen Intensitäten in der Doppel-Peak-Struktur werden in der Rechnung durch die Annahme unterschiedlicher Linienverbreiterungen aufgrund von Lebensdauereffekten realisiert. Solche Effekte können in den Rechnungen nur auf phänomenologische Weise durch einen Imaginärteil der komplexen Selbst-Energie[2] berücksichtigt werden. Dieser ist abhängig von der Bindungsenergie und wird in den Rechnungen von 0.3 eV auf 0.4 eV über den Bereich des $2p_{3/2}$-Multipletts angehoben. Für die $2p_{1/2}$ Zustände wurde ein konstanter Wert von 0.4 eV angesetzt. Ansonsten enthalten die berechneten Spektren keine weitere Linienverbreiterung. Das Spektrum, welches in Abb. 6.3 dargestellt ist, setzt sich aus einer Superposition von Spektren mit unterschiedlichem Azimuthwinkel ϕ zusammen. Dabei wurden acht Spektren im Abstand von jeweils 45° überlagert. Eine Überlagerung von Spektren mit unterschiedlichen Polarisationsvektoren kommt außerdem hinzu.

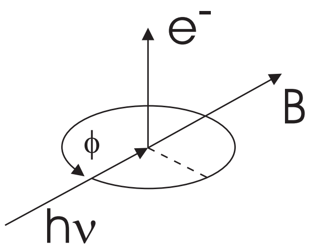

Abbildung 6.4: Spezielle Streugeometrie für Co_2MnSn.

Wie bereits erwähnt, läßt sich die berechnete Spektrenform für Co_2MnSn nur für bestimmte Einstellungen von Lichtfeld, Magnetfeld und Emissionsrichtung re-

[2] Σ_c in Gl. 3.69

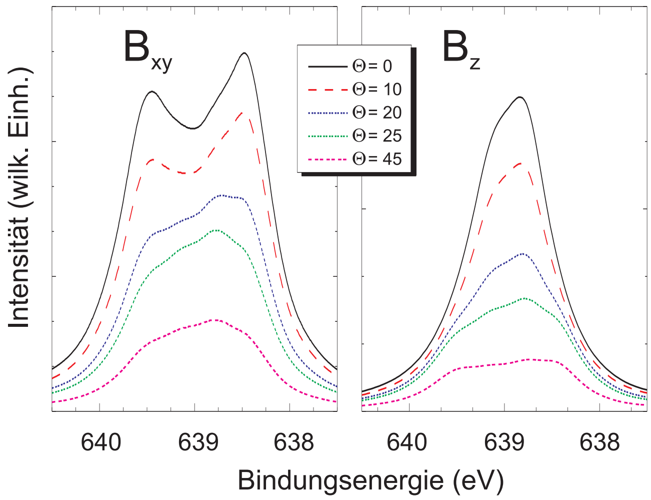

Abbildung 6.5: Co_2MnSn Spektren für unterschiedliche Streugeometrien und Magnetfeldrichtungen.

produzieren. Abb. 6.5 zeigt beispielhaft, wie sich die Magnetfeldrichtung auf die Form der berechneten Spektren auswirkt. Auf der linken Seite der Abb. 6.5 sind Spektren dargestellt, bei deren Berechnung ein Magnetfeld in der xy-Ebene, d.h in der Ebene der Oberfläche angenommen wurde, während die rechte Seite der Abbildung die entsprechenden Spektren für ein Magnetfeld in z-Richtung wiedergibt. Für beide Magnetfeldrichtungen wurden unterschiedliche Polarwinkel θ für die Emissionsrichtung untersucht. Die experimentelle Vorgabe von 90° zwischen Einfallsrichtung und Emissionsrichtung ist dabei berücksichtigt worden, so daß z.B. für $\theta = 0°$ das Licht unter 90° einfällt. Alle Einzelspektren setzen sich wieder aus einer Superposition von acht verschiedenen Azimuthspektren zusammen. Diese Spektren werden durch Rotation der gesamten Photoemissionsebene um die z-Achse gewonnen. Außerdem sind unterschiedliche Polarisationsrichtungen durch Überlagerung berücksichtigt worden. Die in ihrer Intensität maximalen Spektren entsprechen jeweils der Normalemission. Ein Vergleich zeigt, daß die experimentelle Spektrenform im wesentlichen in einem Bereich um die Normalemission ($\theta = 0 \pm 15°$) und für ein Magnetfeld in xy-Richtung wiedergegeben wird. Für den Fall eines Magnetfeldes in z-Richtung wird die Struktur unter den betrachteten Winkeln nicht reproduziert. Ein ähnliches Winkelverhalten der Intensitäten ist beispielsweise von Uhlenbrock bei Messungen an einem MnO-Einkristall beobachtet worden [93].

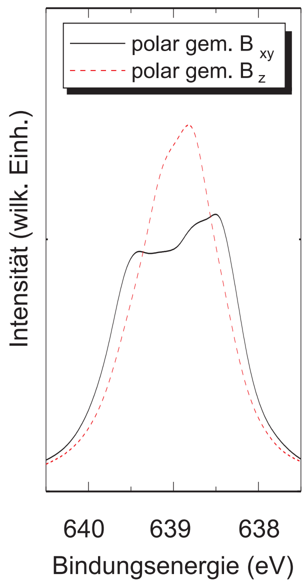

Abbildung 6.6: Gemittelte Spektren aus Abb. 6.5.

Durch die Änderung des Polarwinkels θ ändert sich auch die Stellung der Streugeometrie relativ zum magnetischen Feld, d.h. die Ausrichtung von Lichteinfallsvektor, Magnetfeld und Emissionsvektor. Auf diese Weise kann also eine unterschiedliche Ausrichtung der magnetischen Momente simuliert werden. Wird von einer polykristallinen Oberfläche ausgegangen, in der die magnetischen Momente unterschiedliche Ausrichtung haben, so sollte eine Überlagerung der Einzelspektren in Abb. 6.5 die experimentelle Struktur am ehesten wiedergeben. Daß dies nicht der Fall ist, zeigt Abb. 6.6, die das einfache Mittel aller in Abb. 6.5 dargestellten Spektren wiedergibt. Für das Magnetfeld in xy-Richtung bleibt die experimentelle Form nur andeutungsweise erhalten, die ausgeprägte Doppel-Peak-Struktur verschwindet jedoch. Dieses Beispiel zeigt die Komplexität, die mit der Beschreibung der experimentellen Spektren verbunden ist. Es ist mit den durchgeführten Rechnungen zwar möglich, die

Struktur des gemessenen Spektrums zu erklären, jedoch fehlt bisher eine schlüssige Begründung für die spezielle Wahl der Streugeometrie. Hier könnten vielleicht winkelabhängige Messungen an Heusler-Einkristallen einen tieferen Einblick in die Struktur der Mn 2p Spektren liefern und zu gänzlich neuen Erkenntnissen führen.

Abb. 6.7 zeigt die gemessenen Mn 2p Spektren zusammen mit den im Rahmen dieser Arbeit berechneten. Die Form der theoretischen Spektren entspricht dabei im wesentlichen der in Abb. 6.3, da gleiche Streugeometrien verwendet wurden. Sie unterscheiden sich erwartungsgemäß nur unwesentlich. Eine Übereinstimmung mit den experimentellen Messungen ist nur für Co_2MnSn zu beobachten. In allen anderen Legierungen ist eine direkte Messung der Austauschaufspaltung nicht möglich. Im Falle der Ni_2MnSn und der Cu_2MnAl Legierungen ist der Grund dafür ein Auger-Peak, der die Photoemissionsspektren überlagert. Für Rh_2MnSn und Pd_2MnSn läßt sich eine Austauschaufspaltung aufgrund der hohen Halbwertsbreite der Peaks erahnen, jedoch nicht auflösen. Die Frage, warum die Doppel-Peak-Struktur sich in den Messungen für Rh_2MnSn und Pd_2MnSn nicht beobachten läßt, kann mit den vorliegenden Daten nicht beantwortet werden, da Informationen über die Magnetisierungsrichtung fehlen. Weitere Untersuchungen mit reinen Einkristallen könnten auch an dieser Stelle mehr Informationen liefern, da in solchen Proben definierte Oberflächen und Magnetfeldrichtungen präpariert werden können.

Die berechneten Spektren in Abb. 6.7 zeigen noch eine andere Eigenschaft, die als chemische Verschiebung bezeichnet wird. Dabei verschieben sich die Mn 2p Zustände mit zunehmender Valenzelektronenzahl der X-Atome zu höheren Bindungsenergien. Entsprechend gibt es eine Verschiebung der Ni_2MnSn und Cu_2MnAl Legierungen relativ zu Co_2MnSn. Für Rh_2MnSn ist die Verschiebung relativ zu Co_2MnSn sehr gering, während sie für Pd_2MnSn mit rund 1.6 eV den größten Wert annimmt. In den experimentellen Spektren kann diese Verschiebung aufgrund der fehlenden Auflösung nicht eindeutig bestimmt werden. Ein Vergleich der Spektren anhand der gestrichelten Linie zeigt lediglich eine eindeutige Verschiebung des Pd_2MnSn Spektrums relativ zur Co_2MnSn-Legierung. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich in den entsprechenden XES-Spektren dieser Legierungen [94]. Genaue Angaben hierzu erfordern jedoch weitere Rechnungen und eine Untersuchung der verwendeten Potentiale auf eventuelle Verschiebungen im Fermi-Niveau.

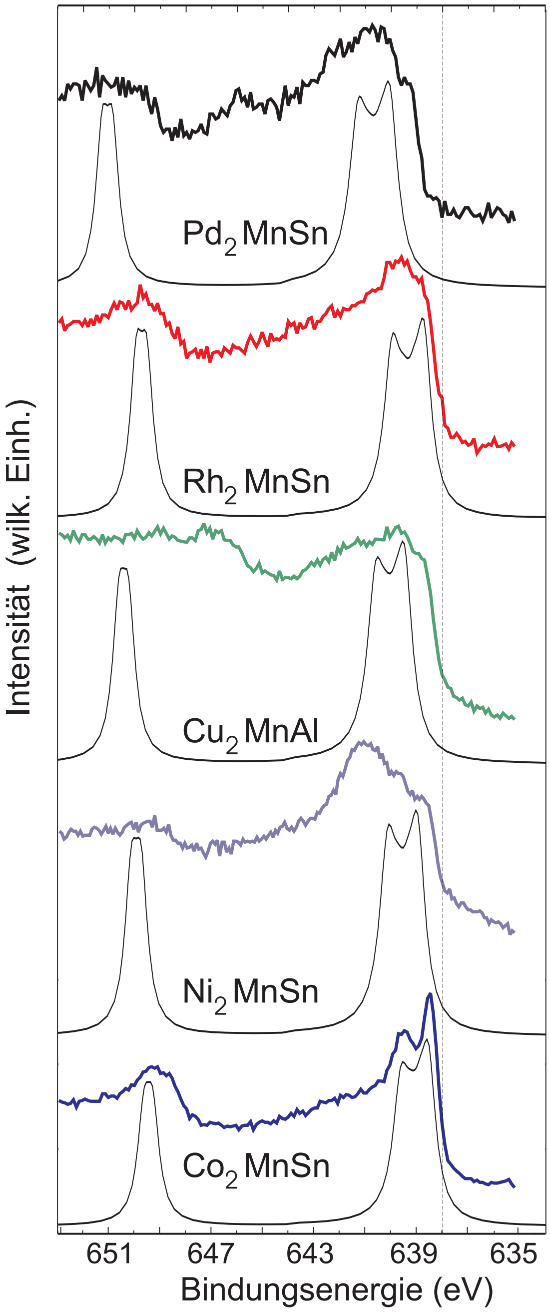

Abbildung 6.7: Mn 2p Spektren unterschiedlicher Heusler-Legierungen. Die gestrichelte Linie dient der Orientierung um die chemische Verschiebung besser beobachten zu können.

6.1.2 XP-Spektren der Mn 3s und Mn 3p Niveaus von Co_2MnSn

In diesem letzten Kapitel zum Thema Heusler-Legierungen werden kurz Mn 3s und Mn 3p Spektren vorgestellt und mit experimentellen Daten verglichen. Dabei muß angemerkt werden, daß aufgrund des Fehlens experimenteller Daten die berechneten Co_2MnSn-Spektren mit Messungen an Co_2MnSb verglichen werden. In beiden Fällen wurde eine Streugeometrie verwendet, bei der das Licht unter 45° zur Oberfläche einfällt und die Elektronen unter 90° relativ zum Einfallswinkel detektiert werden. Die Magnetisierungsachse liegt in der Oberfläche.

Abb. 6.8 zeigt die entsprechenden Daten für die Mn 3s Zustände. Experimentell können die einzelnen Zustände nicht aufgelöst werden. Die Rechnungen zeigen eine Aufspaltung von 3.27 eV für ein effektives Magnetfeld von 1.0 **B**. Für den Vergleich mit dem Experiment wurde jedoch ein effektives Magnetfeld von 0.4 **B** verwendet[3]. Dieses führt zu einer Verringerung der Aufspaltung um 2.1 auf 1.17 eV. Diese Anpassung wurde durchgeführt, damit das berechnete Spektrum mit dem gemessenen in der Halbwertsbreite übereinstimmt. Der zusätzliche Peak bei ca. 87 eV wurde als möglicher 3s-Zustand nicht berücksichtigt, da die Aufspaltung in diesem Fall 4.73 eV beträgt, womit sie fast 1.5 eV höher wäre, als der maximale theoretische Wert.

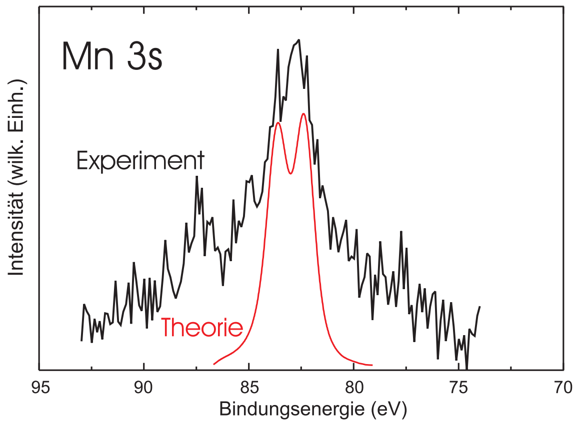

Abbildung 6.8: Mn 3s Spektrum für B_{eff}=0.4B.

Außerdem läßt die starke Verbreiterung des zentralen Peaks bei 83 eV auf die Messung des gesamten Doubletts bei dieser Bindungsenergie schließen. Ein weiterer

[3] siehe auch Kap. 3.2

Anhaltspunkt für die korrekte Skalierung des Magnetfeldes ergibt sich aus der Untersuchung der Mn 3p Zustände, die in Abb. 6.9 ebenfalls zusammen mit den experimentellen Daten gezeigt sind. Auch dort ist ein Magnetfeld von 0.4 B zugrunde gelegt worden. Die Rechnungen zeigen für ein größeres Magnetfeld eine zu hohe Aufspaltung des Multipletts, so daß eine Übereinstimmung mit den experimentellen Daten nicht erreicht werden kann. In Abb. 6.9 sind durch die Balken

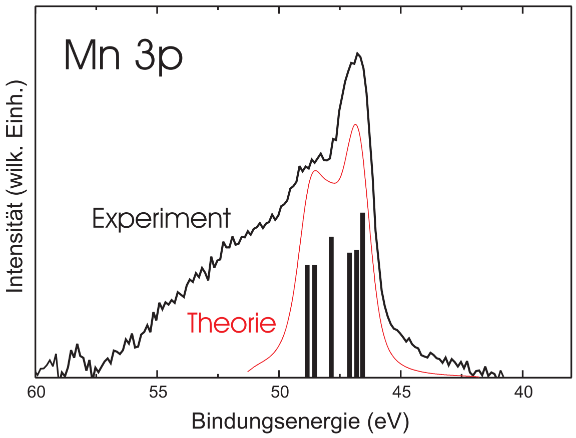

Abbildung 6.9: Mn 3p Spektrum für B_{eff}=0.4B.

zusätzlich die einzelnen Core-Zustände und ihre Intensitäten gekennzeichnet. Um eine mögliche Überlagerung der Zustände zu vermeiden, wurde eine Linienverbreiterung von lediglich 0.01 eV gewählt. Für das komplette Spektrum wurde der Imaginärteil der Selbstenergie von 0.3 eV auf 0.4 eV mit zunehmender Bindungsenergie angehoben. Außerdem wurde das berechnete Spektrum einer Gauss-Faltung mit 0.7 eV unterzogen. Unter diesen Einstellungen ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum. Zusätzliche Rechnungen für unterschiedliche Magnetfeldrichtungen zeigen einen weitaus geringeren Einfluß, als dies für die 2p-Zustände der Fall ist. Der Grund dafür liegt in der unterschiedlichen Austauschaufspaltung. Während die Doppel-Peak-Struktur in den 2p-Spektren nur durch die $2p_{3/2}$ Zustände gebildet wird, setzt sie sich im 3p-Spektrum aus allen sechs Core-Zuständen zusammen, wobei jeweils drei Zustände einen Peak im Spektrum erzeugen.

Kapitel 7

Auger-Elektronen Spektroskopie

In diesem Kapitel wird eine vollrelativistische Theorie der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) entwickelt. Der Auger-Prozeß ist ein Drei-Teilchen-Prozeß, an dem zwei Elektronen z.B. aus dem Valenzband und ein bestehendes Core-Loch beteiligt sind. Der unbesetzte Core-Zustand wird über einen strahlungslosen Zerfall von einem Elektron aufgefüllt. Die dabei frei werdende Energie wird auf ein zweites Elektron übertragen, welches bei hinreichender Energie die Vakuum-Barriere durchbrechen kann. Derartige Zerfälle treten häufig in Konkurenz zu den direkten, strahlungsinduzierten Übergängen in der Core-Level Spektroskopie auf und können die gemessenen Intensitätsverteilungen maßgeblich beeinflussen. Ein Beispiel hierfür wurde bereits im letzten Kapitel gegeben. Um zu einer quantitativen Beschreibung von Core-Level Spektren zu gelangen, ist es daher sinnvoll und notwendig den Auger-Prozeß in die Theorie der Core-Level Photoemission mit einzubinden. Obwohl der Auger-Zerfall ein Mehr-Teilchen-Prozeß ist, wird er im folgenden im Ein-Teilchenbild behandelt. Vielteilcheneffekte, die in der spektroskopischen Wirklichkeit eine z.T. große Rolle spielen, können somit nicht berücksichtigt werden. Die Beschreibung des Core-Zustandes und der vielfachgestreute Endzustand können aus dem bereits entwickelten Photoemissonsprogramm übernommen werden. Lediglich eine korrekte Behandlung des Valenzbandes und des Anregungsprozesses sind von Grund auf neu zu entwickeln. Die Theorie basiert in den Grundzügen auf den Arbeiten von Weinberger und Ebert [95–98], stellt aber eine vollrelativistische Verallgemeinerung dar, mit der sowohl spinpolarisierte als auch winkelabhängige Messungen analysiert werden können.

7.1 Theorie der Auger-Elektronen Spektroskopie

Ausgangspunkt des Auger-Prozesses ist ein Loch im Core-Bereich eines Atomes. Dieses wird durch ein energetisch höher liegendes Core oder Valenzband-Elektron

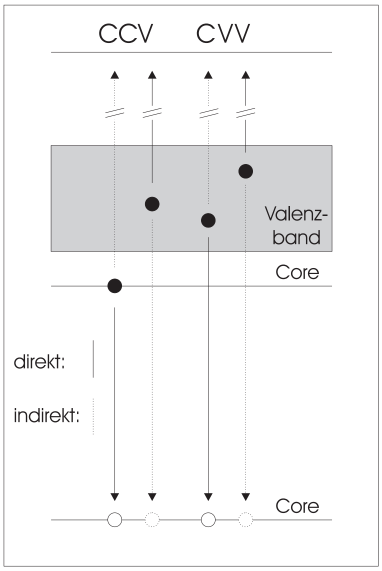

Abbildung 7.1: Schematische Darstellung des Augerprozesses.

aufgefüllt. Die dabei frei werdende Energie wird jedoch nicht als Strahlung abgegeben, sondern auf ein weiteres Elektron übertragen, welches bei hinreichend hoher Energie den Festkörper verlassen kann. Entsprechend der energetischen Lage der beiden beteiligten Elektronen wird dieser Vorgang als CCV- (Core-Core-Valenz) bzw. CVV- (Core-Valenz-Valenz) Augerprozeß bezeichnet.
Da beim Augerprozeß zwei Elektronen beteiligt sind, sind zu seiner Berechnung vier Wellenfunktionen nötig. Für diese wird folgende Notation eingeführt:

$$\begin{array}{rc}
\Psi_1^{*t}(\mathbf{r_1}): & \text{Vakuumzustand} \\
\Psi_2^{*}(\mathbf{r_2}): & \text{Core-Zustand} \\
\Psi_3(\mathbf{r_1}): & \text{Core- bzw. Valenzbandzustand} \\
\Psi_4(\mathbf{r_2}): & \text{Valenzbandzustand.}
\end{array}$$

Im Gegensatz zur Photoemission ist der Übergangsoperator im Falle der Augeremission durch den Coulomb-Operator gegeben. Aus der zeitabhängigen Störungstheorie läßt sich für die Übergangswahrscheinlichkeitsamplitude der beiden wechselwirkenden Elektronen folgender Ausdruck herleiten:

$$
\begin{aligned}
P &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{E_2,E_3,E_4} |D-E|^2 \, \delta(E_1 - E_3 + E_2 - E_4) \\
&= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{E_2,E_3,E_4} |D|^2 + |E|^2 - 2Re(D^* E) \, \delta(E_1 - E_3 + E_2 - E_4).
\end{aligned} \tag{7.1}
$$

D und E bezeichnen die Coulomb-Matrixelemente, die zu den direkten bzw. indirekten Übergängen gehören, wie sie in Abb. 7.1 gezeigt sind. Sie haben die folgende Form:

$$
D = \int_0^{R_{WS}} \int_0^{R_{WS}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Psi_1(\mathbf{r}_1)^* \Psi_2(\mathbf{r}_2)^* W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Psi_3(\mathbf{r}_1) \Psi_4(\mathbf{r}_2), \tag{7.2}
$$

$$
E = \int_0^{R_{WS}} \int_0^{R_{WS}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Psi_1(\mathbf{r}_1)^* \Psi_2(\mathbf{r}_2)^* W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Psi_3(\mathbf{r}_2) \Psi_4(\mathbf{r}_1). \tag{7.3}
$$

D und E lassen sich problemlos bestimmen, wenn die exakten Core-, Valenzband- und Vakuumwellenfunktionen vorliegen. Dies ist sowohl für den Core- als auch für den Vakuumzustand der Fall. Sie können aus Kap. 3.2 und 3.3 ohne Einschränkungen übernommen werden. Die Valenzbandzustände werden korrekt durch gitterperiodische Blochwellen beschrieben. Diese werden jedoch im Streuformalismus nicht berechnet. Um dennoch mit den bisher entwickelten Verfahren die obigen Matrixelemente bestimmen zu können, wird auf eine Näherung zurückgegriffen, in der die Greensche Funktion des Valenzbandes durch die Streulösungen und die Zustandsdichte ausgedrückt wird. Eine derartige Formulierung findet sich z.B. bei *Lászlò* und Hörmandinger sowie bei Ebert. In diesem Ansatz läßt sich die Übergangswahrscheinlichkeit für den Augerprozeß folgendermaßen beschreiben:

$$
\begin{aligned}
\bar{P}_{D^2} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{E_2} \int dE \; \delta(E - E_4) \; \delta(E_1 + E_2 - E_3 - E) \\
\times \int_0^{R_{WS}} \int_0^{R_{WS}} \int_0^{R_{WS}} \int_0^{R_{WS}} d\mathbf{r_1} \; d\mathbf{r_2} \; d\mathbf{r_3} \; d\mathbf{r_4} \; W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \; W(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) \\
\times [\Psi_1(E_1, \mathbf{r}_1)^* \Psi_1(E_1, \mathbf{r}_3)] \; [\Psi_2(E_2, \mathbf{r}_2)^* \Psi_2(E_2, \mathbf{r}_4)] \\
\times \sum_{E_3} [\Psi_3(E_3, \mathbf{r}_1) \Psi_3(E_3, \mathbf{r}_3)^*] \; \sum_{E_4} [\Psi_4(E_4, \mathbf{r}_2) \Psi_4(E_4, \mathbf{r}_4)^*]. \quad (7.4)
\end{aligned}
$$

Diese Formel ergibt sich direkt aus den Gl. 7.1 und 7.2 und unter Verwendung der folgenden Identität für die δ-Funktion:

$$
\delta(E_1 + E_2 - E_3 - E_4) = \int dE \; \delta(E - E_4) \; \delta(E_1 + E_2 - E_3 - E). \quad (7.5)
$$

Gl. 7.4 gibt den Beitrag des D Matrixelementes an. $\bar{P}_{E^2}$ bzw. $\bar{P}_{DE}$ lassen sich analog entwickeln, indem die Ortsindizes der beiden Anfangszustände vertauscht werden.

Für einen Valenzbandzustand läßt sich die in Gl. 7.4 auftretende Summe nun mit der Einteilchen Green's Funktion des Anfangszustandes verknüpfen [99]:

$$
\sum_i \Psi_i(E_i, \mathbf{r_1}) \Psi_i(E_i, \mathbf{r_2})^* \delta(E - E_i) = -\frac{1}{2\pi i} [G(E + i0, \mathbf{r}, \mathbf{r}') - G(E - i0, \mathbf{r}, \mathbf{r}')]. \quad (7.6)
$$

Im Rahmen der Vielfachstreutheorie kann Gl. 7.6 geschrieben werden als [100]:

$$
\sum_i \Psi_i(E_i, \mathbf{r_1}) \Psi_i(E_i, \mathbf{r_2})^* \delta(E - E_i) = -\frac{1}{\pi} \sum_{\mathcal{K}, \mathcal{K}'} Z^m_{\mathcal{K}}(E, \mathbf{r_m}) Im[\tau^{mn}_{\mathcal{K}\mathcal{K}'}(E)] Z^n_{\mathcal{K}'}(E, \mathbf{r_n})^*. \quad (7.7)
$$

Wobei die $Z^m_{\mathcal{K}}(E, \mathbf{r_m})$ Streulösungen bezeichnen, die zu einem bestimmten Streuer m gehören ($\mathcal{K}$=(κ, μ)). τ wird als Streupfadoperator bezeichnet [99]. Wird weiterhin berücksichtigt, daß es sich bei AES um einen lokalen Effekt handelt, d.h. daß beide beteiligten Elektronen an einem Atom lokalisiert sind, so ist die Näherung eines platzdiagonalen Streupfadoperators, d.h. m=n zulässig. Werden weiterhin die Außerdiagonalelemente bzgl. $\mathcal{K}$ vernachlässigt, so läßt sich die rechte Seite der Gleichung 7.7 durch die partielle Zustandsdichte (PDOS partial density of states) ausdrücken:

$$n_{\mathcal{K}}(E) = -\frac{1}{\pi}\, R_{\mathcal{K}}\; Im\; \tau_{\mathcal{K}\mathcal{K}}(E), \tag{7.8}$$

$$R_{\mathcal{K}}(E) = \int_0^{R_{WS}} r^2\, dr\; (f_{\mathcal{K}}(E,r)^2 + g_{\mathcal{K}}(E,r)^2). \tag{7.9}$$

Damit wird aus Gl. 7.7:

$$\sum_i \Psi_i(\mathbf{r_1})\; \Psi_i(\mathbf{r_2})^* \delta(E - E_i) = \sum_{\mathcal{K}} Z_{\mathcal{K}}(E, \mathbf{r})\; n_{\mathcal{K}}(E)\; Z_{\mathcal{K}}(E, \mathbf{r})^*. \tag{7.10}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit $\bar{P}_{D^2}$ läßt sich mit Gl. 7.4 und 7.10 für die CCV AES in komprimierter Form folgendermaßen schreiben:

$$\bar{P}_{D^2} = \int dE\; \delta(E_1 + E_2 - E_3 - E) \sum_{\mathcal{K}} n_{\mathcal{K}}(E) \tilde{D}_{\mathcal{K}}(E) \tilde{D}^*_{\mathcal{K}}(E), \tag{7.11}$$

mit

$$\tilde{D}_{\mathcal{K}}(E) = \sum_{\mathcal{K}_1 \mathcal{K}_2 \mathcal{K}_3} \int_0^{R_{WS}} \int_0^{R_{WS}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Psi_1(\mathbf{r}_1)^* \Psi_2(\mathbf{r}_2)^* W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Psi_3(\mathbf{r}_1) Z_{\mathcal{K}}(E, \mathbf{r}_2). \tag{7.12}$$

Wobei über alle Quantenzahlen $\mathcal{K}_1$, $\mathcal{K}_2$ und $\mathcal{K}_3$ der beteiligten Wellenfunktionen summiert wird. Für den CVV Prozeß ergibt sich aufgrund der Tatsache, daß zwei Valenzbandzustände beteiligt sind, folgende Formel:

$$\begin{aligned} \bar{P}_{D^2} = \int\int dE\; dE'\; \delta(E_1 + E_2 - E - E') \\ \sum_{\mathcal{K},\mathcal{K}'} n_{\mathcal{K}}(E_3)\; n_{\mathcal{K}'}(E) \tilde{D}_{\mathcal{K},\mathcal{K}'}(E, E') \tilde{D}^*_{\mathcal{K},\mathcal{K}'}(E, E'), \end{aligned} \tag{7.13}$$

mit

$$\tilde{D}_{\mathcal{K},\mathcal{K}'}(E,E') = \sum_{\mathcal{K}_1\mathcal{K}_2} \int_0^{R_{WS}} \int_0^{R_{WS}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Psi_1(\mathbf{r}_1)^* \Psi_2(\mathbf{r}_2)^* \\ W(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) Z_{\mathcal{K}}(E,\mathbf{r}_1) Z_{\mathcal{K}'}(E',\mathbf{r}_2). \quad (7.14)$$

Dabei ist die Identität 7.5 für den CVV Prozeß zweimal angewandt worden. Die Summe in Gl. 7.14 summiert über alle Quantenzahlen der Zustände Ψ_1 und Ψ_2.

Ein expliziter Ausdruck zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit ergibt sich, wenn die Wellenfunktionen in ihrer Darstellung als relativistische Phase-Functions in Gl. 7.12 bzw. 7.14 eingesetzt werden:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \psi^u(\mathbf{r}) \\ \psi^d(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (7.15)$$

Die relativistischen Wellenfunktionen als vierkomponentige Spinoren führen bei entsprechender Ausmultiplikation zu vier verschiedenen Beiträgen. Da sich CCV und CVV-Prozeß analog berechnen lassen, wird hier die weitere Auswertung auf den CVV Prozeß beschränkt. Es ergeben sich schließlich folgende Beiträge:

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{\mathcal{K},\mathcal{K}'}(E,E') = \sum_{\mathcal{K}_1\mathcal{K}_2} \int_0^{R_{WS}} \int_0^{R_{WS}} & d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\, W(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \cdot \{ \\ & \psi_1^{u*t}(\mathbf{r}_1)\, \psi_2^{u*}(\mathbf{r}_2)\, Z^u_{3,\mathcal{K}}((\mathbf{r}_1,E)\, Z^u_{4,\mathcal{K}'}(\mathbf{r}_2,E') \\ + \quad & \psi_1^{u*t}(\mathbf{r}_1)\, \psi_2^{u*}(\mathbf{r}_2)\, Z^d_{3,\mathcal{K}}(\mathbf{r}_1,E)\, Z^d_{4,\mathcal{K}'}(\mathbf{r}_2,E') \\ + \quad & \psi_1^{d*t}(\mathbf{r}_1)\, \psi_2^{d*}(\mathbf{r}_2)\, Z^u_{3,\mathcal{K}}(\mathbf{r}_1,E)\, Z^u_{4,\mathcal{K}'}(\mathbf{r}_2,E') \\ + \quad & \psi_1^{d*t}(\mathbf{r}_1)\, \psi_2^{d*}(\mathbf{r}_2)\, Z^d_{3,\mathcal{K}}(\mathbf{r}_1,E)\, Z^d_{4,\mathcal{K}'}(\mathbf{r}_2,E')\}. \end{aligned} \quad (7.16)$$

Das Matrixelement $\tilde{D}_{\mathcal{K},\mathcal{K}'}$ setzt sich also aus vier Anteilen zusammen. Für die praktische Auswertung muß

- der Coulomb-Operator nach Kugelflächenfunktionen entwickelt werden,

- die entsprechenden Wellenfunktionen im Phase-Function Ansatz ausgedrückt werden.

Der Coulomb-Operator

$$W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \tag{7.17}$$

läßt sich in der *von Neumann Entwicklung* für sphärische Koordinaten folgendermaßen darstellen [29]:

$$W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\lambda,\nu} \frac{4\pi}{2\lambda + 1} \quad \frac{r_<^\lambda}{r_>^{\lambda+1}} \quad Y_\lambda^\nu(\hat{r}_1)^* Y_\lambda^\nu(\hat{r}_2). \tag{7.18}$$

Für $r_{<,>}$ gilt dabei:

$$r_< \; = \; min\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\} \tag{7.19}$$
$$r_> \; = \; max\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\}. \tag{7.20}$$

Die Wellenfunktionen haben folgendes Aussehen:

$$\Psi_1(\mathbf{r}) = \sum_{\mathcal{K}_{1,2}} \begin{pmatrix} \phi^u_{\mathcal{K}_{1,2}}(r)\chi_{\mathcal{K}_1}(\hat{r}) \\ i\phi^d_{\mathcal{K}_{1,2}}(r)\chi_{\bar{\mathcal{K}}_1}(\hat{r}) \end{pmatrix}, \Psi_2(\mathbf{r}) = \sum_{\mathcal{K}_{3,4}} \begin{pmatrix} \phi^u_{\mathcal{K}_{3,4}}(r)\chi_{\mathcal{K}_3}(\hat{r}) \\ i\phi^d_{\mathcal{K}_{3,4}}(r)\chi_{\bar{\mathcal{K}}_3}(\hat{r}) \end{pmatrix},$$
$$\Psi_3(\mathbf{r}) = \sum_{\mathcal{K}_{5,6}} \begin{pmatrix} Z^u_{\mathcal{K}_{5,6}}(r)\chi_{\mathcal{K}_5}(\hat{r}) \\ iZ^d_{\mathcal{K}_{5,6}}(r)\chi_{\bar{\mathcal{K}}_5}(\hat{r}) \end{pmatrix}, \Psi_4(\mathbf{r}) = \sum_{\mathcal{K}_{7,8}} \begin{pmatrix} Z^u_{\mathcal{K}_{7,8}}(r)\chi_{\mathcal{K}_7}(\hat{r}) \\ iZ^d_{\mathcal{K}_{7,8}}(r)\chi_{\bar{\mathcal{K}}_7}(\hat{r}) \end{pmatrix}. \tag{7.21}$$

Damit ergibt sich schließlich folgende Formel für $\tilde{D}$:

$$\tilde{D}_{\mathcal{K}_{5,7}} = 4\pi \textstyle\sum_{\lambda,\nu} \displaystyle\sum_{\mathcal{K}_{1,2,3,4,6,8}} \frac{1}{2\lambda+1} A_{\mathcal{K}_1} \; \{ \tag{7.22}$$
$$< \mathcal{K}_1, \lambda, \nu, \mathcal{K}_5 >< \mathcal{K}_3, \lambda, \nu, \mathcal{K}_7 > I^\nu_\lambda[\phi^u_{\mathcal{K}_{1,2}} \phi^u_{\mathcal{K}_{3,4}} | \phi^u_{\mathcal{K}_{5,6}} \phi^u_{\mathcal{K}_{7,8}}]$$
$$+ \quad < \mathcal{K}_1, \lambda, \nu, \bar{\mathcal{K}}_5 >< \mathcal{K}_3, \lambda, \nu, \bar{\mathcal{K}}_7 > I^\nu_\lambda[\phi^u_{\mathcal{K}_{1,2}} \phi^u_{\mathcal{K}_{3,4}} | \phi^d_{\mathcal{K}_{5,6}} \phi^d_{\mathcal{K}_{7,8}}]$$
$$+ \quad < \bar{\mathcal{K}}_1, \lambda, \nu, \mathcal{K}_5 >< \bar{\mathcal{K}}_3, \lambda, \nu, \mathcal{K}_7 > I^\nu_\lambda[\phi^d_{\mathcal{K}_{1,2}} \phi^d_{\mathcal{K}_{3,4}} | \phi^u_{\mathcal{K}_{5,6}} \phi^u_{\mathcal{K}_{7,8}}]$$
$$+ \quad < \bar{\mathcal{K}}_1, \lambda, \nu, \bar{\mathcal{K}}_5 >< \bar{\mathcal{K}}_3, \lambda, \nu, \bar{\mathcal{K}}_7 > I^\nu_\lambda[\phi^d_{\mathcal{K}_{1,2}} \phi^d_{\mathcal{K}_{3,4}} | \phi^d_{\mathcal{K}_{5,6}} \phi^d_{\mathcal{K}_{7,8}}]\}.$$

In dieser Darstellung sind die Winkelanteile $\chi(\hat{r})$ von den radialen Anteilen separiert worden. Die Winkelanteile $< \mathcal{K}, \lambda, \nu, \mathcal{K}' >$ lassen sich durch ein Produkt aus Wigner 3j- und Wigner 6j-Symbolen[1] folgendermaßen darstellen [95]:

$$
\begin{aligned}
< \mathcal{K}, \lambda, \nu, \mathcal{K}' >= & \int d\hat{r}_1 \; \chi^+_{\mathcal{K}}(\hat{r}) \; Y^{\nu *}_{\lambda}(\hat{r}) \; \chi_{\mathcal{K}'}(\hat{r}) \\
= (-1)^{(j+j'+l-\mu+1/2)} & \left[\frac{(2j+1)(2j'+1)(2l+1)}{4\pi} \right]^{1/2} [(2l+1)(2l'+1)]^{1/2} \\
& \begin{pmatrix} l & \lambda & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & \lambda & j' \\ -\mu & \nu & \mu' \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l & \lambda & l' \\ j' & \frac{1}{2} & j \end{Bmatrix} .
\end{aligned}
$$

Die $I^{\nu}_{\lambda}[\phi_1\phi_2|\phi_3\phi_4]$ bezeichnen radiale Doppelmatrixelemente der Form:

$$
I^{\nu}_{\lambda}[\phi_1\phi_2|\phi_3\phi_4] = \int_0^{R_{WS}} \int_0^{R_{WS}} dr_1 \; dr_2 \; \phi_1(r_1) \; \phi_2(r_2) \; \frac{r^{\lambda}_{<}}{r^{\lambda+1}_{>}} \; \phi_3(r_1) \; \phi_4(r_2). \quad (7.23)
$$

An dieser Stelle soll nun noch auf zwei Dinge hingewiesen werden:

1. Die vier Beiträge aus Gl. 7.16 haben alle die gleiche Struktur. Aufgrund der Tatsache, daß in den letzten dreien die kleine Komponente der Wellenfunktion enthalten ist, sind diese im Vergleich zum ersten Term sehr klein. Sie können daher vernachlässigt werden.

2. Das Matrixelement E aus Gleichung 7.3 stimmt mit D bis auf die Tatsache überein, daß die Valenzbandzustände Ψ_3 und Ψ_4 vertauscht sind. Nach der Summation über alle Quantenzahlen sowie der Integration über E_4 mit der Beschränkung der Energieerhaltung ($E_1 + E_2 = E_3 + E_4$) gilt deshalb die Identität $|D|^2 = |E|^2$.

[1]Die Definition der Wigner j-Symbole findet sich u.a. in [101].

Kapitel 8

Pd, Ag und Cd Augerspektren

Auger Elektronen Spektroskopie (AES) stellt eine Standardtechnik zur chemischen Analyse von Festkörpern dar, die es gestattet aus der charakteristischen Spektrenform auf die elementare Zusammensetzung einer Probe zu schließen. Weitere Informationen liefert ein AES-Spektrum durch die spezielle Form der einzelnen Auger-Peaks, aus denen Einzelheiten über die chemischen Bindungen bestimmt werden können. Der Augerprozeß, der einem AES-Spektrum zugrunde liegt, ist ein Zwei-Elektronen-Prozeß, bei dem ein Elektron in ein energetisch tiefer liegendes Loch fällt und die dabei frei werdende Energie an ein weiteres Elektron abgibt, welches dann den Festkörper verlassen kann. Das Loch, welches bei dem Prozeß mitwirkt, wird durch hochenergetische Strahlung oder durch Elektroneneinschuß im Corebereich (C) eines Atomes erzeugt. Je nach energetischer Lage der beiden beteiligten Elektronen wird dann der Auger-Prozeß als CCV (Core-Core-Valenz) bzw. CVV (Core-Valenz-Valenz) bezeichnet. In diesem Kapitel werden einfache CVV-Auger-Spektren als Anwendung des im vorangegangenen Kapitel entwickelten Formalismus vorgestellt.

8.1 CVV-Augerspektren

Die im folgenden gezeigten Auger-Spektren von Pd, Ag und Cd stellen erste Anwendungen dar, die die Funktionstüchtigkeit des entwickelten Formalismus dokumentieren sollen. Die Theorie selbst ist durchaus in der Lage, komplexere Fragestellungen, wie z.B. nach der Spinpolarisation oder nach Geometrieeffekten, zu beantworten. Zur Zeit können die verwendeten Zustandsdichten als limitierender Faktor angesehen werden. Für die folgenden Rechnungen wurden sie aus TB-LMTO (Tight-Binding-Linear-Muffin-Tin Orbital) Bandstrukturrechnungen ge-

wonnen. Sie stellen Festkörper-Zustandsdichten dar, die die Oberfläche nur unvollständig beschreiben. Wünschenswert für die Zukunft wären beispielsweise Slabrechnungen an Heusler-Legierungen, die lagenabhängige Zustandsdichten zur Verfügung stellen könnten.
Die nachfolgenden Spektren können als Übergänge zwischen den 3d Zuständen und dem Valenzband verstanden werden. Dabei wird bei festen Energien für den Core- und den Vakuum-Zustand der Bereich des Valenzbandes überstrichen, für den die beiden Valenzelektronen die Energieerhaltung gewährleisten. Aufgrund des hohen Rechenaufwandes ist auf eine Lebensdauerverbreiterung der Core-Zustände verzichtet worden. Die numerisch gegebenen Zustandsdichten sind mit 0.4 eV gefaltet worden, was einer entsprechenden Lebensdauerverbreiterung im Valenzband entspricht. Für den Abstand der Energiewerte im Valenzband wird für die Pd und Ag Rechnungen ein Wert von 0.2 eV und für das sehr schmale Cd-Valenzband ein Wert von 0.1 eV gewählt.
Aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung spalten die 3d Zustände auf in die $3d_{5/2}$ und die $3d_{3/2}$-Zustände. Diese Zustände sind sechsfach bzw. vierfach entartet. Wechselwirkungen zwischen den entarteten Core-Zuständen werden nicht berücksichtigt. Aufgrund der unterschiedlichen Entartung der 5/2- und 3/2-Zustände kommt es in den Augerspektren zu unterschiedlichen Intensitäten für die entsprechenden Übergänge. Formal ist das Verhältnis durch die Entartungsgrade gegeben durch 3:2. Da alle Core-Zustände jedoch einen unterschiedlichen Spin-Winkelcharakter besitzen, kann es aufgrund der Übergangsmatrixelemente zu einer Abweichung von diesem Verhalten kommen.

8.2 Pd

In Abb. 8.1 sind die Rechnungen für das Pd $M_{45}VV$ Auger-Spektrum dargestellt. Diese zeigen sowohl die im Rahmen der entwickelten Theorie berechneten Spektren als auch experimentelle Daten. Das theoretische Spektrum wurde mit einem Imaginärteil in den Valenzbandzuständen von 0.2 eV und im Vakuumzustand von 8 eV berechnet. Nachträglich wurde das Spektrum mit 1.0 eV einer Gaussfaltung unterzogen, um der experimentellen Auflösung Rechnung zu tragen. Ohne diese Faltung werden Feinstrukturen im Spektrum sichtbar, die experimentell offensichtlich nicht aufgelöst werden. Die Aufspaltung der Pd $3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$ beträgt 5.54 eV und ist damit in guter Übereinstimmung mit den Werten aus [95, 102]. Die dargestellte Messung stammt von Weightman et al. [103]. Der Vergleich zeigt, daß die Halbwertsbreite des Auger-Peaks in der Rechnung überbewertet wird. Aus diesem Grund ist die rechte Flanke in der Rechnung weniger stark ausgeprägt. Die Breite der Auger-Peaks wird im wesentlichen durch die verwendete Zustandsdichte bestimmt. Da diese, wie bereits erwähnt, aus Volumen-Rechnungen gewonnen wird, ist klar, daß sie die Oberfläche nur unzureichend beschreibt. Eine korrekte Zustandsdichte müßte eine **k**-Abhängigkeit aufweisen, um die richtige Beschreibung des halbunendlichen Kristalls zu gewährleisten. Es ist klar, daß eine Integration über alle **k**-Richtungen der Brillouin-Zone zu einer verbreiterten Zustandsdichte führen kann. Eine solche Integration entspricht aber gerade dem Fall der Volumen-Zustandsdichte, wie sie auch hier verwendet wird. Der implementierte Formalismus erlaubt es, **k**-abhängige Zustandsdichten zu verarbeiten. Eine Verbesserung, die als zukünftige Entwicklung angestrebt wird, ist daher die korrekte Berücksichtigung der **k**-abhängigen Zustandsdichte, die die Qualität der Spektren noch einmal entscheidend verbessern sollte. Abgesehen von der Halbwertsbreite wird die Form des experimentellen Spektrums und das Verhältnis von Maximum und Flanke durch die Rechnung gut wiedergegeben.

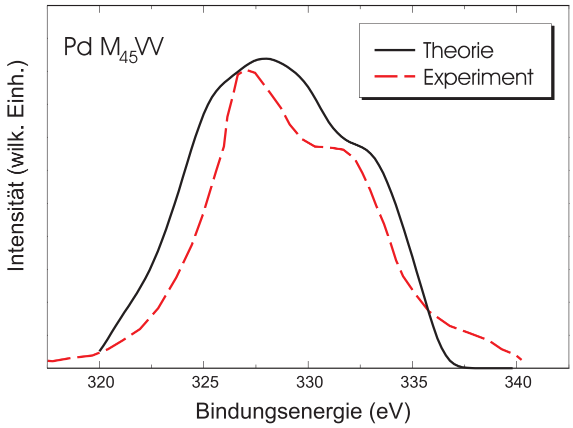

Abbildung 8.1: Pd $M_{45}VV$ Auger-Spektrum.

8.3 Ag und Cd

Zur Veranschaulichung sind in diesem Kapitel die verwendeten partiellen Zustandsdichten von Ag und Cd in Abb. 8.2 dargestellt. In beiden Fällen dominieren die d-Elektronen der äußeren Schale. s- und p-Elektronen spielen nur eine sehr untergeordnete Rolle. Bei einer Bindungsenergie von 0 eV liegt das berechnete Fermi-Niveau. Offensichtlich erstreckt sich die Zustandsdichte von Cadmium lediglich über einen Bereich von 2 eV, während der Valenzbandbereich von Silber eine Breite von 4.6 eV einnimmt. Dieser Unterschied spiegelt sich in der Breite der berechneten Auger-Spektren wieder. Ebenso läßt sich die Verschiebung des Schwerpunktes der Zustandsdichte als Verschiebung im Auger-Spektrum nachweisen. Letztere kann

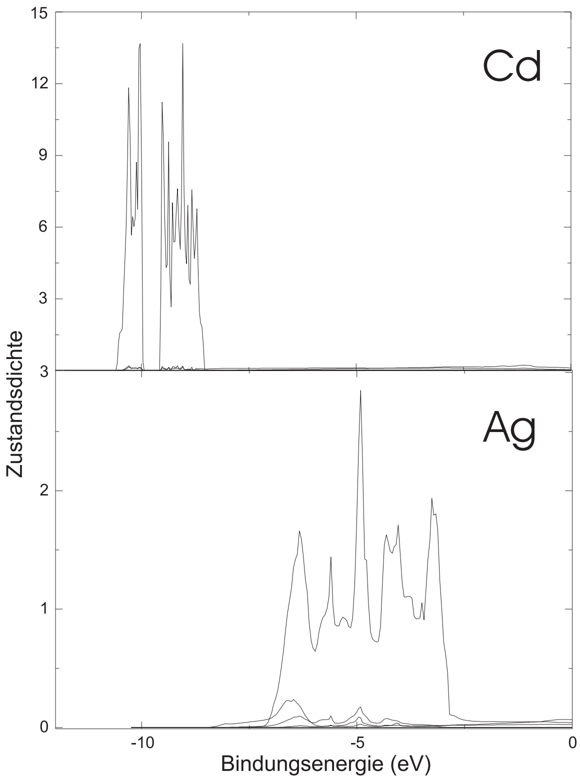

Abbildung 8.2: TB-LMTO-Zustandsdichte für Ag und Cd.

jedoch nur unter Berücksichtigung der Lage der Core-Zustände bestimmt werden. Die Spin-Bahn-Aufspaltung in den 3d-Zuständen des Cadmiums beträgt 6.84 eV und liegt damit um 1.3 eV höher als im Pd. Für Silber ergibt sich eine Aufspaltung von 6.22 eV. Aufgrund der höheren Spin-Bahn-Aufspaltung und der Tatsache, daß die Valenzband-Zustandsdichten von Cd und Ag eine geringere energetische Ausdehnung aufweisen, lassen sich die beiden durch die $3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$ verursachten Auger-Peaks im Gegensatz zum Pd experimentell auflösen.

Abb. 8.3 und 8.4 zeigen die berechneten Spektren zusammen mit experimentellen Daten. Letztere stammen von Parry-Jones et al. [104]. Aus den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Gründen kommt es auch für Ag und Cd zu einer Diskrepanz in den Halbwertsbreiten der experimentellen und berechneten Spektren. Der Peak bei einer kinetischen Energie von ca. 345 eV stammt von einer Phononenanregung und wird deshalb in der Theorie nicht erfaßt. Andere Strukturen werden durch die Rechnung wiedergegeben, erweisen sich jedoch aufgrund der höheren Peakbreiten als unstrukturierter. Die experimentell gemessene Spin-Bahn-Aufspaltung zeigt sowohl für Silber als auch für Cadmium eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Das Cd-Spektrum in Abb. 8.4 zeigt keine so deutliche Überbewertung der Halbwertsbreiten, obwohl die Volumenzustandsdichte die Spektren auch in diesem Fall entsprechend beeinflußt. Das Ausmaß dieses Effektes ist jedoch nicht so ohne weiteres abzuschätzen. Der Grund dafür ist, daß andere Effekte, wie z.B. die natürliche Linienbreite der Core-Zustände, die in den Rechnungen vernachlässigt wurden, ebenfalls einen Einfluß auf die Breite des Augerspektrums haben. Außerdem stellt sich die Frage nach der exakten experimentellen Auflösung, die ebenfalls entscheidend für die Halbwertsbreite verantwortlich sein kann. In Anbetracht der komplexen Sachlage würde auch hier die Diskussion des Cd-Spektrums durch **k**-abhängige Zustandsdichten sicherlich erheblich vereinfacht. Generell zeigt sich, daß die experimentelle Struktur des Spektrums durch die Rechnung nur unvollständig wiedergegeben wird. Die Tatsache, daß sich die beiden Peaks in Abb. 8.4 genau voneinander separieren lassen, liegt natürlich an der sehr schmalen Zustandsdichte des Cd. In Abb. 8.3 und 8.4 ist deutlich zu erkennen, daß die berechneten Intensitäten der Auger-Peaks nicht in dem oben angegebenen Verhältnis von 3:2 erscheinen. Dies ist, wie bereits erwähnt, aufgrund der Übergangsmatrixelemente auch nicht zwingend erforderlich. Wird in Betracht gezogen, daß die experimentellen Spektren mit einem Sekundärelektronenuntergrund behaftet sind, so folgt auch für die Messung eine Abweichung vom Verhältnis 3:2.
Die durchgeführten Rechnungen zeigen, daß die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten in bestimmten Bereichen noch Mängel aufweisen. Es besteht jedoch die Möglichkeit, daß die oben angesprochenen Diskrepanzen bei einer korrekten Behandlung der Zustandsdichten verringert werden können, so daß eine noch bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten gefunden werden kann.
Diese ersten Ergebnisse zeigen die Tauglichkeit des entwickelten Formalismus, der sicherlich in zukünftigen Anwendungen gemeinsam mit der strahlungsinduzierten Form der Core-Level-Spektroskopie zu einer verbesserten quantitativen Beschreibung von Core-Level-Spektren führen sollte.

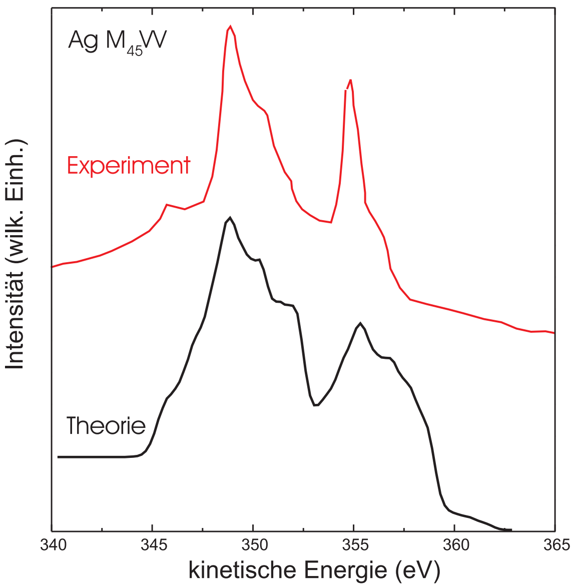

Abbildung 8.3: Ag $M_{45}VV$ Auger-Spektrum. Für den Vergleich wurden die berechneten Spektren mit einem Sekundärelektronenuntergrund hinterlegt.

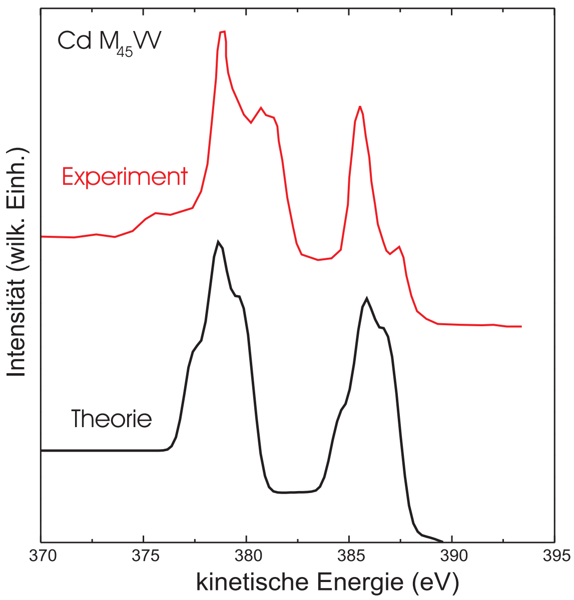

Abbildung 8.4: Cd $M_{45}VV$ Auger-Spektrum. Für den Vergleich wurden die berechneten Spektren mit einem Sekundärelektronenuntergrund hinterlegt.

Kapitel 9

Zusammenfassung

Ein Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer vollrelativistischen Photoemissionstheorie für stark gebundene Core-Elektronen. Diese Theorie wurde als mathematischer Formalismus entwickelt und für die numerische Auswertung in einem Computerprogramm implementiert. Einer der Kernbereiche war dabei die Lösung des Eigenwertproblemes für die atomaren Potentiale zur Bestimmung der Core-Zustände. Verbunden mit der Lösung des Eigenwertproblems ist eine Transformation der atomaren Wellenfunktionen, die eine Darstellung der Zustände bezüglich beliebiger Magnetfeldrichtungen erlaubt. Diese konnte sowohl für die Core-Zustände als auch für den vielfachgestreuten Endzustand gewinnbringend eingesetzt werden. Die kompakte Darstellung des Photostroms mittels Radial- und Winkelmatrixelementen wurde in einem effizienten Algorithmus implementiert, der die Berechnung von Photoemissionsspektren einfacher Kristalle auf einer Alpha 21164a mit 533MHz CPU in wenigen Minuten ermöglicht.

Die Anwendung des entwickelten Computerprogramms auf einfache ferromagnetische Materialien zeigte in allen untersuchten Fällen eine gute bis sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Speziell wurde Röntgenphotoelektronenbeugung an der Ni(001) Oberfläche untersucht und der Einfluß des Vielfachstreuformalismus auf die berechneten Beugungsspektren erörtert. Der physikalische Effekt des magnetischen Dichroismus wurde in seinen Grundlagen erklärt, und eine ganze Reihe von Rechnungen lieferten weitere Einblicke in die Struktur von Dichroismusspektren. Außerdem konnte gezeigt werden, daß Dichroismusspektren, die mit unterschiedlichen Anregungsenergien bestimmt wurden, in ihrem energetischen Verhalten problemlos durch den implementierten Formalismus beschrieben werden können. Weitere Anwendungen auf die komplexen ferromagnetischen Heusler-Legierungen haben eine starke Abhängigkeit der Spektrenform von der Richtung der Magnetisierungsachse aufgedeckt. Diese Rechnungen geben Anlaß zu weiteren experimentellen Untersuchungen an Heusler-Legierungen, wobei einkristalline Proben wünschenswert wären. Außerdem konnte durch einen Vergleich unterschiedlicher Heusler-Legierungen ein Zusammenhang zwischen lokalem magnetischen Moment und Austauschaufspaltung hergestellt werden. Eine chemische Verschiebung in den Mn 2p Zuständen der Heusler-Legierungen wurde rechnerisch gefunden und konnte zumindest für einige experimentelle Spektren verifiziert werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde eine ab initio Theorie der Auger-Elektronen Spektroskopie formuliert und ebenfalls in einem Computerprogramm implementiert. Der hohe numerische Aufwand dieser Implementation erforderte eine Anpassung bereits bestehender Algorithmen und eine extrem effiziente Umsetzung des mathematischen Formalismus. Erste Rechnungen an einfachen Systemen haben gezeigt, daß experimentelle Spektren in guter Übereinstimmung mit der Theorie reproduziert werden können. Hier sind jedoch Rechnungen mit vollrelativistischen $\mathbf{k}$-abhängigen Zustandsdichten wünschenswert, um beispielsweise spinpolarisierte Auger-Spektren in quantitativer Form berechnen zu können. Als erste Anwendung ließe sich eine Kombination der direkten Core-Level-Photoemission mit der spinpolarisierten Variante der Auger-Elektronen-Spektroskopie denken, um zu einer verbesserten Beschreibung der vorgestellten Heusler Mn 2p Spektren zu gelangen. Neben diesem eher praktischen Aspekt sollten sich beide Formalismen zu einer quantitativen Beschreibung der resonanten Photoemission verschmelzen lassen. Außerdem lassen sich durch einige Modifikationen auch experimentelle Techniken wie z.B. die X-ray Emission Spectroscopy (XES) in die theoretische Beschreibung mit einbeziehen.

Anhang A

A.1 Einheiten

In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich atomare Einheiten verwendet. Für die Elementarladung e, das Planksche Wirkungsquantum $\hbar$, die Elektronenmasse m und die Lichtgeschwindigkeit c gilt:

$$e = \hbar = m = 1, \; c = 137.037. \tag{A.1}$$

A.2 Relativistische Beschreibung von Spin $\frac{1}{2}$-Teilchen

Es ist bekannt, daß der intrinsische Spin des Elektrons mit dessen Bahndrehimpuls koppelt. Diese Kopplung wird auch als Spin-Bahn-Kopplung bezeichnet. Aufgrund dieser Kopplung kommutieren weder S_z noch L_z mit dem Hamiltonoperator. Die Projektionsquantenzahlen m_l und m_s sind daher keine guten Quantenzahlen mehr. Die Projektion des Gesamtdrehimpulses J stellt jedoch immer noch eine gute Quantenzahl dar. Auch die Operatoren J^2, L^2 und S^2 kommutieren mit dem Hamiltonoperator. Eine Wellenfunktion, die alle diese Operatoren gleichzeitig diagonalisiert, ist daher gegeben durch:

$$\Psi(\mathbf{r}) = R(r)\chi_{\kappa\mu}(\hat{r}), \tag{A.2}$$

mit

$$\chi_{\kappa\mu}(\hat{r}) = \sum_m C_{\kappa\mu(\mu-m)} Y_l^m(\hat{r})\chi^{\mu-m}. \tag{A.3}$$

Wobei die $\chi^{\mu-m}$ die Pauli-Spinoren darstellen, wie sie in Kap. 3.2 definiert wurden. Die Koeffizienten C sind als Clebsch-Gordon-Koeffizienten bekannt und haben für Spin 1/2-Teilchen folgendes Aussehen:

$$\begin{array}{ccc} j = & \mu - m = 1/2 & \mu - m = -1/2 \\ l + 1/2 & \sqrt{\dfrac{l+\mu+1/2}{2l+1}} & \sqrt{\dfrac{l-\mu+1/2}{2l+1}} \\ l - 1/2 & -\sqrt{\dfrac{l-\mu+1/2}{2l+1}} & \sqrt{\dfrac{l+\mu+1/2}{2l+1}} \end{array} \tag{A.4}$$

Die verwendeten relativistischen Indizes sind wie folgt definiert:

$$j = |\kappa| - 1/2$$

$$\begin{array}{rcl} l = & \kappa & if\ \kappa > 0 \\ = & -\kappa - 1 & if\ \kappa < 0 \end{array}$$

$$\mu = -\kappa - 1, -\kappa - 1 + 1, \ldots, \kappa - 1, \kappa$$

Für den Wert von κ gilt generell $\kappa \neq 0$. $\kappa = -1, 1, -2, 2, \ldots$ beschreibt die Zustände $\mathrm{s}_{1/2}$, $\mathrm{p}_{1/2}$, $\mathrm{p}_{3/2}$, $\mathrm{d}_{3/2}$, ...

In der vollrelativistischen Darstellung gilt für die Wellenfunktion [24]:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} f(r)\chi_{\kappa\mu}(\hat{r}) \\ -ig(r)\chi_{-\kappa\mu}(\hat{r}) \end{pmatrix} . \tag{A.5}$$

Literaturverzeichnis

[1] H. Hertz, Ann. Physik **31**, 9833 (1887).

[2] A. Einstein, Ann. Physik **17**, 132 (1905).

[3] G. Schönhense und C. M. Schneider, Phys. Bl. **53**, 1213 (1997).

[4] G. van der Laan, B. T. Thole, G. A. Sawatzky, J. B. Goedkoop, J. C. Fuggle, J. M. Esteva, R. Karnatak, J. P. Remeika und H. A. Dabkowska, Phys. Rev. B **34**, 6529 (1986).

[5] C. N. Berglund und W. E. Spicer, Phys. Rev. A **136**, 1030 (1964).

[6] J. Pendry, Surf. Sci. **57**, 679 (1976).

[7] J. F. L. Hopkinson, J. B. Pendry und D. J. Titterington, Comput. Phys. Commun. **19**, 69 (1980).

[8] M. Graß, Ph.D. thesis, Universität Osnabrück, 1994.

[9] M. Fluchtmann, Ph.D. thesis, Universität Osnabrück, 1998.

[10] G. Borstel, Appl. Phys. A **38**, 193 (1985).

[11] H. Ebert, P. Strange und B. L. Gyorffy, J. Appl. Phys. **63**, 3055 (1988).

[12] H. Ebert., P. Strange und B. L. Gyorffy, Z. Phys. B **73**, 77 (1988).

[13] H. Haken und H. C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik, Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, 4 ed. (Springer-Verlag, Berlin, 1990).

[14] W. Nolting, Z. Phys. B **80**, 73 (1990).

[15] J. B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction* (Academic Press, London, 1974).

[16] J. B. Pendry, Phys. Rev. Lett. **45**, 1381 (1980).

[17] P. Hohenberg und W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).

[18] W. Kohn und L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).

[19] A. K. Rajagopal und J. Callaway, Phys. Rev. B **7**, 1912 (1973).

[20] S. B. der Kellen, Ph.D. thesis, University of Evanston, Illinois, 1996.

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

[22] C. M. Schneider, Z. Celinski, M. Neubert, C. Wilde, M. Grunze, K. Meinel und J. Kirschner, J. Phys. Condens. Matter **6**, 1177 (1994).

[23] T. Kachel, W. Gudat und K. Holldack, Appl. Phys. Lett. **64**, 655 (1994).

[24] M. E. Rose, *Relativistic Electron Theory* (Wiley, New York, 1961).

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

[26] M. Grass, J. Braun und G. Borstel, Prog. Surf. Sci. **46**, 107 (1994).

[27] R. Feder, F. Rosicky und B. Ackermann, Z. Phys. B **52**, 31 (1983).

[28] P. Cortona, S. Doniach und C. Sommers, Phys. Rev. A **31**, 2842 (1985).

[29] A. Messiah, *Quantenmechanik Bd. 1* (de Gruyter, Berlin/New York, 1979).

[30] B. Ackermann, Ph.D. thesis, Universität Gesamthochschule Duisburg, 1985.

[31] H. Ebert, J. Phys. Condens. Matter **1**, 9111 (1989).

[32] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky und W. T. Vetterling, *Numerical Recipes, The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).

[33] A. Liebsch, Phys. Rev. Lett. **43**, 1431 (1979).

[34] E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics* (Springer Verlag, Berlin, 1990).

[35] M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, 5 ed. (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967).

[36] F. Calogero, *Variable phase approach to potential scattering* (Academic Press, New York, 1967).

[37] A. R. Williams und J. van Morgan, J. Phys. Condens. Matter **7**, 37 (1974).

[38] R. G. Brown und M. Ciftan, Phys. Rev. B **27**, 4564 (1983).

[39] M. Grass, J. Braun und G. Borstel, Phys. Rev. B **47**, 15487 (1993).

[40] K. Kambe, Z. Naturf. **23a**, 1280 (1986).

[41] J. Osterwalder, E. Stewart, D. Cyr, C. S. Fadley, j. Mustre de Leon und J. Rehr, Phys. Rev. B **35**, 9859 (1987).

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

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

[44] C. Roth, F. Hillebrecht, H. Rose und E. Kisker, Phys. Rev. Lett. **70**, 3479 (1993).

[45] J. Bansmann, M. Getzlaff, C. Westphal, F. Fegel und G. Schönhense, Surf. Sci. **269/270**, 622 (1992).

[46] D. Venus, W. Kuch, M. L. andC.M. Schneider, H. Ebert und J. Kirschner, Phys. Rev. **B55**, 2594 (1997).

[47] J. Bansmann, L. Lu, K. Meiwes-Broer, J. Braun und M. Fluchtmann, J. Magn. Magn. Mat. **185**, 94 (1998).

[48] A. Rampe, G. Güntherodt, D. Hartmann, J. Henk, T. Scheunemann und R. Feder, Phys. Rev. B **57**, 14370 (1998).

[49] H. Ebert, L. Baumgarten, C. M. Schneider und J. Kirschner, Phys. Rev. B **44**, 4406 (1991).

[50] G. D. Waddil, J. G. Tobin und D. P. Pappas, Phys. Rev. B **46**, 552 (1992).

[51] D. Venus, L. Baumgarten, C. M. Schneider, C. Boeglin und J. Kirschner, J. Phys. Condens. Matt. **5**, 1239 (1993).

[52] C. Boeglin, E. Beaurepaire, V. Schorsch, B. Carriere, K. Hricovini und G. Krill, Phys. Rev. B **48**, 13123 (1993).

[53] G. Y. Guo und H. Ebert, Phys. Rev. B **50**, 3861 (1994).

[54] E. Tamura, G. D. Waddill, J. G. Tobin und P. A. Sterne, Phys. Rev. B **73**, 1533 (1994).

[55] F. U. Hillebrecht, C. Roth und H. B. Rose, Phys. Rev. B **51**, 9333 (1995).

[56] G. Rossi, F. Sirotti, N. Cherepkov, F. C. Farnoux und G. Panaccione, Solid State Commun. **90**, 557 (1994).

[57] W. Kuch, M. Lin, W. Steinhögl, C. Schneider, D. Venus und J. Kirschner, Phys. Rev. B **51**, 609 (1995).

[58] A. Fanelsa, R. Schellenberg, F. U. Hillebrecht und E. Kisker, Solid State Commun. **96**, 291 (1995).

[59] G. Rossi, G. Panaccione, F. Sirotti, S. Lizzit, A. Baraldi und G. Paolucci, Phys Rev. B **55**, 11488 (1997).

[60] G. Rossi, G. Panaccione, F. Sirotti und N. A. Cherepkov, Phys. Rev. B **55**, 11483 (1997).

[61] G. Panaccione, F. Sirotti, S. lizzit, A. Baraldi, G. Paolucci, N. Cherepkov und G. Rossi, Surf. Sci. **377-379**, 440 (1997).

[62] H. Mizuta und A. Kotani, J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 4452 (1985).

[63] U. Fano, Phys. Rev. **178**, 131 (1969).

[64] E. Tamura, W. Piebke und R. Feder, Phys. Rev. Lett. **59**, 934 (1987).

[65] B. Schmiedeskamp, B. Vogt und U. Heinzmann, Phys. Rev. Lett. **60**, 651 (1988).

[66] E. Tamura und R. Feder, Europhys. Lett. **16**, 695 (1991).

[67] N. Irmer, R. David, B. Schmiedeskamp und U. Heinzmann, Phys. Rev. B **45**, 3849 (1992).

[68] J. Henk und R. Feder, Europhys. Lett. **28**, 609 (1994).

[69] N. Irmer, F. Frentzen, S. W. Yu, B. Schmiedeskamp und U. Heinzmann, Verhandl. der Deutschen Physikalischen Gesellschaft **7**, 1573 (1995).

[70] J. Henk, T. Scheunemann, S. V. Halilov und R. Feder, J. Phys. Condens. Matter **8**, 47 (1996).

[71] J. C. Fuggle und S. F. Alvarado, Phys. Rev. A **22**, 1615 (1980).

[72] S. Doniach und M. Šunjić, J. Phys. C **3**, 285 (1970).

[73] F. U. Hillebrecht, C. Roth, H. Rose, W. G. Park und E. Kisker, Phys. Rev. B **53**, 12182 (1996).

[74] M. Cardona und L. Ley, *Photoemission in Solids I* (Springer Verlag, Berlin, 1978).

[75] Y. M. Yarmoshenko, S. Plogmann, T. Schlathölter, A. Slebarski, E. Z. Kurmaev, J. Braun und M. Neumann (unpublished).

[76] G. van der Laan, Phys. Rev. B **51**, 240 (1995).

[77] P. Berlowitz, J. He und D. Goodman, Surf. Sci. **231**, 315 (1990).

[78] U. Gradmann und G. Waller, Surf. Sci. **116**, 539 (1982).

[79] R. Feder, J. Phys. C **14**, 2049 (1981).

[80] H. Bethge, D. Heuer, C. Jensen, K. Reshöft und U. Köhler, Surf. Sci. **331-333**, 878 (1995).

[81] U. Gradmann, J. Korecki und G. Waller, Appl. Phys. A **39**, 101 (1986).

[82] R. Kurzawa, K. Kämper, W. Schmitt und G. Güntherodt, Solid State Commun. **60**, 777 (1986).

[83] L. Lu, J. Bansmann und K. Meiwes-Broer, J. Phys. Condens. Matter **10**, 2873 (1998).

[84] G. van der Laan, privat communication, 1998.

[85] F. Heusler, Verh. Dtsch. Phys. Ges. **5**, 219 (1903).

[86] P. Webster, Contemp. Phys. **10**, 559 (1969).

[87] J. S. Robinson, S. J. Kennedy und R. Street, J. Phys. Condens. Matter **9**, 8 (1997).

[88] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen und K. H. J. Bushow, Phys. Rev. Lett. **50**, 2024 (1983).

[89] R. A. Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen und K. H. J. Bushow, J. Appl. Phys. **55**, 2151 (1984).

[90] R. A. de Groot und K. H. J. Bushow, J. Magn. Magn. Mat. **54-57**, 1337 (1986).

[91] Y. M. Yarmoshenko, M. I. Katsnelson, E. I. Shreder, E. Z. Kurmaev, A. Slebarski, S. Plogmann, T. Schlathölter, J. Braun und M. Neumann, Eur. Phys. J. B **2**, 1 (1998).

[92] J. F. van Acker, Z. M. Stadnik, J. C. Fuggle, H. J. W. M. Hoekstra, K. H. J. Bushow und G. Stronik, Phys. Rev. B **37**, 6827 (1988).

[93] S. Uhlenbrock, Ph.D. thesis, Universität Osnabrück, 1994.

[94] Y. M. Yarmoshenko, S. Plogmann, T. Schlathölter, S. Ślebarski, E. Z. Kurmaev, J. Braun und M. Neumann (unpublished).

[95] L. Szunyogh, P. Weinberger und J. Redinger, Phys. Rev. B **46**, 2015 (1992).

[96] G. Hörmandinger, P. Weinberger und J. Redinger, Phys. Rev. B **40**, 7989 (1989).

[97] G. Hörmandinger, P.Weinberger, P. Marksteiner und J. Redinger, Phys. Rev. B **38**, 1040 (1988).

[98] H. Ebert und V. Popescu, Phys. Rev. B **56**, 12884 (1997).

[99] A. Gonis, *Green functions for ordered and disordered systems, Studies in mathematical physics* (Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1992), Vol. 4.

[100] J. Staunton, B. Gyorffy und P.Weinberger, J. Phys. F **10**, 2665 (1980).

[101] D. Varshalovich, A. Moskalev und V. Khersonkii, *Quantum Theory of Angular Momentum* (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Singapore, Singapore, 1976).

[102] M. Cini und C. Verdozzi, J. Phys. Condens. Matter **1**, 7457 (1989).

[103] P. Weightman und P. T. Andrews, J. Phys. C **13**, L815 (1980).

[104] A. C. Parry-Jones, P. Weightman und P. T. Andrews, J. Phys. C **12**, 1587 (1979).

Danksagung

Diese Arbeit ist entstanden in einem Projekt der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Für ihre Unterstützung und das in mich gesetzte Vertrauen möchte ich mich daher bedanken. Ebenso gilt mein Dank dem Leiter der Arbeitsgruppe *Theoretische Festkörperphysik*, Herrn Prof. Dr. Gunnar Borstel, für seine Mitwirkung in der Ausarbeitung des Projektes.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Apl. Prof. Dr. Jürgen Braun, der als Initiator des Projektes diese Arbeit erst ermöglichte. Der seine Kenntnisse im Bereich der theoretischen Physik mit mir teilte und dessen ständige Bereitschaft zur Diskussion offener Fragen einen unschätzbaren Beitrag zum Gelingen des Projektes geleistet hat. Ohne seine Unterstützung im ständigen Kampf gegen spontane Programmmutationen wäre ich vermutlich nicht nur an den widerspenstigen Vielfachstreukoeffizienten verzweifelt. Seine offene und freundliche Art hat mir in den letzten drei Jahren über manchen Tiefpunkt hinweg geholfen.

Mein weiterer Dank gilt den Mitgliedern der Arbeitsgruppe, insbesondere:

Herrn Dr. Carsten Meyer für die Bereitstellung einer effizienten Arbeitsumgebung sowie für die Beantwortung unendlich vieler RTFM-Fragen. Seine Tips und Anregungen haben die effiziente Umsetzung des Projektes maßgeblich beeinflußt.

Herrn Dr. Michael Fluchtmann für eine konstruktive Zusammenarbeit und für viele hilfreiche Diskussionen nicht nur im Rahmen der Photoemission.

Danken möchte ich auch denen, die sich nicht gescheut haben, auch einmal einen Schraubenschlüssel zur Hand zu nehmen und die durch ihre experimentellen Arbeiten einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen des Projektes geleistet haben. Insbesondere gilt mein Dank:

Herrn Dipl. Physiker Stefan Plogman, der Freud und Leid des Projektes mit mir geteilt hat und dessen Fragen mich so manches Mal kalt erwischt haben.

Herrn Dr. Joachim Bansmann für die Diskussionen im Rahmen von MCDAD- und MLDAD-Effekten.

Herrn Dr. Manfred Neumann für viele nützliche Diskussionen und Anregungen.

Weiterhin möchte ich denjenigen danken, die meine projektbedingten Auslandsaufenthalte so angenehm gestalteten, daß ich jederzeit auf eine Neues die Strapazen einer langen Reise mit Freude auf mich nehmen würde:

Herrn Dr. Józef Deniszczyk für seine Gastfreundschaft während meines Aufenthaltes in Katowice. Micha und Dmitri für wertvolle Erfahrungen bei meinem Aufenthalt in Ekatarinburg.

Außerdem möchte ich den Menschen danken, die mich außerhalb meines beruflichen Lebens begleitet haben:

Meiner Frau Manuela für den Rückhalt, das Vertrauen und die Liebe die sie mir geschenkt hat.

Meiner Tochter Laura-Lynn, die mir auch in Zeiten großer Betriebsamkeit Zeit zum Schlafen geschenkt hat.

Meinem Bruder Thomas, der (vielleicht auch unbewußt) viele meiner Schritte nicht unerheblich beeinflußt hat und dessen Rat, nicht nur im wissenschaftlichen Bereich, für mich immer von großer Bedeutung war.

Herrn Dipl. Mathematiker Johannes Wösten für viele geschlagene und ungeschlagene Schlachten sowie für seine ständige Bereitschaft Unix-Geheimnisse mit mir zu teilen.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit bis auf die Hilfsmittel, die dem Aufgabensteller bekannt sind, selbständig angefertigt habe. Alle Hilfsmittel, die benutzt wurden, wurden durch die Angabe der Literaturquellen kenntlich gemacht.

Osnabrück, 5. April 1999