

# Magnetooptische und magnetische Eigenschaften zweikomponentiger Multiferroika

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

*doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)*

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg



von Herrn **Stephan Borek**

geboren am 15.04.1981 in Köthen (Anhalt)

Gutachterin bzw. Gutachter:

1. PD Dr. Angelika Chassé
2. Prof. Dr. Wolfgang Kuch
3. Prof. Dr. Steffen Trimper

Tag der Verteidigung: 27.9.2013

*Meinem Vater gewidmet*

*- in memoria tenere*

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>1</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>2</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen und technische Details</b>	<b>6</b>
2.1. BORN-OPPENHEIMER-Näherung . . . . .	6
2.2. Lösungsansätze für das Vielteilchenproblem . . . . .	7
2.2.1. THOMAS-FERMI-Modell . . . . .	7
2.2.2. HARTREE-Näherung . . . . .	8
2.2.3. HARTREE-FOCK-Näherung . . . . .	8
2.2.4. Dichtefunktionaltheorie . . . . .	10
2.2.5. Spindichtefunktionaltheorie . . . . .	12
2.2.6. Relativistische Dichtefunktionaltheorie . . . . .	13
2.3. Methode der GREEN-Funktion nach KORRINGA, KOHN und ROSTOKER	15
2.3.1. Beschreibung von Vakanzen im KKR-Formalismus . . . . .	19
2.4. Theorie der Röntgenabsorption . . . . .	20
2.4.1. Einteilchennäherung . . . . .	20
2.4.2. Zustandsdichte und Absorptionsspektren . . . . .	22
2.4.3. XLD und XMCD . . . . .	23
2.4.4. FARADAY- und KERR-Rotation in der Röntgenabsorption . . . . .	25
2.5. Technische Details . . . . .	26
2.5.1. Bestimmung der Strukturkonstanten . . . . .	28
2.5.2. Lagenaufgelöste Röntgenabsorption . . . . .	28
2.5.3. Verbreiterung der Absorptionsspektren . . . . .	30
<b>3. Röntgenabsorption an BaTiO<sub>3</sub></b>	<b>31</b>
3.1. Einleitung . . . . .	31
3.2. Kristallstruktur des Einkristalls . . . . .	31
3.3. Berechnung der Elektronenstruktur . . . . .	33
3.4. O <i>K</i> -, Ba <i>M</i> <sub>4,5</sub> - und Ti <i>L</i> <sub>2,3</sub> -Kanten . . . . .	39
3.5. Einfluss der Gitterstruktur . . . . .	43
3.6. Einfluss von Sauerstoffvakanz . . . . .	45
3.7. Oberflächenbeitrag . . . . .	49
3.7.1. Aufbau und Relaxation der Superzelle . . . . .	49
3.7.2. XANES der Sauerstoff <i>K</i> -Kante . . . . .	50
3.8. Zusammenfassung . . . . .	55

<b>4. Röntgenabsorption an freien Eisenschichten und Eisen</b>	<b>56</b>
4.1. Einleitung . . . . .	56
4.2. Simulation des Oberflächeneinflusses durch freitragende Eisenschichten . . . . .	56
4.3. Strukturänderungen beim Eiseneinkristall . . . . .	62
4.4. Zusammenfassung . . . . .	64
<b>5. XANES und XMCD an multiferroischen Systemen</b>	<b>65</b>
5.1. Einleitung . . . . .	65
5.2. Eisen auf BaTiO <sub>3</sub> . . . . .	66
5.2.1. Konstruktion der Superzellen und Details der Rechnungen . . . . .	66
5.2.2. Elektronische Eigenschaften . . . . .	68
5.2.3. XANES und XMCD . . . . .	77
5.3. Anisotropieeffekte in der Röntgenabsorption . . . . .	87
5.4. Dispersiver Anteil, FARADAY- und KERR-Rotationsspektren . . . . .	94
5.5. Relativistische selbstkonsistente Potentiale . . . . .	98
5.6. Cobalt auf BaTiO <sub>3</sub> . . . . .	101
5.6.1. Konstruktion der Superzellen und Details der Rechnungen . . . . .	101
5.6.2. Elektronische Eigenschaften . . . . .	102
5.6.3. XANES und XMCD . . . . .	106
5.7. Zusammenfassung . . . . .	108
<b>6. Dynamische Wechselwirkung zwischen Photoelektron und Rumpfloch</b>	<b>110</b>
6.1. Einleitung . . . . .	110
6.2. Erweiterung der IPA durch TDDFT und linearer Antworttheorie . . . . .	111
6.3. Zusammenfassung . . . . .	117
<b>7. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>118</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>121</b>
A.1. Übergangswahrscheinlichkeiten für den $2p_{1/2}$ -Rump fzustand . . . . .	121
A.2. Übergangswahrscheinlichkeiten für den $2p_{3/2}$ -Rump fzustand . . . . .	122
<b>Literatur</b>	<b>125</b>
<b>Eigene Veröffentlichungen</b>	<b>133</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>134</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>140</b>
<b>Danksagung</b>	<b>142</b>
<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>144</b>
<b>Curriculum vitae - Lebenslauf</b>	<b>145</b>

# Abkürzungsverzeichnis

<b>ALDA</b>	adiabatische lokale Dichtenäherung (adiabatic local density approximation)
<b>ASA</b>	Atomkugelnäherung (atomic sphere approximation)
<b>BTO</b>	BaTiO <sub>3</sub>
<b>CDFT</b>	Stromdichtefunktionaltheorie (current density functional theory)
<b>CPA</b>	(coherent potential approximation)
<b>DFT</b>	Dichtefunktionaltheorie (density functional theory)
<b>DMFT</b>	(density mean field theory)
<b>GGA</b>	generalisierte Gradientennäherung (generalized gradient approximation)
<b>EXAFS</b>	kantenferne Röntgenabsorption (extended x-ray absorption fine structure)
<b>kfz</b>	kubisch flächenzentriert
<b>krz</b>	kubisch raumzentriert
<b>hcp</b>	hexagonal dichteste Kugelpackung (hexagonal closed packed)
<b>IPA</b>	Einteilchennäherung der Röntgenabsorption (independent particle approximation)
<b>KKR</b>	Vielfachstreumethode nach KORRINGA, KOHN und ROSTOKER
<b>LB</b>	Leitungsband
<b>LDA</b>	lokale Dichtenäherung (local density approximation)
<b>LSDA</b>	lokale Spindichtenäherung (local spin density approximation)
<b>ML</b>	Monolage
<b>SDFT</b>	Spindichtefunktionaltheorie (spin density functional theory)
<b>SIC</b>	Selbstwechselwirkungskorrektur (self interaction correction)
<b>TDDFT</b>	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (time dependent density functional theory)
<b>VB</b>	Valenzband
<b>XANES</b>	kantennahe Röntgenabsorption (x-ray absorption near edge structure)
<b>XMCD</b>	zirkularer magnetischer Dichroismus (x-ray magnetic circular dichroism)
<b>XLD</b>	linearer Dichroismus (x-ray linear dichroism)

# 1. Einleitung

Die Interaktion zwischen einem elektrischen und einem magnetischen Feld ist ein seit langem bekannter physikalischer Effekt. Das unter gewissen Symmetriebedingungen im Festkörper eine magnetoelektrische Kopplung stattfinden kann, wurde bereits durch PIERRE CURIE im Jahr 1894 beschrieben [1]. Der Begriff *magnetoelektrisch* für diese spezielle Art der Interaktion zwischen einem Magnetfeld und einem elektrischen Feld geht auf DEBYE zurück [2]. Im Jahre 1957 konnten LANDAU und LIFSHITZ nachweisen, dass aufgrund von Symmetriebedingungen der magnetoelektrische Effekt nur in solchen Materialien auftreten kann, die keine Zeitumkehrinvarianz besitzen, d.h. eine magnetische Ordnung aufweisen müssen [3]. Zwei Jahre später wurde der magnetoelektrische Effekt für das antiferromagnetische  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  vorhergesagt [4]. Der erste experimentelle Nachweis gelang 1960 durch ASTROV *et al.* an  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [5].

Der Begriff *Multiferroika* wurde von HANS SCHMID geprägt und beschreibt sinngemäß Kristalle, die zwei oder mehr ferroische Eigenschaften in einer Phase vereinen [6]. Unter ferroischen Eigenschaften versteht man hierbei Ferromagnetismus, Ferroelektrizität, Ferroelastizität und die Ausbildung spontaner magnetischer Wirbel. Man unterscheidet zwischen einkomponentigen Multiferroika und multiferroischen Heterostrukturen [7].

Die einkomponentigen Multiferroika besitzen mindestens zwei ferroische Eigenschaften. Neben den drei natürlich vorkommenden einkomponentigen Multiferroika Congolite ( $\text{Fe}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ ), Hubnerite ( $\text{MnWO}_4$ ) und Chambersite ( $\text{Mn}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ ) existieren verschiedene künstlich erzeugte Verbindungen [8–11].

Die hierzu zählenden ferroelektrischen Ferromagnete, d.h. die auf der magnetoelektrischen Kopplung basierenden Multiferroika sind hierbei für Anwendungen am attraktivsten. Gerade diese Art von multiferroischen Systemen existieren jedoch nur in geringer Anzahl, da die ferroischen Eigenschaften sich in ihrer separaten Ursprungsform gegenseitig ausschließen. Während der ferroelektrische Zustand unbesetzte  $3d$ -Orbitale voraussetzt, sind in ferromagnetischen Systemen die  $3d$ -Orbitale besetzt [12]. Hierdurch existieren magnetoelektrische Multiferroika vorwiegend nur mit geringfügiger ferroelektrischer bzw. ferromagnetischer Komponente.

Eine Alternative bieten die durch epitaktisches Wachstum erzeugten Heterostrukturen verschiedener ferroischer Materialien, die den Schwerpunkt des Teilprojektes A7 des Sonderforschungsbereiches 762 „Elektronische, geometrische und magnetische Eigenschaften multiferroischer Heterostrukturen“ darstellen [13]. Bei den multiferroischen Heterostrukturen wird die magnetoelektrische Kopplung und somit die Funktionalität des Systems durch die physikalischen Eigenschaften der Grenzfläche beeinflusst. Die multiferroischen Heterostrukturen eignen sich für die Untersuchung der magnetoelektrischen Wechselwirkung in multiferroischen Systemen, da durch die Veränderung der Grenzfläche gezielt die magnetoelektrische Kopplung verändert werden kann [13].

## 1. Einleitung

In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt auf magnetoelektrischen Multiferroika, genauer auf zweikomponentigen multiferroischen Heterostrukturen mit magnetoelektrischer Kopplung. Die Kombination aus Fe und BaTiO<sub>3</sub> (BTO) ist eines der magnetoelektrischen Multiferroika, an dem die Kopplung zwischen einem Ferroelektrikum und einem Ferromagnetikum untersucht wurde [B14]. Als Alternative zu diesem System wurden die magnetischen Eigenschaften von Cobalt auf BTO spektroskopisch charakterisiert [B15].

In verschiedenen anderen theoretischen Vorarbeiten wurde der Einfluss der Änderung der elektrischen Polarisation auf das magnetische Verhalten, sowie auf die induzierten magnetischen Momente an der Grenzfläche bestimmt [16–18]. So wurde beim Übergang von 1 Monolage (ML) zu 2 ML Fe auf BTO eine Änderung der magnetischen Ordnung von der ferromagnetischen zur ferrimagnetischen Phase vorhergesagt [18]. Allerdings konnten diese theoretischen Resultate bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht experimentell verifiziert werden. Der Grund hierfür sind die aufwendigen Randbedingungen, die sich an das Experiment stellen, sowie die Tatsache, dass die theoretischen Untersuchungen auf die experimentellen Gegebenheiten hin extrapoliert werden müssen. Die Extrapolation ist notwendig, da die Rechnungen an den multiferroischen Systemen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt wurden. Diese Theorie beschreibt den Grundzustand der Systeme ohne den Einfluss der Temperatur und anderer externer Anregungen zu berücksichtigen, die sich aus den experimentellen Untersuchungsmethoden ergeben.

In dieser Arbeit wurden zur magnetooptischen Charakterisierung der betrachteten ferroelektrischen, ferromagnetischen und multiferroischen Systeme, verschiedene spektroskopische Methoden im Wellenlängenbereich der Röntgenstrahlung verwendet. Im spektroskopischen Bereich sind insbesondere die kantennahe Röntgenabsorption (XANES - x-ray absorption near edge structure), sowie der sich daraus ableitende zirkuläre magnetische Dichroismus (XMCD - x-ray magnetic circular dichroism) für die Untersuchung multiferroischer Systeme prädestiniert. Mit der Röntgenabsorption im kantennahen Energiebereich (bis ca. 50 eV oberhalb der Absorptionskante) erhält man Informationen zur lokalen Umgebung des jeweiligen Absorbers, aus welcher elektronische und strukturelle Eigenschaften des Systems ermittelt werden können. Zusätzlich zur Elementselektivität des XANES-Spektrums ermöglicht der XMCD Aussagen zu den magnetischen Eigenschaften, wie bspw. Spin- und Orbitalmoment des absorbierenden Atoms [19, 20].

Im Rahmen der Vielfachstremethode nach KORRINGA, KOHN und ROSTOKER (KKR) zur Berechnung der elektronischen Struktur stellt die Einteilchennäherung der Röntgenabsorption (IPA - independent particle approximation) die theoretische Grundlage zur Berechnung dieser spektroskopischen Größen dar [21, 22]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Vorarbeiten zur theoretischen Reproduktion experimenteller Resultate am BTO-Einkristall durchgeführt. Mit der IPA sind bei der spektroskopischen Charakterisierung dieses komplexen Systems gewisse Grenzen bezüglich der Wahl der Absorptionskanten gesetzt [B23]. Die Kanten, die wesentliche Aussagen zu den Bindungsverhältnissen im BTO-Kristall ermöglichen, konnten trotzdem mit sehr guter Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment berechnet werden [B23]. Hierfür wurde eine voll relativistische *ab initio* Methode (SPRKKR) für die Interpretation der gemessenen hochaufgelösten XANES-Spektren verwendet [24, 25]. Diese Methode wurde für

## 1. Einleitung

oxidische Systeme, insbesondere für das ferroelektrische BTO, zur spektroskopischen Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften eingesetzt [13, B23].

Weiterhin wurde in dieser Arbeit untersucht, welchen Einfluss eine Oberfläche auf das Absorptionsverhalten des BTO hat. Dabei wurde auch der Einfluss der Relaxation der oberflächennahen Atomlagen berücksichtigt. Der Schwerpunkt lag auf der Berechnung der  $K$ -Kante des Sauerstoffs, deren XANES-Spektrum charakteristische Feinstrukturen aufgrund der Bindungsverhältnisse im Einkristall besitzt.

Im Experiment wird zur Präparation des BTO-Substrats ein Ausheizen der Probe unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Hierdurch sollen Sauerstoffleerstellen in der Gitterstruktur des BTO verringert werden. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten solcher Leerstellen kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden [26]. Aufgrund dessen wurde in dieser Arbeit im Rahmen der CPA (coherent potential approximation) der Einfluss von Sauerstoffvakanzan auf das XANES-Spektrum der Sauerstoff  $K$ -Kante für den BTO-Einkristall untersucht.

Es ist bekannt, dass Grenzflächen eine wesentliche Rolle für dünne Filme spielen. Physikalische Eigenschaften, wie das magnetische Verhalten dünner Schichten, werden maßgeblich durch Grenzflächen bestimmt. So können schon geringste Abweichungen von einer ideal glatten atomaren Oberfläche beträchtliche Änderungen der Systemeigenschaften hervorrufen [27]. In dieser Arbeit wurden der Einfluss der Oberfläche auf das gesamte Absorptionsverhalten, sowie in Bezug auf die einzelnen atomaren Lagen für ferromagnetisches Eisen bestimmt. Des Weiteren wurde der Zusammenhang zwischen der elektronischen Struktur, und der durch den Oberflächeneinfluss im XMCD hervorgerufenen Feinstrukturen untersucht.

In der vorliegenden Arbeit wurden neben dem Oberflächeneinfluss auch die Auswirkungen von Änderungen des atomaren Gitters auf das Absorptionsverhalten untersucht. Hierfür wurde die Sensitivität der XANES-Spektren auf strukturelle Änderungen des ferromagnetischen Eiseneinkristalls unter verschiedenen Verzerrungen simuliert. Es wurde nachgewiesen, dass durch die Variation der Kristallstruktur Änderungen in der Feinstruktur der XANES-Spektren und des XMCD entstehen, die denen gleichen, die durch einen Symmetriebruch an der Oberfläche hervorgerufen werden.

Das Hauptziel dieser Arbeit bestand darin, die Theorie der Röntgenabsorption auf die multiferroischen Systeme Fe/BTO und Co/BTO anzuwenden und die Auswirkungen der systemspezifischen Eigenschaften auf XANES und XMCD zu ermitteln. Es wurden die Absorptionsspektren der  $L_{2,3}$ -Kante in Abhängigkeit von der Schichtdicke, sowie von der Polarisation des BTO im Rahmen eines voll relativistischen *ab initio* Formalismus erfolgreich berechnet [B14]. Es konnten Effekte nachgewiesen werden, die von anderen definierten Oberflächen bereits bekannt waren [28–30]. Die Änderungen dieser Effekte durch den Einfluss der Grenzfläche wurden aufgezeigt, und der Bezug zu den Bindungsverhältnissen an der Grenzfläche hergestellt [B14]. Des Weiteren wurde der XMCD für die Sauerstoff  $K$ -Kante der Grenzflächenatome zur spektroskopischen Charakterisierung der induzierten magnetischen Momente an der Grenzfläche bestimmt.

Eine weitere wesentliche Grundgröße zur Charakterisierung des magnetischen Verhaltens von Schichtsystemen ist die Anisotropie. Die Anisotropie legt fest, in welche Richtung sich das intrinsische Magnetfeld im externen feldfreien Fall ausrichtet. Des



## 1. Einleitung

Weiteren definiert die Anisotropie, welche Arbeit aufgebracht werden muss, um das intrinsische Magnetfeld aus der leichten Richtung der Magnetisierung herauszudrehen [27]. Für das multiferroische System Fe/BTO wurden neben den spektroskopischen Größen auch die elektronischen Eigenschaften bzgl. ihrer Anisotropie untersucht. Im Rahmen des verwendeten voll relativistischen Formalismus konnte das anisotrope magnetische Verhalten, sowie die hieraus resultierende Anisotropie im Absorptionsverhalten und im Dichroismus, auf das Verhalten der Orbitalmomente bei Änderung der Magnetisierungsrichtung zurückgeführt werden. Die hierbei bestimmten magnetischen Momente zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit anderen theoretischen Arbeiten [31].

Des weiteren wurde der Einfluss relativistischer Korrekturen auf den selbstkonsistenten Zyklus bei der Berechnung der Potentiale der Fe/BTO-Systeme untersucht, sowie deren Auswirkungen auf XANES und XMCD ermittelt.

Es hat sich gezeigt, dass die Berücksichtigung der dynamischen Wechselwirkung zwischen Photoelektron und Rumpfloch im angeregten Zustand des Absorbers einen wesentlichen Einfluss auf die theoretische Beschreibung der Röntgenabsorption haben kann [32]. In der vorliegenden Arbeit wurde ausgehend von der IPA eine Erweiterung der Theorie der Röntgenabsorption unter Berücksichtigung der dynamischen Wechselwirkung im Rahmen der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TDDFT - time dependent density functional theory), und unter Verwendung der linearen Antworttheorie umgesetzt [33, 34]. Hierbei lag der Schwerpunkt auf der Beschreibung der Dynamik der Elektronen-Loch-Wechselwirkung durch ein COULOMB-Potential und ein Austausch-Korrelationspotential basierend auf der adiabatischen lokalen Dichtenäherung (ALDA - adiabatic local density approximation) [34].

## 2. Theoretische Grundlagen und technische Details

### 2.1. Born-Oppenheimer-Näherung

Ein Vielelektronensystem wird, unter Vernachlässigung des Spins, mit der SCHRÖDINGER-Gleichung beschrieben (HARTREE-Einheitensystem) [35]

$$\left( -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_j^{N_K} \frac{\Delta_j}{m_K} - \sum_i^{N_e} \sum_j^{N_K} \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_{l, l \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l|} + \frac{1}{2} \sum_j^{N_K} \sum_{m, m \neq j}^{N_K} \frac{Z_j Z_m}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m|} \right) \langle \mathbf{r}, \mathbf{R} | \Phi \rangle = E \langle \mathbf{r}, \mathbf{R} | \Phi \rangle. \quad (2.1)$$

Darin ist  $N_K$  die Anzahl der Kerne und  $N_e$  die Anzahl der Elektronen im System. Die kinetische Energie der Elektronen und der Atomkerne werden durch den ersten bzw. zweiten Term der Gl. (2.1) ausgedrückt. Das COULOMB-Potential im dritten Term beschreibt die Elektron-Kern-Wechselwirkung, die beiden letzten Terme die Elektron-Elektron- bzw. Kern-Kern-Wechselwirkung. Die Wellenfunktionen  $\langle \mathbf{r}, \mathbf{R} | \Phi \rangle$  hängen von den Kernkoordinaten  $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_K}\}$  und den Koordinaten der Elektronen  $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}\}$  ab. Eine analytische oder numerische Lösung dieser Gleichung ist aufgrund ihrer Komplexität nicht möglich ( $3N_K + 3N_e$  unabhängige Variablen). Ein Ansatz zur Vereinfachung der Gl. (2.1) beruht auf dem Unterschied der kinetischen Energie der Elektronen und der Atomkerne. Die Elektronen besitzen eine sehr viel kleinere Masse als die Atomkerne und somit eine höhere kinetische Energie, weswegen davon ausgegangen wird, dass bei Änderung der Kernpositionen instantan eine Änderung der Position der Elektronen einsetzt. Somit würden die Elektronen jederzeit im quantenmechanischen Grundzustand sein [36]. Mathematisch führt dies auf eine Separation der Elektronenbewegung von der Bewegung der Kerne. Dieser Ansatz geht auf BORN und OPPENHEIMER zurück und wird als adiabatische Näherung bezeichnet [37, 38]. Für die Vielteilchenwellenfunktion wird der Produktansatz

$$\langle \mathbf{r}, \mathbf{R} | \Phi \rangle = \langle \mathbf{r}; \mathbf{R} | \Psi \rangle \langle \mathbf{R} | \Omega \rangle \quad (2.2)$$

formuliert, der ausgehend von Gl. (2.1) auf eine Gleichung für den elektronischen Anteil ( $\langle \mathbf{r}; \mathbf{R} | \Psi \rangle$ ) und auf eine Gleichung für die Atomkerne ( $\langle \mathbf{R} | \Omega \rangle$ ) führt. Als Folge hieraus hängen die Wellenfunktionen der Elektronen parametrisch von den Kernpositionen ab.

Die Bewegung der Atomkerne wird im Weiteren vernachlässigt und die parametrische Abhängigkeit der Elektronenwellenfunktion von den Positionen der Atomkerne nicht mehr explizit ausgeschrieben. Der Term der Kern-Kern-Wechselwirkung ist für feste Atompositionen eine Konstante (MADELUNG-Konstante) und wird im Folgenden ebenfalls nicht mehr explizit aufgeschrieben, da nur das elektronische Problem behandelt wird. Somit ergibt sich aus Gl. (2.1) für die Elektronenbewegung

$$\left( -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \Delta_i - \sum_i^{N_e} V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_{l,l \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l|} \right) \langle \mathbf{r} | \Psi \rangle = E \langle \mathbf{r} | \Psi \rangle. \quad (2.3)$$

Das Potential  $V_{ext}(\mathbf{r}_i)$  ist das COULOMB-Potential der Kerne, in welchem sich das  $i$ -te Elektron bewegt. Mit der Gl. (2.3) liegt immer noch ein Gleichungssystem vor das  $3N_e$  Variablen besitzt und somit für quantenmechanische Untersuchungen von Festkörpereigenschaften ( $10^{23}$  Elektronen) nicht lösbar ist. Im Weiteren soll kurz auf verschiedene Ansätze zur Lösung des Vielteilchenproblems eingegangen werden.

## 2.2. Lösungsansätze für das Vielteilchenproblem

### 2.2.1. Thomas-Fermi-Modell

Im THOMAS-FERMI-Modell [39, 40] wird das System in Zellen zerlegt, in denen die Zusammenhänge des homogenen Elektronengases gelten. Hierbei muss beachtet werden das die Zellen klein genug sind, damit  $V_{eff}$  als konstant angesehen werden kann und groß genug, um das Problem als homogenes Elektronengas behandeln zu können. Die Größe  $V_{eff}$  bezeichnet hierbei das effektive Potential der anderen Elektronen, in dem sich das betrachtete Elektron bewegt. Weiterhin muss beachtet werden, dass die FERMI-Energie in allen Zellen gleich ist, da sonst ein Elektronentransport zwischen den Zellen stattfinden würde. Die Gleichung für die Dichte kann explizit angegeben werden. Für das dreidimensionale Problem erhält man

$$n(\mathbf{r}) = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \sim (\tilde{\mu} - V_{eff}(\mathbf{r}))^{\frac{3}{2}}, \quad (2.4)$$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.5)$$

Die Größe  $k_F$  bezeichnet den FERMI-Wellenvektor und  $\tilde{\mu}$  das chemische Potential. Mit den obigen Gln. (2.4) und (2.5) kann die Gl. (2.3) statt über die Freiheitsgrade der Elektronen über die Elektronendichte ausgedrückt werden. Im Gegensatz zur Dichtefunktionaltheorie (DFT) auf die später eingegangen wird, sind physikalische Gegebenheiten des Systems, wie die Elektronenkonfiguration der Atome und die Bindungsverhältnisse in Molekülen, im THOMAS-FERMI-Modell nicht enthalten [41].

### 2.2.2. Hartree-Näherung

Ein weiterer Ansatz zur Lösung des Vielteilchenproblems Gl. (2.3) geht auf HARTREE zurück [42]. Die Wellenfunktionen  $\langle \mathbf{r} | \Psi \rangle$  werden dabei durch Einteilchenwellenfunktionen  $\langle \mathbf{r} | \psi_i \rangle$  angenähert

$$\langle \mathbf{r} | \Psi \rangle = \langle \mathbf{r}_1 | \psi_1 \rangle \cdots \langle \mathbf{r}_{N_e} | \psi_{N_e} \rangle. \quad (2.6)$$

Hierbei ist  $\langle \mathbf{r}_i | \psi_j \rangle$  die Einteilchenwellenfunktion des  $j$ -ten Elektrons am Ort  $\mathbf{r}_i$ . Die Einteilchenwellenfunktionen sind Lösungen der Einteilchen-SCHRÖDINGER-Gleichung mit einem effektiven Potential in dem sich das Teilchen im Feld aller anderen Teilchen bewegt.

$$\left( -\frac{1}{2m} \Delta_i + V_{eff,i}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

Die Elektronendichte ist gegeben über

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.8)$$

Der Vorfaktor berücksichtigt die Spinartung. Für das effektive Potential ergibt sich

$$V_{eff,i}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d^3 r' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \sum_{i \neq j} |\psi_j(\mathbf{r}')|^2. \quad (2.9)$$

Es ist somit eine Kombination aus dem COULOMB-Potential aller Elektronen und dem externen Potential des Ionengitters. Der Parameter  $\epsilon_i$  ist der LAGRANGE-Parameter und stellt keine Observable dar. Der Nachteil der HARTREE-Näherung ist, dass das PAULI-Prinzip nicht berücksichtigt, d.h. die Austauschwechselwirkung vernachlässigt wird.

### 2.2.3. Hartree-Fock-Näherung

Der nächste Schritt bei der Erweiterung der Näherungslösung des Vielteilchenproblems ist die Berücksichtigung des PAULI-Prinzips. Im HARTREE-FOCK-Verfahren wird dies durch den Ansatz der Wellenfunktionen gewährleistet [43]. Aufgrund dessen dass zwei Fermionen nicht in allen Quantenzahlen gleichzeitig übereinstimmen können, muss bei Vertauschung dieser Teilchen das Vorzeichen der Wellenfunktion wechseln. Die Wellenfunktion muss insofern total antisymmetrisch bei Vertauschung der Elektronenkoordinaten sein. Stimmen die Elektronenkoordinaten der Teilchen überein muss die Wellenfunktion null sein. Diese Bedingungen werden durch die sogenannten SLATER-Determinanten erfüllt, die aus Einteilchenwellenfunktionen aufgebaut werden.

$$\Psi^{HF}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \tilde{\psi}_1(\mathbf{x}_1) & \cdots & \tilde{\psi}_1(\mathbf{x}_{N_e}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \tilde{\psi}_{N_e}(\mathbf{x}_1) & \cdots & \tilde{\psi}_{N_e}(\mathbf{x}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

## 2. Theoretische Grundlagen und technische Details

Die Größe  $\mathbf{x}$  stellt hierbei einen kombinierten Index aus Spinkoordinate und Ortskoordinate dar. Die Einteilchenwellenfunktionen setzen sich über einen Produktansatz aus Ortswellenfunktion und einer vom Spin abhängigen Funktion zusammen [44]

$$\tilde{\psi}_i(\mathbf{x}_j) = \psi_i^\sigma(\mathbf{r}_j) \alpha_i(\sigma_j). \quad (2.11)$$

Die Energie ist über den Erwartungswert des HAMILTON-Operators definiert

$$E_{HF} = \left\langle \Psi^{HF} \left| \sum_i^{N_e} \left( -\frac{1}{2m} \Delta_i + V_{eff,i}(\mathbf{x}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \Psi^{HF} \right\rangle. \quad (2.12)$$

Ist der HAMILTON-Operator unabhängig vom Spin oder diagonal in der Basis  $\sigma = \{\uparrow; \downarrow\}$  ergibt sich für den Erwartungswert [44]

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{HF} | \hat{H}_{HF} | \Psi^{HF} \rangle &= \sum_{i,\sigma} \int d^3r \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}) \left( -\frac{1}{2} \Delta + V_{ext}(\mathbf{r}) \right) \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma_i,\sigma_j} \iint d^3r d^3r' \psi_i^{\sigma_i*}(\mathbf{r}) \psi_j^{\sigma_j*}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i^{\sigma_i}(\mathbf{r}) \psi_j^{\sigma_j}(\mathbf{r}') \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma_i} \iint d^3r d^3r' \psi_i^{\sigma_i*}(\mathbf{r}) \psi_j^{\sigma_i*}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i^{\sigma_i}(\mathbf{r}) \psi_j^{\sigma_i}(\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (2.13)$$

Der zweite und der dritte Term geben die Wechselwirkung zwischen Elektronen mit entgegengesetztem Spin und mit parallelem Spin wieder. Die Wechselwirkung der Elektronen mit parallelem Spin wird als Austauschwechselwirkung bezeichnet. Die sogenannte Selbstinteraktion, die für den Fall das  $i = j$  ist auftritt, wird implizit durch die gegenteiligen Vorzeichen von direktem Term und Austauschterm aufgehoben. Die HARTREE-FOCK-Gleichungen ergeben sich über die Bestimmung des Energieminimums, d.h. über eine Variation nach den Einteilchenwellenfunktionen  $\psi_i^\sigma(\mathbf{r})$  und  $\psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})$  [44]

$$\begin{aligned} &\left( -\frac{1}{2} \Delta + V_{ext}(\mathbf{r}) + \sum_{j,\sigma_j} \int d^3r' \psi_j^{\sigma_j*}(\mathbf{r}') \psi_j^{\sigma_j}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) \\ &- \sum_j \int d^3r' \psi_j^{\sigma_j*}(\mathbf{r}') \psi_i^{\sigma_j}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^\sigma(\mathbf{r}) = \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.14)$$

Neben der Berücksichtigung des PAULI-Prinips und der Verhinderung der Selbstinteraktion durch die Differenz von direktem Term und Austauschterm, werden keine weiteren Korrelationseffekte in der HARTREE-FOCK-Theorie berücksichtigt [44]. Im Weiteren wird auf die Dichtefunktionaltheorie (DFT) eingegangen, bei der die Austausch-Korrelationseffekte über ein Funktional ausgedrückt werden. Es wird sich zeigen, dass für dieses Funktional verschiedene Approximationen existieren, die in Abhängigkeit vom

vorliegenden Problem unterschiedliche Resultate liefern können.

### 2.2.4. Dichtefunktionaltheorie

In der Dichtefunktionaltheorie wird das Vielteilchenproblem auf ein effektives Einteilchenproblem abbildet [45, 46]. Die Grundlage bilden die Theoreme von HOHENBERG und KOHN [36].

**HOHENBERG-KOHN-Theorem I.** *Bei nicht entartetem Grundzustand ist die Grundzustandsenergie  $E_G$  ein Funktional der Teilchendichte des Grundzustands  $n_G$ .*

$$E_G = E[n_G] \quad (2.15)$$

**HOHENBERG-KOHN-Theorem II.** *Bei nicht entartetem Grundzustand nimmt das Energiefunktional bei Variation der Teilchendichte sein Minimum bei der Teilchendichte des Grundzustands an.*

$$E_G \leq E[n] \quad (2.16)$$

Somit kann die Grundzustandsenergie und die Teilchendichte des Grundzustands aus einem Variationsverfahren (RITZSCHES-Variationsverfahren) bestimmt werden. Mit der Definition der Teilchendichte

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle, \quad (2.17)$$

erhält man für den Erwartungswert der Energie [35, 36, 44]

$$-\frac{1}{2} \langle \Psi | \sum_i^{N_e} \Delta_i | \Psi \rangle - \langle \Psi | \sum_i^{N_e} V_{ext}(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi | \sum_i^{N_e} \sum_{l, l \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l|} | \Psi \rangle = E. \quad (2.18)$$

Den Ansatz für die Lösung der Gl. (2.18) lieferten KOHN und SHAM, indem sie wechselwirkungsfreie Einteilchenwellenfunktionen  $\langle \mathbf{r} | \psi_i \rangle$  verwendeten [47]. Für die Teilchendichte gilt hiermit

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\langle \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2 = \sum_i \langle \psi_i | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi_i \rangle. \quad (2.19)$$

Mit diesem Ansatz ergeben sich ausgehend von Gl. (2.18) drei Funktionale [35, 36, 44]. Das erste Funktional beschreibt die kinetische Energie und setzt sich aus einem Anteil der von den wechselwirkungsfreien Teilchen stammt und einem Anteil der Austausch- und Korrelationseffekte beschreibt ( $T_{xc}$ ), zusammen.

$$\frac{1}{2} \langle \Psi | \sum_i^{N_e} \Delta_i | \Psi \rangle \rightarrow \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \langle \psi_i | \Delta_i | \psi_i \rangle + T_{xc} \quad (2.20)$$

## 2. Theoretische Grundlagen und technische Details

Das zweite Funktional der Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung (HARTREE-Term) wird in einen klassischen Anteil und in einen unbekanntem Korrekturterm  $V_{xc}$  aufgeteilt.

$$\frac{1}{2} \langle \Psi | \sum_i \sum_{l, l \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l|} | \Psi \rangle \rightarrow \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc} \quad (2.21)$$

Das dritte Funktional der Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den Kernen ergibt

$$\langle \Psi | \sum_i^{N_e} V_{ext}(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle = \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}). \quad (2.22)$$

Durch Variation der Einteilchenwellenfunktion  $|\psi_i\rangle$  unter der Nebenbedingung

$$\int d^3r n(\mathbf{r}) - N_e = \sum_i^{N_e} \left[ \int d^3r |\langle \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2 - 1 \right] = 0, \quad (2.23)$$

erhält man die KOHN-SHAM-Gleichungen [35, 36, 44]

$$\begin{aligned} \left( -\frac{1}{2} \Delta + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \langle \mathbf{r} | \psi_i \rangle &= \epsilon_i \langle \mathbf{r} | \psi_i \rangle \\ V_{eff}(\mathbf{r}) &= V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \end{aligned} \quad (2.24)$$

In den Term  $E_{xc}$  gehen die Korrekturen der kinetischen Energie  $T_{xc}$  und die Korrekturen der Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung  $V_{xc}$  ein. Die KOHN-SHAM-Gleichungen stellen ein effektives Einteilchenproblem dar, das aus der SCHRÖDINGER-Gleichung (Vielteilchenproblem) abgeleitet wurde. Die wechselwirkungsfreien Einteilchenwellenfunktionen  $|\psi_i\rangle$  und die Parameter  $\epsilon_i$  wurden ohne physikalischen Hintergrund eingeführt, können aber als Eigenfunktionen und Eigenenergien eines wechselwirkungsfreien Teilchens interpretiert werden, welches sich in einem effektiven Potential bewegt [48]. Das durch die SCHRÖDINGER-Gleichung (2.1) formulierte Vielteilchenproblem wird durch die KOHN-SHAM-Gleichungen (2.24) exakt beschrieben [48]. Die Näherung, welche approximativ zur Lösung der KOHN-SHAM-Gleichungen eingeführt werden muss, betrifft den Austausch-Korrelationsanteil, welcher durch das Funktional  $E_{xc}$  definiert ist.

Die lokalen Dichtenäherung (LDA - local density approximation) [49] ist die einfachste Näherung die für das Austausch-Korrelationsfunktional bekannt ist. Ausgehend von der Grundzustandsenergie des homogenen Elektronengases kann ein Ausdruck für die Korrelationsenergie abgeleitet werden. Aus den HARTREE-FOCK-Gleichungen, die für das homogene Elektronengas exakt lösbar sind, ergibt sich für die Austauschenergie [36]

$$\epsilon_x(n) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{1/3}. \quad (2.25)$$

## 2. Theoretische Grundlagen und technische Details

Die Korrelationsenergie wird aus Monte-Carlo-Rechnungen, wie bspw. von CEPERLEY und ALDER bestimmt [50]. Unter Berücksichtigung von  $\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c$  ergibt sich für die Austausch-Korrelationsenergie des inhomogenen Elektronengases

$$E_{xc}^{LDA} = \int d^3r \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r}). \quad (2.26)$$

Da die Größe  $E_{xc}^{LDA}$  somit aus der Austausch-Korrelationsenergie des homogenen Elektronengases lokal für jeden Punkt im Integrationsvolumen berechnet wird, spricht man von Lokaler-Dichte-Näherung.

### 2.2.5. Spindichtefunktionaltheorie

Der Formalismus der DFT lässt sich auf spinpolarisierte Elektronensysteme erweitern und wird als Spindichtefunktionaltheorie (SDFT) bezeichnet [51]. Hierfür werden die Elektronendichten der Majoritäts- und Minoritätselektronen  $n^\sigma(\mathbf{r})$  eingeführt ( $\sigma = \uparrow\downarrow$ ). Es ergeben sich die Teilchen- bzw. Magnetisierungsdichten gemäß

$$n(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) + n^\downarrow(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

$$m_z(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r}). \quad (2.28)$$

Wird das Variationsprinzip auf  $|\psi_i^\sigma\rangle$  angewandt, ergibt sich die KOHN-SHAM-Gleichung für spinpolarisierte Einteilchenwellenfunktionen [52]

$$\left( -\frac{1}{2} \Delta + V(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})]}{\delta n^\sigma(\mathbf{r})} \right) \langle \mathbf{r} | \psi_i^\sigma \rangle = \epsilon_i^\sigma \langle \mathbf{r} | \psi_i^\sigma \rangle. \quad (2.29)$$

Die  $|\psi_i^\sigma\rangle$  sind jetzt Spinoren mit den Komponenten  $|\psi_i^\uparrow\rangle$  und  $|\psi_i^\downarrow\rangle$ . Für die Teilchendichte gilt

$$n^\sigma(\mathbf{r}) = \sum_i |\langle \mathbf{r} | \psi_i^\sigma \rangle|^2. \quad (2.30)$$

Der am weitesten verbreitete Ansatz für das Austausch-Korrelationsfunktional ist die LDA [49]. Für den spinpolarisierten Fall wird hieraus die Lokale-Spin-Dichte-Näherung (LSDA - local spin density approximation)

$$E_{xc}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})]. \quad (2.31)$$

In der Gl. (2.31) wird über die Austausch-Korrelationsenergie  $\epsilon_{xc}$  integriert, welche in jedem Punkt des Raumes der eines homogenen Elektronengases mit der Dichte  $n(\mathbf{r})$  entspricht [44]. Die Integration wird hierbei über den gesamten Raum ausgeführt. In dieser Arbeit wurde, in Abhängigkeit vom vorliegenden System, die Approximation der



Austausch-Korrelationsenergie von VOSKO, WILK und NUSAIR oder die Approximation von PERDEW und WANG verwendet [53, 54].

Während die Parametrisierung nach VOSKO, WILK und NUSAIR ein klassisches LDA-Funktional darstellt, gehört die Parametrisierung von PERDEW und WANG in die Kategorie der GGA-Funktionale (GGA - generalized gradient approximation). Bei der GGA wird neben der lokalen Dichte die lokale Ableitung berücksichtigt [53, 54]. Die GGA liefert speziell für Eisen die korrekte kubisch raumzentrierte (krz) Gitterstruktur im Grundzustand, während mit der LDA die kubisch flächenzentrierte (kfz) Gitterstruktur im Energieminimum berechnet wird. Da aber die Elektronenstruktur des Eisens im Energieminimum für LDA und GGA praktisch identisch ist, ist eine Verwendung der LDA für Eisen gerechtfertigt [55].

Problematisch wird die Verwendung der LDA für Übergangsmetalloxide, bei denen aufgrund der stark lokalisierten  $d$ -Zustände der Übergangsmetalle die energetische Breite der Bandlücke oft zu klein bestimmt wird. Eine einfache Erweiterung bietet hier die LDA+U [56], bei der ein frei wählbarer Parameter  $U$  (HUBBARD-Parameter) eingeführt wird, unter dessen Berücksichtigung die experimentelle Bandlücke reproduziert werden kann. Eine parameterfreie Variante dieses Ansatzes stellt die Methode der Selbstwechselwirkungskorrektur (SIC - self interaction correction) dar, bei der ausgewählte Orbitale lokalisiert werden [57].

Weitere Methoden die zur Beschreibung von Korrelationseffekten Anwendung finden sind DMFT (density mean field theory), GW-Approximation und zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) [58]. Das Kürzel GW ist die symbolische Kombination aus der GREEN-Funktion für wechselwirkungsfreie Teilchen (G) und einem Term (W) der die abgeschirmte Interaktion zwischen den Elektronen beschreibt [59].

### 2.2.6. Relativistische Dichtefunktionaltheorie

Relativistische Effekte sind die Grundlage vieler interessanter Festkörpereigenschaften. Hierbei ist insbesondere die Spin-Bahn-Kopplung zu nennen. Der XMCD, der in der vorliegenden Arbeit behandelt wird, ist einer der Effekte, die auf der Spin-Bahn-Kopplung beruhen. Neben Korrekturen, welche relativistische Effekte in die SCHRÖDINGER-Gleichung approximativ einführen (skalare-relativistische Formulierung des Hamiltonian [60], Verwendung eines zusätzlichen Terms zur Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung [36]), ist für manche Probleme eine voll relativistische Formulierung notwendig. Anstelle der SCHRÖDINGER-Gleichung muss dann die DIRAC-Gleichung des quantenmechanischen Problems gelöst werden. Die Arbeiten von MACDONALD und VOSKO [61] sowie von RAMANA und RAJAGOPAL [62] führten auf eine relativistische Formulierung der SDFT. Hierbei wird angenommen, dass das wechselwirkungsfreie System durch SLATER-Determinanten beschrieben werden kann, welche aus Einteilchenwellenfunktionen aufgebaut sind, die sich als Lösung der DIRAC-KOHN-SHAM-Gleichung ergeben

$$[c\tilde{\alpha}(-i\nabla - \mathbf{A}_{eff}(\mathbf{r})) + \tilde{\beta}c^2 + V_{eff}(\mathbf{r})]\langle \mathbf{r} | \Psi_i \rangle = \epsilon_i \langle \mathbf{r} | \Psi_i \rangle. \quad (2.32)$$

Die Matrizen  $\tilde{\alpha}$  und  $\tilde{\beta}$  sind die  $4 \times 4$  DIRAC-Matrizen [36, 63]

## 2. Theoretische Grundlagen und technische Details

$$\tilde{\boldsymbol{\alpha}} = (\tilde{\alpha}_x, \tilde{\alpha}_y, \tilde{\alpha}_z), \quad \tilde{\alpha}_i = \begin{pmatrix} 0 & \tilde{\sigma}_i \\ \tilde{\sigma}_i & 0 \end{pmatrix}, \quad i = (x, y, z) \quad (2.33)$$

$$\tilde{\boldsymbol{\beta}} = \begin{pmatrix} \tilde{I}_2 & 0 \\ 0 & -\tilde{I}_2 \end{pmatrix}, \quad (2.34)$$

mit den PAULI-Spinmatrizen

$$\tilde{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \tilde{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \tilde{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (2.35)$$

und der  $2 \times 2$ -Einheitsmatrix

$$\tilde{I}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.36)$$

Das Vektorpotential  $\mathbf{A}_{\text{eff}}$  ist über

$$\mathbf{A}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{c^2} \int d^3r' \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[J^\nu(\mathbf{r})]}{\delta J(\mathbf{r})} \quad (2.37)$$

definiert, während das skalare Potential  $V_{\text{eff}}$  über

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[J^\nu(\mathbf{r})]}{\delta J^0(\mathbf{r})} \quad (2.38)$$

gegeben ist. Beide effektiven Potentiale beinhalten das externe Potential ( $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ) bzw. das Vektorpotential ( $\mathbf{A}_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ), welches von den Atomkernen stammt sowie den HARTREE-Term und den Austausch-Korrelations-Term [64]. Die zentrale Größe ist die Viererstromdichte  $J^\nu(\mathbf{r}) = (cn(\mathbf{r}), \mathbf{J}(\mathbf{r}))$ , die alle Eigenschaften des Systems festlegt. Sie ist definiert über [64]

$$cn(\mathbf{r}) = J^0(\mathbf{r}) = -c \sum_i |\langle \mathbf{r} | \Psi_i \rangle|^2 \quad (2.39)$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = -c \sum_i \langle \Psi_i | \mathbf{r} \rangle \tilde{\boldsymbol{\beta}} \tilde{\boldsymbol{\alpha}} \langle \mathbf{r} | \Psi_i \rangle. \quad (2.40)$$

Der Term  $J^0(\mathbf{r})/c$  ist identisch mit der Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$ , während  $\mathbf{J}(\mathbf{r})$  die räumlichen Komponenten der Elektronenstromdichte angibt. Insofern wird die relativistische Formulierung als Stromdichtefunktionaltheorie (CDFT - current density functional theory) bezeichnet. Eine Anwendung dieser allgemeinen Formulierung ist schwierig, da keine Approximation für das Funktional  $E_{xc}[J^\nu(\mathbf{r})]$  existiert [60]. In Folge dessen wurde von verschiedenen Autoren eine relativistische Formulierung der SDFT ausgearbeitet [61, 65–68]. Der wesentliche Schritt dieser Ableitung ist eine GORDON-Zerlegung der räumlichen Komponenten der Viererstromdichte in einen orbitalen Anteil und in einen Spinanteil [65, 69, 70]. Mit Einführung der Spinmagnetisierungsdichte

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = -\mu_B \sum_i \langle \Psi_i | \mathbf{r} \rangle \tilde{\beta} \tilde{\boldsymbol{\sigma}} \langle \mathbf{r} | \Psi_i \rangle, \quad (2.41)$$

und unter Vernachlässigung des orbitalen Beitrages der Stromdichte ergibt sich für die KOHN-SHAM-DIRAC-Gleichung [64, 69, 70]

$$\left( -ic\tilde{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \nabla + \tilde{\beta}c^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) + \tilde{\beta} \tilde{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{B}_{eff}(\mathbf{r}) \right) \langle \mathbf{r} | \Psi_i \rangle = \epsilon_i \langle \mathbf{r} | \Psi_i \rangle, \quad (2.42)$$

die das relativistische Analogon zur nicht relativistischen KOHN-SHAM-Gleichung der SDFD darstellt. Das effektive magnetische Feld  $\mathbf{B}_{eff}(\mathbf{r})$  ist hierbei definiert über [64]

$$\mathbf{B}_{eff}(\mathbf{r}) = \mathbf{B}_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n, \mathbf{m}]}{\delta \mathbf{m}(\mathbf{r})}. \quad (2.43)$$

Die Gl. (2.42) stellt die Grundgleichung des Programms SPRKKR dar, auf welche eine relativistische Version der KKR aufbaut [24]. In diesem Rahmen wurde die selbstkonsistente Berechnung der Potentiale, die Berechnung der Grundzustandseigenschaften und die Berechnung der optischen Bestimmungsgrößen durchgeführt.

### 2.3. Methode der Green-Funktion nach Korringa, Kohn und Rostoker

Ein Ansatz zur Lösung der KOHN-SHAM-Gleichungen besteht in der Methode nach nach KORRINGA, KOHN und ROSTOKER (KKR), welche auf die Streutheorie zurückgreift [21, 22]. Sie eignet sich zur Bestimmung von energetisch hoch liegenden unbesetzten Zuständen, wie sie für die Spektroskopie der Röntgenabsorption von Bedeutung sind [60]. Anstatt die Wellenfunktionen der wechselwirkungsfreien Teilchen sowie deren Eigenenergien zu ermitteln, wird im Rahmen der KKR die GREEN-Funktion des KOHN-SHAM-Hamiltonian eingeführt. Mit der GREEN-Funktion sind die physikalischen Eigenschaften des Systems vollständig bestimmt. So lassen sich aus ihr Ladungs- und Spindichte und auch spektroskopische Observablen ableiten. Die Methode der KKR ist seither einer ständigen Entwicklung unterlegen und wurde für nicht relativistische [71–74] und für relativistische Formalismen [63, 64, 75–77] ausgearbeitet. Die Bestimmung der GREEN-Funktion kann auf zwei Beiträge zurückgeführt werden. Zum Einen wird die Einzelstreulösung am jeweils vorliegenden Potential ermittelt, zum Anderen werden Strukturkonstanten ausgerechnet, welche die Geometrie des Kristallsystems widerspiegeln. Im Folgenden soll der Lösungsweg zur Bestimmung der GREEN-Funktion nur skizziert werden. Er wurde an anderer Stelle mehrfach umfassend dargestellt (siehe u.a. [60, 64, 78, 79]).

Die KKR findet Anwendung für Flüssigkeiten, ungeordnete Systeme und zur Beschreibung von Vakanzen für metallische und nichtmetallische Systeme. Die GREEN-Funktion  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \epsilon)$  beschreibt den Weg eines Teilchen vom Ort  $\mathbf{r}$  zum Ort  $\mathbf{r}'$  bei der Energie  $\epsilon$ . Sie setzt sich aus den Einzelstreumatrizen  $t$  und der GREEN-Funktion eines Referenzsystems  $G_0$  (z.B. freies Teilchen) zusammen und ist über die DYSON-Gleichung gegeben [44]

## 2. Theoretische Grundlagen und technische Details

$$\begin{aligned}
 G &= G_0 + G_0 V G_0 + G_0 V G_0 V G_0 + \dots \\
 &= G_0 + G_0 V G \\
 &= G_0 + G_0 T G_0.
 \end{aligned} \tag{2.44}$$

In der Gl. (2.44) wurde die Vielfachstreuematrix  $T$  eingeführt, die alle Streuvorgänge im Gesamtsystem beschreibt. Wird das effektive Potential eines Festkörpers in einzelne nicht überlappende Sphären zerlegt (*muffin tin*-Näherung)

$$V(\mathbf{r}) = \sum_n V_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n), \tag{2.45}$$

erhält man aus Gl. (2.44)

$$T = V + G_0 V G_0 + G_0 V G_0 V G_0 + \dots \tag{2.46}$$

$$= \sum_n V_n + \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} V_n G_0 V_m + \dots \tag{2.47}$$

Unter Berücksichtigung der Mehrfachstreuung an einem bestimmten Potential

$$t_i = V_i + V_i G_0 V_i + \dots \tag{2.48}$$

ergibt sich

$$T = \sum_n t_n + \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} t_n G_0 t_m + \dots \tag{2.49}$$

$$= \sum_{n,m} \tau_{n,m}. \tag{2.50}$$

Die Größe  $\tau_{n,m}$  ist der Streupfadoperator, der alle Streuprozesse zwischen den Gitterplätzen  $n$  und  $m$  beschreibt. Auf die spezifische Formulierung des Streupfadoperators wird im Folgenden eingegangen.

### Lösung der Dirac-Gleichung für die Einzelstreuung

In der relativistischen Formulierung der Quantenmechanik liefert der Einzelstreubeitrag die GREEN-Funktion [64]

## 2. Theoretische Grundlagen und technische Details

$$\begin{aligned}
G^n(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) &= \sum_{\Lambda\Lambda'} Z_{\Lambda}^n(\mathbf{r}, E) t_{\Lambda\Lambda'}^n(E) Z_{\Lambda'}^{n\times}(\mathbf{r}', E) \\
&\quad - \sum_{\Lambda} Z_{\Lambda}^n(\mathbf{r}, E) J_{\Lambda}^{n\times}(\mathbf{r}', E) \Theta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \\
&\quad - \sum_{\Lambda} J_{\Lambda}^n(\mathbf{r}, E) Z_{\Lambda}^{n\times}(\mathbf{r}', E) \Theta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').
\end{aligned} \tag{2.51}$$

Hierbei ist  $t_{\Lambda\Lambda'}^n$  die Einzelstreumatrix,  $Z_{\Lambda}^n$  und  $J_{\Lambda}^n$  sind die reguläre und die irreguläre Wellenfunktion, die sich als Superposition der Lösungen des Einteilchen-DIRAC-Hamiltonian ergeben (siehe u.a. [60, 64]). Der Index  $\Lambda=(\kappa, m_j)$  ist eine Kombination aus magnetischer ( $m_j$ ) und Spin-Orbit-Quantenzahl ( $\kappa$ ). Die Quantenzahlen  $\kappa$ ,  $m_j$  und  $j$  sind hierbei über die folgenden Relationen verknüpft [64]

$$\kappa = \begin{cases} -l - 1 & \text{für } j = l + 1/2 \\ l & \text{für } j = l - 1/2 \end{cases} \tag{2.52}$$

$$j = |\kappa| - 1/2 \tag{2.53}$$

$$-j \leq m_j \leq j \tag{2.54}$$

$$\tilde{l} = l - \kappa/|\kappa|. \tag{2.55}$$

Die Streulösungen und somit die GREEN-Funktion werden an Potentialen in der Atomkugelnäherung (ASA - atomic sphere approximation) bestimmt. Hierbei gilt

$$V_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = V_n(\mathbf{r}_n) = \begin{cases} V_n(r_n) & \text{für } |\mathbf{r}_n| < r_{ASA}^n \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \tag{2.56}$$

$$\tag{2.57}$$

In der ASA werden die atomaren WIGNER-SEITZ-Zellen durch Sphären approximiert, sodass die Summe über die Sphären dem Volumen des Festkörpers entspricht [80, 81]. Der Wert von  $n$  gibt den Platzindex des Potentials an.

### Lösung der Dirac-Gleichung für die Vielfachstreuung

In der relativistischen Formulierung der Quantenmechanik ergeben sich die Strukturkonstanten über [60]

$$W_{\Lambda\Lambda'}^{nm} = -4\pi ip \sum_{m_s} \sum_{\Lambda''} i^{l-l'-l''} C_{\Lambda}^{m_s} C_{\Lambda'}^{m_s} h_{l''}^+(pR_{nm}) C_{\Lambda\Lambda'\Lambda''}. \tag{2.58}$$

Hierbei gilt für den Abstand zweier atomarer Sphären  $R_{nm} = |\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|$ , für die CLEBSCH-GORDON-Koeffizienten  $C_{\Lambda}^{m_s} \equiv C(l\frac{1}{2}j; m_j - m_s, m_s)$  und für die GAUNT-

Koeffizienten

$$C_{\Lambda\Lambda'\Lambda''} = \int d\Omega (Y_l^{m_j - m_s}(\hat{\mathbf{r}}))^* Y_{l'}^{m'_j - m_s}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l''}^{m''_j - m_s}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (2.59)$$

Die GAUNT-Koeffizienten sind über ein dreifaches Produkt der komplexen Kugelflächenfunktionen  $Y_l^{m_j - m_s}$  definiert. Der relativistische Impuls  $p$  ergibt sich aus

$$p = \sqrt{E(1 + E/c^2)}, \quad (2.60)$$

und  $h_l^+$  ist die aus der Streutheorie bekannte HANKEL-Funktion. Die Strukturkonstanten werden durch die vorliegende Kristallstruktur bestimmt und sind unabhängig von der atomaren Besetzung der Gitterplätze. Mit den Einzelstreumatrizen und den Strukturkonstanten kann der Streupfadoperator  $\tau$  ermittelt werden. Wie bereits angedeutet beschreibt er alle Streueignisse, die in einer Kristallstruktur während des Streuprozesses auftreten können und transformiert eine Welle mit der Quantenzahl  $\Lambda'$ , die am Atom  $m$  einläuft in eine Welle mit der Quantenzahl  $\Lambda$ , die am Atom  $n$  ausläuft [64, 82]. Für die Berechnung des Streupfadoperators liegen im Wesentlichen zwei Möglichkeiten vor. Zum Einen kann der Streupfadoperator im Realraum über eine Inversion der sogenannten KKR-Matrix bestimmt werden

$$\underline{\underline{\tau}}(E) = [\underline{\underline{t}}^{-1}(E) - \underline{\underline{W}}(E)]^{-1}. \quad (2.61)$$

Dies wird für Atomgruppen mit endlicher Anzahl von Atomen durchgeführt [83, 84]. Der Streupfadoperator  $\underline{\underline{\tau}}$  ist hierbei eine Matrix mit Platzindizierung, deren Elemente wiederum Matrizen mit Indizierung gemäß der relativistischen Quantenzahl ( $[\underline{\underline{\tau}}]_{\Lambda\Lambda'}^{nm} = \tau_{\Lambda\Lambda'}^{nm}$ ) darstellen. Die Matrix  $\underline{\underline{t}}^{-1}$  ist bzgl.  $n$  und  $m$  diagonal ( $[\underline{\underline{t}}^{-1}]^{nm} = [\underline{\underline{t}}^{-1}]^{nm} \delta_{nm}$ ). Zum Anderen kann eine Integration im reziproken Raum über die BRILLOUIN-Zone durchgeführt werden. Dies eignet sich für periodische Systeme im Realraum, die durch eine FOURIER-Transformation

$$\underline{\underline{\tau}}_{\Lambda\Lambda'}^{nm}(E) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} d^3k [\underline{\underline{t}}^{-1}(E) - \underline{\underline{W}}(\mathbf{k}, \mathbf{E})]_{\Lambda\Lambda'}^{-1} \exp(-i \mathbf{k}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)) \quad (2.62)$$

in den reziproken Raum projiziert werden können. Hierbei ist  $\mathbf{R}_{n(m)}$  die Position des Gitterplatzes  $n(m)$  im Realraum und  $\underline{\underline{W}}(\mathbf{k}, \mathbf{E})$  die Matrix der Strukturkonstanten. Mit dem Streupfadoperator kann die GREEN-Funktion des Gesamtsystems bestimmt werden [60, 64]

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}_n + \mathbf{R}_n, \mathbf{r}'_m + \mathbf{R}_m, E) &= \sum_{\Lambda\Lambda'} Z_{\Lambda}^n(\mathbf{r}_n, E) \tau_{\Lambda\Lambda'}^{nm}(E) Z_{\Lambda'}^{m\times}(\mathbf{r}'_m, E) \\ &\quad - \delta_{nm} \sum_{\Lambda} [Z_{\Lambda}^n(\mathbf{r}_n, E) J_{\Lambda}^{n\times}(\mathbf{r}'_m, E) \Theta(\mathbf{r}'_m - \mathbf{r}_n) \\ &\quad + J_{\Lambda}^n(\mathbf{r}_n, E) Z_{\Lambda}^{n\times}(\mathbf{r}'_m, E) \Theta(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}'_m)]. \end{aligned} \quad (2.63)$$

## 2. Theoretische Grundlagen und technische Details

Im Folgenden soll auf einige der Größen eingegangen werden, die aus der GREEN-Funktion abgeleitet werden können und in der vorliegenden Arbeit einen wesentlichen Beitrag liefern. Die Zustandsdichte ist eine der Eigenschaften, die ein atomares System charakterisieren. Sie ist als Integral über den Imaginäranteil der GREEN-Funktion gegeben.

$$n^0(E) = -\frac{1}{\pi} \Im \int_{V_{WS}} d^3r \operatorname{Tr}(G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E)) \quad (2.64)$$

Die Integration läuft hierbei über das gesamte Volumen der WIGNER-SEITZ-Kugel. Das Spinmoment  $m_s$  und das Orbitalmoment  $m_o$  sind ebenfalls direkt über die GREEN-Funktion definiert.

$$m_s = -\frac{\mu_B}{\pi} \Im \int_{V_{WS}} d^3r \int_{E_F} dE \operatorname{Tr}(\tilde{\beta} \tilde{\sigma}_{4z} G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E)) \quad (2.65)$$

$$m_o = -\frac{\mu_B}{\pi} \Im \int_{V_{WS}} d^3r \int_{E_F} dE \operatorname{Tr}(\tilde{\beta} \hat{l}_{4z} G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E)) \quad (2.66)$$

Hierbei gilt  $\hat{l}_{4z} = \hat{l}_z \tilde{I}_4$  und für  $\tilde{\sigma}_{4z}$  [63]

$$\tilde{\sigma}_{4z} = \begin{pmatrix} \tilde{\sigma}_z & 0 \\ 0 & \tilde{\sigma}_z \end{pmatrix}. \quad (2.67)$$

Eine weitere Größe, welche zur Charakterisierung der Elektronenstruktur eines Systems eingesetzt wird, ist die BLOCH-Spektralfunktion  $A_B(E, \mathbf{k})$ , die als  $\mathbf{k}$ -aufgelöste Zustandsdichte im reziproken Raum interpretiert werden kann [85]. Sie ist gegeben über

$$A_B(\mathbf{k}, E) = -\frac{1}{\pi N} \sum_{nn'} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)) \Im \int_{V_{WS}} d^3r \operatorname{Tr}(G(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n, \mathbf{r} + \mathbf{R}_m, E)). \quad (2.68)$$

Für ein geordnetes System ist die Berechnung der BLOCH-Spektralfunktion ein alternativer Weg zur Bestimmung der Dispersionsrelation  $E(\mathbf{k})$ . Man erhält somit Informationen über den Bandverlauf für spezifische Pfade innerhalb der BRILLOUIN-Zone.

### 2.3.1. Beschreibung von Vakanzen im KKR-Formalismus

Ein enormer Vorteil des KKR-Formalismus ist die Anwendbarkeit auf gestörte Systeme, wie sie durch Vakanzen und Fremdatome im Kristallgitter erzeugt werden. Im Rahmen der CPA (coherent potential approximation) kann ein gestörtes bzw. ungeordnetes System als hypothetisch geordnetes CPA-Medium bzw. effektives Medium dargestellt werden. Der Streupfadoperator des CPA-Mediums ergibt sich aus den Streupfadoperatoren

der Einzelsysteme unter Berücksichtigung der relativen Konzentrationen [64, 86].

$$\tau_{\text{CPA}} = \alpha_{\text{A}}\tau_{\text{A}} + \alpha_{\text{B}}\tau_{\text{B}} \quad (2.69)$$

Hierbei sind  $\alpha_{\text{A}}$  und  $\alpha_{\text{B}}$  die relativen Konzentrationen der Komponenten A und B. In der CPA wird die Nahordnung im Kristall ignoriert und ein System zufallsverteilter Unordnung angenommen. Die Methode der CPA eignet sich hervorragend zur Beschreibung von gestörten Systemen und Legierungen [60].

## 2.4. Theorie der Röntgenabsorption

### 2.4.1. Einteilchennäherung

In der Röntgenabsorption unterscheidet man zwischen dem Nahkantenbereich (XANES - x-ray absorption near edge structure), der bis ca. 50 eV oberhalb der Absorptionskante reicht, und dem kantenfernen Absorptionsbereich (EXAFS - extended x-ray absorption fine structure). Der Nahkantenbereich wird durch Vielfachstreuprozesse des angeregten Photoelektrons dominiert, während im energetischen Bereich der EXAFS-Spektroskopie Einzelstreuprozesse die Ursache für die Feinstrukturen im Spektrum sind. Der Absorptionsprozess ist der Übergang eines Elektrons von einem Anfangszustand  $|\Psi_k\rangle$  in den Endzustand  $|\Psi_f\rangle$  durch Absorption von einfallender Röntgenstrahlung. Das Photoelektron wird hierbei aus den Rumpfständen  $|\Psi_k\rangle$  in die unbesetzten Leitungsbandzustände angeregt (siehe Abb. 2.1). Gemäß der Energieerhaltung setzt die Absorption der einfallenden Röntgenstrahlung ein, sobald die Photonenenergie der Energiedifferenz zwischen Anfangszustand und Endzustand entspricht

$$E_{\omega} = E_f - E_k. \quad (2.70)$$

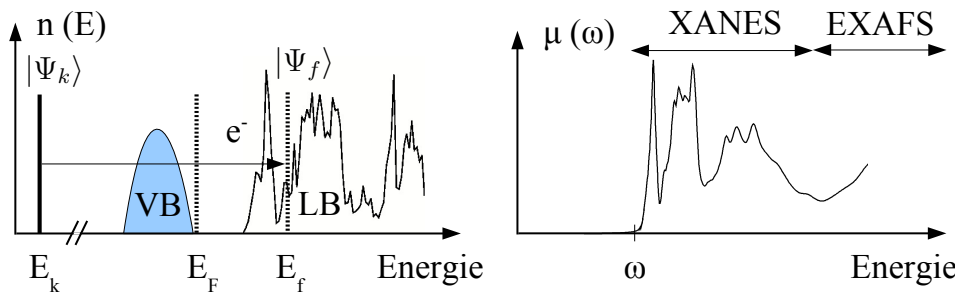


Abbildung 2.1.: Prinzip der Röntgenabsorption. Zustandsdichte (links) und XANES-Spektrum (rechts). In der Zustandsdichte ist der Übergang des angeregten Photoelektrons aus dem Rumpfstand  $|\Psi_k\rangle$  in die Zustände des Leitungsbandes  $|\Psi_f\rangle$  skizziert. Wird die Relation der Energieerhaltung  $E_{\omega} = E_f - E_k$  erfüllt setzt die Absorption der Röntgenstrahlung ein.



## 2. Theoretische Grundlagen und technische Details

Der Anfangszustand ist ein nah am Atomkern lokalisierter Rump fzustand, während als Endzustände freie Bandzustände oberhalb der FERMI-Energie ( $E_F$  in Abb. 2.1) vorliegen. Der Absorptionskoeffizient ist über „FERMIS Goldene Regel“ definiert [87].

$$\mu^q(\omega) \propto \sum_{k \text{ occ}} \sum_{f \text{ unocc}} |\langle \Psi_f | \hat{X}_q | \Psi_k \rangle|^2 \delta(E_f - E_k - \omega) \quad (2.71)$$

Es wird sowohl über die am Absorptionsprozess beteiligten Rump fzustände  $|\Psi_k\rangle$  als auch über die unbesetzten Bandzustände  $|\Psi_f\rangle$  summiert. Der Operator  $\hat{X}_q$  beschreibt die Kopplung des quantenmechanischen Systems mit der einfallenden Strahlung. In der voll relativistischen Formulierung erhält man [88, 89]

$$\hat{X}_q = \tilde{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \mathbf{A}_q. \quad (2.72)$$

Hier bei ist  $\mathbf{A}_q$  das klassische Vektorpotential [90]. Die Strahlung wird über die Energie  $\omega$ , Wellenvektor  $\mathbf{q}$  und Polarisation  $\lambda$  festgelegt ( $q \equiv (\mathbf{q}, \lambda)$ ). Die DIRAC-Deltafunktion gibt die Energieerhaltung während des Absorptionsvorganges wieder. Um Gl. (2.71) im Rahmen des KKR-Formalismus [21, 22] anzuwenden, wird die GREEN-Funktion eingeführt. Hierfür wird der Betrag des Matrixelementes umgeschrieben.

$$\mu^q(\omega) \propto \sum_{k \text{ occ}} \sum_{f \text{ unocc}} \langle \Psi_k | \hat{X}_q^\dagger | \Psi_f \rangle \delta(E_f - E_k - \omega) \langle \Psi_f | \hat{X}_q | \Psi_k \rangle \quad (2.73)$$

Unter Berücksichtigung der Spektraldarstellung des GREEN-Operators

$$\hat{G}^+(E) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_f \frac{|\Psi_f\rangle \langle \Psi_f|}{E - E_f + i\epsilon} \quad (2.74)$$

und der DIRAC-Identität

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \Im \left\{ \frac{1}{x + i\epsilon} \right\} = -\pi \delta(x) \quad (2.75)$$

ergibt sich ein Zusammenhang zwischen GREEN-Operator und den unbesetzten Bandzuständen.

$$\Im \hat{G}^+(E) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_f |\Psi_f\rangle \langle \Psi_f| \Im \left\{ \frac{1}{E - E_f + i\epsilon} \right\} = -\pi \sum_f |\Psi_f\rangle \delta(E - E_f) \langle \Psi_f| \quad (2.76)$$

Für den Absorptionskoeffizienten erhält man hiermit

$$\mu^q(\omega) \propto \sum_{k \text{ occ}} \langle \Psi_k | \hat{X}_q^\dagger \Im \left\{ \hat{G}^+(E_k + \omega) \right\} \hat{X}_q | \Psi_k \rangle \theta(E_k + \omega - E_F). \quad (2.77)$$

Mit der HEAVISIDE-Funktion wird festgelegt, dass die Energie der unbesetzten Bandzustände oberhalb der FERMI-Energie liegt. Ein wesentlicher Punkt ist somit, dass der GREEN-Operator der unbesetzten Bandzustände für die Berechnung des Absorptionsko-

effizienten benötigt wird. Im Rahmen des KKR-Formalismus wird der GREEN-Operator auf die Berechnung des Streupfadoperators zurückgeführt [73] (siehe Gl. (2.63)). Da für den Absorber die Anfangszustände nah am Atomkern lokalisierte Rumpfstände sind, muss der Streupfadoperator nur für die Position des jeweiligen Absorbers ( $n = m$ ) berechnet werden. Mit dem Imaginärteil der Gl. (2.63) ergibt sich für den Absorptionskoeffizienten in der voll relativistischen Formulierung

$$\mu^q(\omega) \propto \sum_{k \text{ occ}} \sum_{\Lambda \Lambda'} \langle \Psi_k | \hat{X}_q^\dagger | Z_\Lambda \rangle \Im \{ \tau_{\Lambda \Lambda'}^{nn}(E) \} \langle Z_{\Lambda'} | \hat{X}_q | \Psi_k \rangle \theta(E_k + \omega - E_F). \quad (2.78)$$

Mit zunehmender Energie der Röntgenstrahlung kann der Beitrag der Vielfachstreuung vernachlässigt werden. Im EXAFS-Energiebereich wird das Spektrum durch Einfachstreuungsprozesse bestimmt, wodurch die Anzahl der Atome um den Absorber verringert werden kann. In diesem Fall ist der Ansatz der Inversion der KKR-Matrix im Realraum von Vorteil [90]. Im Bereich niedriger Photonenenergien, wie er in der XANES-Spektroskopie vorliegt, spielen hingegen Vielfachstreuungsprozesse eine wesentliche Rolle und es müssten im Realraum weit mehr Nachbaratome um den Absorber berücksichtigt werden. Insofern wird für die Bestimmung der Absorptionsspektren im Nahkantenbereich vor allem die Berechnung des Streupfadoperators im reziproken Raum eingesetzt. Diese Vorgehensweise hat sich zur Standardmethode für die Berechnung von XANES-Spektren etabliert [88, 91–93].

Die Wellenfunktionen, die zur Berechnung der Übergangsmatrixelemente notwendig sind, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit für den Grundzustand des Systems bestimmt. Da in diesem physikalischen Modell der Prozess der Anregung eines Elektrons in das Leitungsband (LB) und die hiermit verbundenen Änderungen in der Elektronenstruktur des Systems (Vielteilcheneffekte, Wechselwirkung zwischen Photoelektron und Rumpfloch etc.) vernachlässigt werden, d.h. der Absorptionsprozess des Elektrons unabhängig von den anderen Elektronen stattfindet, wird dieses Modell auch als Einteilchennäherung der Röntgenabsorption (IPA - independent particle approximation) bezeichnet.

### 2.4.2. Zustandsdichte und Absorptionsspektren

Im Rahmen der IPA können die Röntgenabsorptionsspektren als projizierte Zustandsdichte der unbesetzten Bandzustände, die sich gemäß den Dipolauswahlregeln ergeben, interpretiert werden. Im Folgenden soll dieser Zusammenhang in der nicht relativistischen Formulierung für ein unmagnetisches System exemplarisch gezeigt werden. Die Zustandsdichte kann aufgelöst nach der Drehimpulsquantenzahl geschrieben werden als

$$n^0(E) = \sum_l \left( \sum_{m_l=-l}^l n_L^0(E) \right). \quad (2.79)$$

Für  $n_L^0$  ergibt sich aus Gl. (2.64) für den nicht relativistischen Fall

$$n_L^0(E) = -\frac{2}{\pi} \Im(\tau_{LL}^{00}(E)) \int_{R_{WS}} dr 4\pi r^2 [Z_l(r, E)]^2. \quad (2.80)$$

Die Quantenzahl  $L$  ist eine Kombination aus der Drehimpulsquantenzahl und der magnetischen Quantenzahl  $L \equiv (l, m_l)$ . Die Integration wird über den Radius  $R_{WS}$ , der in der Atomkugelnäherung (ASA) als Sphäre approximierten WIGNER-SEITZ-Zelle ausgeführt. Im Rahmen der IPA kann die Absorptionsrate hiermit in der Form

$$\mu^q(E) \propto \sum_L |\langle \tilde{Z}_l Y_L | \hat{X}_q^{nrel} | \Psi_k \rangle|^2 n_L^0(E) \quad (2.81)$$

geschrieben werden [87]. Das Matrixelement variiert nur geringfügig mit Änderung der Energie. Insofern wird der Absorptionskoeffizient weitestgehend von den unbesetzten Zuständen festgelegt. Der Ausdruck  $\tilde{Z}_l$  ist der innerhalb der WIGNER-SEITZ-Zelle auf eins normierte Radialanteil der Wellenfunktionen und  $Y_L$  sind Kugelflächenfunktionen.

### 2.4.3. XLD und XMCD

Aus der Röntgenabsorption lässt sich der lineare Dichroismus (XLD - x-ray linear dichroism) und der zirkulare magnetische Dichroismus (XMCD) ableiten. Der XLD wurde zuerst von Gerrit van der Laan *et al.* 1986 erforscht [94, 95]. Hierbei werden die Übergänge aus den Rumpfständen in das Valenzband (VB) durch linear polarisiertes Licht induziert. Die Differenz der Absorptionsspektren zweier verschiedener Polarisationsrichtungen ergibt einen systemabhängigen Dichroismus. Den größten Effekt erhält man im Allgemeinen bei zueinander senkrecht orientierten Polarisationsrichtungen. Im Gegensatz zum XMCD kann der XLD aus elektrischen und magnetischen Anisotropien, d.h. aus intrinsischen elektrischen und magnetischen Feldern resultieren [94].

Der XMCD charakterisiert die Änderung im Absorptionsverhalten einer magnetisierten Materialprobe bei Änderung der Polarisationsrichtung der einfallenden zirkular polarisierten Strahlung. Analog kann die Magnetisierung der Probe variiert und die Polarisation des einfallenden Lichtes beibehalten werden [96]. Dieser Effekt basiert auf einer spinabhängigen Absorption und wurde erstmals 1985 am HASYLAB nachgewiesen [19]. Diese spinabhängige Absorption tritt bei allen magnetischen Atomen auf, deren magnetisches Moment eine endliche Projektion in Einfallrichtung der Photonen aufweist. Das daraus resultierende Konzept des XMCD wurde von Giesela Schütz *et al.* ausgearbeitet [19]. Für die Übergangswahrscheinlichkeiten für links- und rechts-zirkular polarisierte Strahlung aus einem  $2p_{1/2}$ -Niveau ergeben sich die in Tab. A.1 und Tab. A.2 aufgeführten Werte.

Für rechts- und für links-zirkular polarisierte Strahlung ergeben sich für die Spinkanäle unterschiedliche Übergangswahrscheinlichkeiten. Für rechts-zirkular polarisierte Strahlung werden mehr Photoelektronen aus dem  $|m_s\rangle = |\downarrow\rangle$ -Kanal herausgeschlagen, während für links-zirkular polarisierte Röntgenstrahlung mehr Photoelektronen aus dem  $|m_s\rangle = |\uparrow\rangle$ -Kanal angeregt werden [97]. Da kein Spinflip bei den Übergängen der angeregten Photoelektronen erlaubt ist, können nur Übergänge innerhalb des jeweiligen

## 2. Theoretische Grundlagen und technische Details

Spinkanals stattfinden. Liegt eine unmagnetische Materialprobe vor, sind die unbesetzten Zustände beider Spinkanäle identisch, weshalb kein Unterschied in der Absorption von rechts- bzw. links-zirkular polarisierter Röntgenstrahlung auftritt. Dieser Sachverhalt ist in der Abb. 2.2 dargestellt.

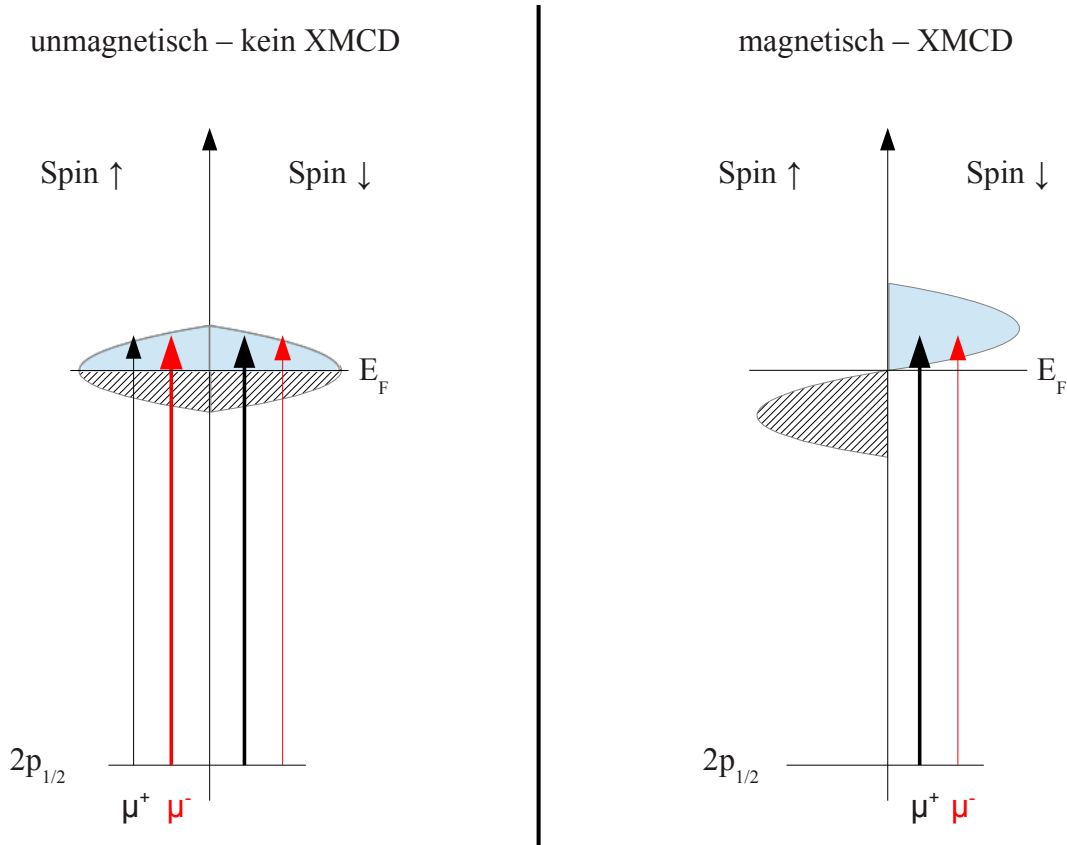


Abbildung 2.2.: Prinzip des XMCD. Die Dicke der Pfeile repräsentieren die Wahrscheinlichkeit mit der ein Übergang aus den Rumpfzuständen in die freien Bandzustände stattfindet. Ein unmagnetisches Material (links) liefert aufgrund fehlender Aufspaltung der unbesetzten Zustände keinen Dichroismus. Für ein magnetisches Material (rechts) führt die Austauschaufspaltung der unbesetzten Zustände für Majoritäts- und Minoritätskanal, in Kombination mit den spinabhängigen Matrixelementen, zum Dichroismus in der Röntgenabsorption.

In einem magnetischen Material entsteht aufgrund der Austauschwechselwirkung für die spinpolarisierte Zustandsdichte ein Majoritäts- und Minoritätskanal. Die unbesetzten Zustände beider Spinkanäle sind jetzt verschieden, was mit den vom Spinkanal abhängigen Matrixelementen zu einer Änderung der Absorption von links- und rechts-zirkular polarisierter Strahlung führt. Aus der Differenz der Absorptionskoeffizienten beider Polarisationsrichtungen kann der zirkulare Dichroismus berechnet werden.

$$\Delta\mu(E) = \mu^+(E) - \mu^-(E) \quad (2.82)$$

#### 2.4.4. Faraday- und Kerr-Rotation in der Röntgenabsorption

In die Kategorie der magnetooptischen Effekte gehören die Änderung der Polarisation und der Intensität einfallender Strahlung bei Transmission (FARADAY-Effekt) und Reflexion (KERR-Effekt) an einer magnetisierten Materialprobe. Für die Beschreibung dieser Effekte kann sowohl der Ansatz über den klassischen Leitfähigkeitstensor als auch über den resonanten atomaren Streufaktor erfolgen [98]. Für den ersten Fall können alle Größen aus dem Leitfähigkeitstensor  $\sigma(\omega)$  über die Relation

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i}{\omega} \sigma(\omega) \quad (2.83)$$

abgeleitet werden. Der Leitfähigkeitstensor ist gegeben über [99]

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{i}{\pi^2 V} \sum_i \int_{E_F} dE \int_V d^3r \int_V d^3r' \frac{\text{Tr}(\langle \Psi_i | j^\alpha(\mathbf{r}) \mathfrak{Jm} G^+(E) j^\beta(\mathbf{r}') | \Psi_i \rangle)}{(E - E_i + i0^+)(\omega + E_i - E + i\Gamma_i)} + \frac{\text{Tr}(\langle \Psi_i | j^\beta(\mathbf{r}') \mathfrak{Jm} G^+(E) j^\alpha(\mathbf{r}) | \Psi_i \rangle)}{(E - E_i + i0^+)(\omega + E - E_i + i\Gamma_i)}. \quad (2.84)$$

Hierbei ist  $\mathbf{j} = c\tilde{\boldsymbol{\alpha}}$  der relativistische Stromdichteoperator und  $V$  ist das Volumen der Einheitszelle [60]. Die Verbreiterung durch die Lebensdauer wird über  $\Gamma_i$  berücksichtigt. Die Gl. (2.83) setzt den dielektrischen Tensor  $\epsilon(\omega)$  mit dem Leitfähigkeitstensor in Beziehung. Aus dem dielektrischen Tensor lässt sich wiederum der komplexe Brechungsindex berechnen [60, 88].

$$n(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)} = 1 - \delta(\omega) + i\beta(\omega) \quad (2.85)$$

Für die sogenannte polare Geometrie, bei welcher die Magnetisierung und der Wellenvektor des einfallenden Lichts parallel sind, gilt

$$n_\pm(\omega) = 1 - \delta_\pm(\omega) + i\beta_\pm(\omega). \quad (2.86)$$

Hierbei stehen die Indizes  $+(-)$  für rechts- bzw. links-zirkular polarisierte Strahlung. Unter Berücksichtigung, dass  $\delta_\pm = \delta_0 \pm \Delta\delta$  und  $\beta_\pm = \beta_0 \pm \Delta\beta$  gilt, erhält man folgenden Ausdruck für den Dichroismus des komplexen Brechungsindex [60]

$$\Delta n(\omega) = -\Delta\delta + i\Delta\beta. \quad (2.87)$$

Die Größen  $\delta_0$  und  $\beta_0$  sind die dispersive und die absorptive Komponente des unmagnetisierten Materials, wohingegen  $\Delta\delta$  und  $\Delta\beta$  intrinsische Größen sind, die den Einfluss der Magnetisierung auf die resonanten Übergänge beschreiben [60]. Für den komplexen FARADAY-Rotationswinkel  $\theta_F = \Theta_F + i\epsilon_F$ , welcher den Rotationswinkel  $\Theta_F$  mit der

Elliptizität  $\epsilon_F$  verknüpft, erhält man über den komplexen Brechungsindex den Ausdruck [60, 88, 98]

$$\theta_F = \frac{\omega d}{2c}(n_+ - n_-). \quad (2.88)$$

Die Gl. (2.88) beschreibt die Änderung der Polarisation der einfallenden Strahlung bei Durchgang durch die Materialprobe mit der Dicke  $d$ . Für die Polarisation wird linear polarisiertes Licht, d.h. eine kohärente Überlagerung links- und rechts-zirkular polarisierter Strahlung vorausgesetzt [60, 98].

Der komplexe KERR-Rotationswinkel  $\theta_K = \Theta_K + i\epsilon_K$  ist gegeben über [88]

$$\theta_K \approx i \frac{\sqrt{n_+} - \sqrt{n_-}}{\sqrt{n_+ n_-} - 1}. \quad (2.89)$$

Die Gl. (2.89) ist auch für größere Rotationswinkel genau und stellt den Bezug zum komplexen Brechungsindex her [88]. Wie für den komplexen FARADAY-Rotationswinkel erhält man aus dem Realteil des komplexen KERR-Rotationwinkels die Rotation des Polarisationsvektors der einfallenden Strahlung, während der Imaginärteil die resultierende Elliptizität wiedergibt [98].

## 2.5. Technische Details

In diesem Kapitel soll kurz auf die Programme eingegangen werden, die bei der Berechnung der freitragenden Schichten und der multiferroischen Systeme zur Anwendung kamen. Zur Bestimmung der selbstkonsistenten Potentiale wurde das Programm HUTSEPOT verwendet, da man dieses bereits erfolgreich bei der Berechnung verschiedener multiferroischer Systeme eingesetzt hat [18, 100]. Die Berechnung der Potentiale erfolgte hierbei mit einem skalar-relativistisch spinpolarisierten Ansatz der KOHN-SHAM-Gleichungen. Zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften wie bspw. der Zustandsdichte und der magnetische Momente, sowie zur Berechnung der spektroskopischen Eigenschaften, wurde das Programm SPRKKR eingesetzt [24]. Für die Kombination beider Programme wurde eine Routine zur Potentialtransformation ausgearbeitet und die Einleseroutine des SPRKKR Programms erweitert. Die Routine zur Potentialtransformation kann für beliebige Kristallsysteme mit paramagnetischen und spinpolarisierten Potentials verwendet werden. Des weiteren ist die Transformation von CPA-Potentials möglich. In der Abb. 2.3 sind die Programmkomponenten schematisch dargestellt.

Um die XANES-Spektren bzw. den XMCD, der aus den transformierten HUTSEPOT-Potentials berechnet wurde, zu bewerten, wurde ein Vergleich mit einer Berechnung von XANES-Spektren und XMCD an Potentials aus dem spinpolarisierten skalar-relativistischen selbstkonsistenten Zyklus des Programms SPRKKR durchgeführt. Die Berechnung des Absorptionskoeffizienten aus den transformierten Potentials ist hierbei als störungstheoretischer Ansatz zu bewerten, bei dem die Spin-Bahn-Kopplung erst bei Bestimmung der Röntgenabsorption berücksichtigt wird. In der Abb. 2.4 sind die über die zirkulare Polarisation gemittelten XANES-Spektren und der XMCD für Rechnungen

## 2. Theoretische Grundlagen und technische Details

aus transformierten Potentialen und an SPRKKR Potentialen dargestellt.

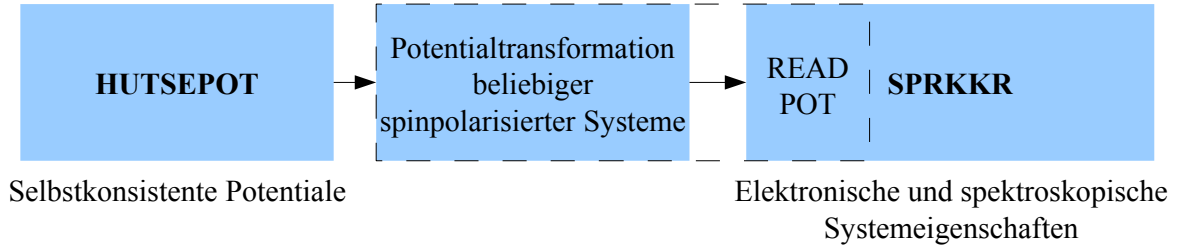


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung der einzelnen Programmkomponenten, sowie deren Kombination zur spektroskopischen Charakterisierung von freitragenden Schichten und multiferroischen Systemen. Der gestrichelte Bereich gibt an, wo eine neue Implementation bzw. eine Erweiterung der vorhandenen Programme durchgeföhrt wurde.

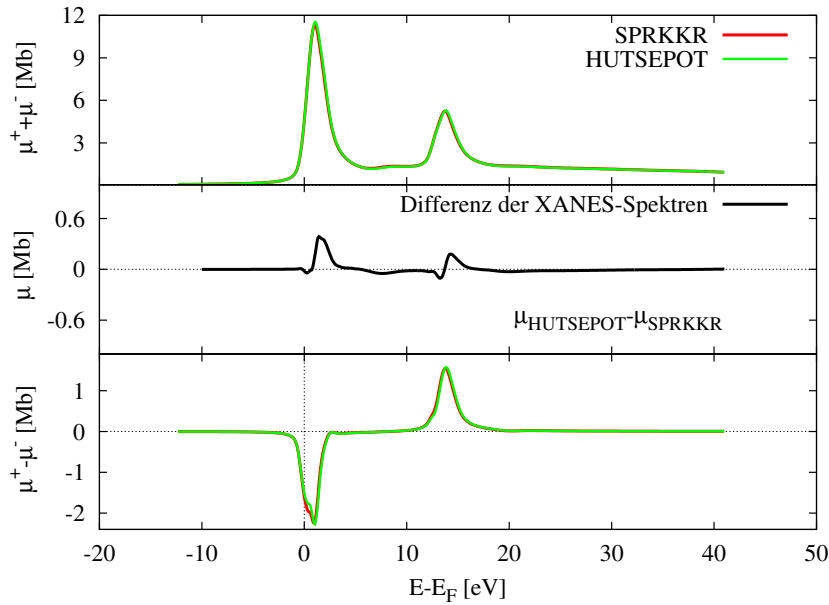


Abbildung 2.4.: Vergleich von polarisationsgemittelten XANES-Spektren und des XMCD für Rechnungen an spinpolarisierten Potentialen aus SPRKKR und HUTSEPOT. In der mittleren Abbildung wurde die Differenz der XANES-Spektren aus der obersten Abbildung dargestellt.

Für das Austausch-Korrelationsfunktional wurde die Parametrisierung nach VOSKO-WILK-NUSAIR verwendet [53]. Die Berechnung der Strukturkonstanten erfolgte nach

der EWALD-Methode [101]. Für die Verbreiterung der XANES-Spektren aufgrund der Elektron-Loch-Wechselwirkung wurden 0.37 eV für die  $L_2$ -Kante und 0.2 eV für die  $L_3$ -Kante gewählt [59]. Die gerätetechnische Verbreiterung wurde mit 0.1 eV berücksichtigt. Auf die physikalischen Ursachen und die Methode der Verbreiterung der berechneten Spektren wird in Kap. 2.5.3 eingegangen.

### 2.5.1. Bestimmung der Strukturkonstanten

Bei beiden Varianten zur Bestimmung des Streupfadoperators (Gl. (2.61) und Gl. (2.62)) gehen die Einzelstrematrizen  $\underline{t}$  und die Matrix der Strukturkonstanten  $\underline{W}$  ein. Während die Einzelstrematrizen die Potentiale charakterisieren, wird die Matrix der Strukturkonstanten von der Geometrie des Kristallgitters festgelegt [78]. Für die Berechnung der Strukturkonstanten wurden in Abhängigkeit vom vorliegenden System verschiedene Methoden entwickelt. Bei komplexen Systemen mit einer hohen Anzahl von nicht äquivalenten Atompositionen eignet sich die Methode der abgeschirmten Strukturkonstanten [102]. Dies folgt aus dem Skalierungsverhalten des numerischen Aufwandes mit der Anzahl der Atome in der Einheitszelle. Bei standardisierten KKR-Verfahren erfolgt die Berechnung der Strukturkonstanten bspw. mit der EWALD-Methode [101]. Hier skaliert der numerische Aufwand mit der dritten Potenz der Atomanzahl in der Einheitszelle. Mit der Methode der abgeschirmten Strukturkonstanten erzielt man ein lineares Skalierungsverhalten [48]. Der Unterschied liegt im Abklingverhalten der Strukturkonstanten im Ortsraum. Bei der Berechnung der abgeschirmten Strukturkonstanten werden repulsive Potentiale verwendet, sodass man im Ortsraum ein exponentielles Abklingverhalten erzielt [102]. Der Aufwand zur Berechnung der Strukturkonstanten wird so verringert, da die zu invertierende KKR-Matrix weniger Elemente enthält. Für die Berechnung der selbstkonsistenten Potentiale der freitragenden Schichten und der multiferoischen Systeme wurde die Methode der abgeschirmten Strukturkonstanten verwendet. Die EWALD-Methode wurde zur Berechnung der elektronischen und spektroskopischen Systemeigenschaften angewandt, da eine stabilere Konvergenz der Strukturkonstanten für Energien oberhalb der FERMI-Energie erzielt wurde. Die Berechnung der Strukturkonstanten mit der EWALD-Methode bzw. deren Konvergenz hat direkten Einfluss auf das energetische Verhalten der unbesetzten Leitungsbandzustände bis ca. 50 eV oberhalb der FERMI-Energie und ist vom EWALD-Parameter sowie von den Konvergenzradien im realen und reziproken Raum abhängig.

### 2.5.2. Lagenaufgelöste Röntgenabsorption

In einer Einheitszelle bzw. Superzelle können mehrere Absorber des gleichen Elements vorliegen. In diesem Fall wird davon ausgegangen, dass sich die Absorptionsspektren der einzelnen Absorber ungestört überlagern. Ist die chemische Umgebung der einzelnen Absorber verschieden, können sich die Energien der Valenz- und Rumpfstände ändern. Um die korrekte Überlagerung der Einzelspektren und die hieraus folgenden Feinstrukturen im XANES und XMCD zu erhalten, ist die Berücksichtigung der energetischen



## 2. Theoretische Grundlagen und technische Details

Position der Rumpfstände bei der Berechnung des Gesamtspektrums notwendig. Somit ergibt sich für das Gesamtspektrum der Ansatz

$$\mu^q(\omega) = \sum_{v=1}^{\tilde{n}} \mu_v^q(\omega). \quad (2.90)$$

Hierbei bezeichnet  $\tilde{n}$  die Anzahl der Absorber des gleichen Elements in der Einheitszelle bzw. Superzelle. Daraus folgt die ungestörte Überlagerung des XMCD der einzelnen Absorber.

$$\Delta\mu(\omega) = \mu^+(\omega) - \mu^-(\omega) \quad (2.91)$$

$$= \sum_{v=1}^{\tilde{n}} \mu_v^+(\omega) - \sum_{v=1}^{\tilde{n}} \mu_v^-(\omega) \quad (2.92)$$

$$= \sum_{v=1}^{\tilde{n}} \Delta\mu_v(\omega) \quad (2.93)$$

Dies ermöglicht eine lagen aufgelöste Interpretation des XANES und des XMCD, wodurch die zum Gesamtspektrum beitragenden Grenzflächen- und Volumeneffekte separiert werden können. Die Unterteilung in Volumen- und Oberflächenbeiträge ist hierbei abhängig von der Dämpfung des Photoelektrons und dem vorliegenden experimentellen Aufbau. Die Dämpfung des Photoelektrons ist abhängig von der Distanz zur Oberfläche und dem vorliegenden Material, d.h. der Kristallstruktur und der atomaren Besetzung des Gitters. Sie ist durch den verwendeten Formalismus bei der Berechnung des Absorptionskoeffizienten implizit enthalten. Die Wichtung der einzelnen Lagen hängt hingegen von der Oberflächensensitivität des Experiments ab, die durch die Geometrie der Versuchsanordnung vorgegeben wird. Hier ist der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung  $\theta$  die ausschlaggebende Größe. Somit kann man nachfolgend als ad hoc Ansatz für den Absorptionskoeffizienten schreiben

$$\mu^q(\omega) = \sum_{v=1}^{\tilde{n}} \alpha_v(\theta) \mu_v^q(\omega). \quad (2.94)$$

In der vorliegenden Arbeit wurde von  $\alpha_v = 1$  ausgegangen. Es ist zu hinterfragen, inwieweit von einer ungestörten Überlagerung der Absorptionsspektren der einzelnen Absorber ausgegangen werden kann. In der Einteilchennäherung der Röntgenabsorption wird der Absorptionskoeffizient über einen Vielfachstreuformalismus an Potentialen berechnet, die über die selbstkonsistente Lösung der KOHN-SHAM-Gleichungen, d.h. einem Quasiteilchenbild, im Grundzustand des quantenmechanischen Systems bestimmt werden. Dies ist eine vereinfachte Darstellung des Absorptionsvorganges, welche die Interaktion von angeregtem Absorber und der chemischen Umgebung vernachlässigt. Ausgehend von der Entstehung von Photoelektron und Rumpffloch sowie deren Wechselwirkung wird sich der Verlauf des Potentials des betrachteten Absorbers ändern. Dies wiederum be-

einflusst die Potentiale der anderen Atome des Systems, wodurch die Feinstrukturen des resultierenden Gesamtspektrums festgelegt werden. Im Vergleich mit dem experimentellen Spektrum ergibt sich, wann die separate Berechnung der Absorptionsspektren für den jeweiligen Absorber gerechtfertigt ist.

### 2.5.3. Verbreiterung der Absorptionsspektren

Im Experiment treten zwei Einflüsse auf, die zu einer Verbreiterung der XANES-Spektren führen. Zum Einen der gerätetechnische Einfluss und zum Anderen die Lebensdauer des Elektronen-Loch-Paares. Der Einfluss der Messvorrichtung auf das unverbreiterte Spektrum wird durch eine Faltung mit einer GAUSS-Funktion simuliert, während der Einfluss der Lebensdauer mit einer LORENTZ-Verbreiterung berücksichtigt wird. Die LORENTZ-Verbreiterung ergibt sich gemäß [103]

$$\mu_b(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{E_F} dE \frac{\mu(E) \Gamma(E)}{(\omega - E)^2 + 0.25 \Gamma^2(E)}. \quad (2.95)$$

Der Absorptionkoeffizient  $\mu_b(\omega)$  ist das verbreiterte Spektrum. In der LORENTZ-Verbreiterung ist die Funktion  $\Gamma(E)$  gegeben über

$$\Gamma(E) = \Gamma_c + \Gamma_x(E), \quad (2.96)$$

kann also in einen energieunabhängigen und einen energieabhängigen Anteil zerlegt werden. Der energieabhängige Anteil ist mit der universellen Kurve für die mittlere freie Weglänge des angeregten Elektrons  $\lambda(E)$  verknüpft und gibt die Breite des Energiebandes des angeregten Zustandes wieder [103].

$$\Gamma_x(E) = (8 E)^{\frac{1}{2}} \lambda^{-1}(E) \quad (2.97)$$

Die mittlere freie Weglänge ist elementspezifisch und hängt von der Anzahl der Valenzelektronen ab. Der energieunabhängige Anteil beschreibt die spektrale Verbreiterung durch die Entstehung eines Rumpflochs.

# 3. Röntgenabsorption an BaTiO<sub>3</sub>

## 3.1. Einleitung

Das Perowskit BaTiO<sub>3</sub> (BTO) gilt als ein viel versprechender Kandidat für die Realisierung magnetoelektrischer Komposite [104] und stellt eine der beiden Hauptkomponenten der in dieser Arbeit behandelten multiferroischen Systeme dar. In den vergangenen Jahrzehnten wurden intensive Untersuchungen zu den elektronischen, strukturellen und dynamischen Eigenschaften des BTO in Experiment und Theorie durchgeführt (siehe u.a. [105–110]). Auch im Bereich der Röntgenabsorption wurden umfangreiche Arbeiten durchgeführt, um über das Absorptionsverhalten Bindungsverhältnisse und strukturelle Eigenschaften im Einkristall zu ermitteln (siehe u.a. [111–115]). Im Bereich der kantennahen Absorption wurden aufgrund der physikalischen Eigenschaften dieser Methode vor allem Untersuchungen der lokalen Eigenschaften der jeweiligen Absorber durchgeführt [87, 116]. Hierbei wurde ein enormer Fortschritt in der Berechnung und Interpretation von Röntgenabsorptionsspektren erzielt.

Im Folgenden soll auf die Berechnung der XANES-Spektren von Absorptionskanten eingegangen werden, die für die Interpretation der strukturellen und elektronischen Eigenschaften geeignet sind. Der Schwerpunkt liegt somit auf der Sauerstoff *K*-Kante, der Titan *L*<sub>2,3</sub>- und der Barium *M*<sub>4,5</sub>-Kante. Neben der Bestimmung der Auswirkung von relativistischer und spinpolarisiert skalar-relativistischer Berechnung der selbstkonsistenten Potentiale auf die Feinstrukturen der berechneten Spektren und der Elektronenstruktur liegt der Schwerpunkt auf der Auswirkung struktureller Änderungen der BTO-Einheitszelle, wie sie bei der Phasenumwandlung von der kubischen zur tetragonalen Kristallstruktur auftreten. Es werden Vergleiche mit energetisch hochaufgelösten Messungen durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der gewählten Absorptionskanten mit dem verwendeten Formalismus zu ermitteln [B23].

## 3.2. Kristallstruktur des Einkristalls

Der BTO-Kristall durchläuft in Abhängigkeit von der Temperatur mehrere kristallographische Phasen. Mit zunehmender Temperatur ergibt sich ein Phasenübergang bei 393 K. Hierbei geht das BTO von der tetragonalen in die kubische Phase über. Die kubische Phase des BTO gehört nach HERMANN-MAUGUIN zur Raumgruppe Pm $\bar{3}$ m und besitzt Inversionssymmetrie. In dieser Phase ist das BTO paraelektrisch, zeigt also keine remanente elektrische Polarisation. In der tetragonalen Phase wird die Inversionssymmetrie gebrochen. Durch eine Verschiebung der Titan- und Sauerstoffatome gegeneinander wird

### 3. Röntgenabsorption an $BaTiO_3$

jeder Einheitszelle ein permanenter elektrischer Dipol aufgeprägt. Durch die Reduzierung der Symmetrie gehört das BTO jetzt zur Raumgruppe  $P4mm$  [106, 108]. In der Abb. 3.1 ist die Einheitszelle des BTO dargestellt.

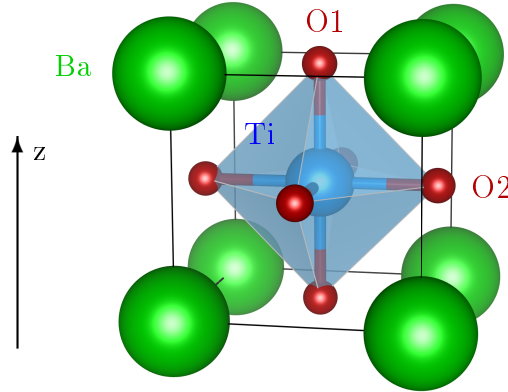


Abbildung 3.1.: Einheitszelle des BTO-Einkristalls in der kubischen Struktur.

In der kubischen Kristallstruktur ist die chemische Umgebung der Sauerstoffatome O1 und O2 identisch. Durch deren Verschiebung beim Übergang von der kubischen zur tetragonalen Kristallstruktur, ändert sich die chemische Umgebung der Atome. Zusätzlich kommt es zu einer Verschiebung des Titanatoms in Richtung des Sauerstoffs (siehe Tab. 3.1). In der tetragonalen Einheitszelle ist die lokale Elektronenstruktur daher für O1 und O2 verschieden. Ebenso ändert sich beim Phasenübergang die lokale Elektronenstruktur für Titan und Barium. In der Tabelle 3.1 sind die Details zu den Gitterkonstanten und den atomaren Positionen dargestellt.

	kubisch [105] (x, y, z) [a]	tetragonal [108] $\Delta z$ [c]
Ba	(0.0, 0.0, 0.0)	0.0
Ti	(0.5, 0.5, 0.5)	0.0224
O1	(0.5, 0.0, 0.5)	-0.0105
O2	(0.5, 0.5, 0.0)	-0.0244
a [ $\text{\AA}$ ]	4.01	3.991
c [ $\text{\AA}$ ]	4.01	4.0352
c/a	1.0	1.01

Tabelle 3.1.: Gitterkonstanten und Atompositionen für kubisches und tetragonales BTO.

### 3.3. Berechnung der Elektronenstruktur

Zur Charakterisierung der Elektronenstruktur wurde u.a. die Zustandsdichte berechnet. Es ist bekannt, dass in der KKR für bestimmte Systeme die Berechnung der Lage der FERMI-Energie problematisch sein kann. Infolgedessen wurde bei den vorliegenden Rechnungen die LLOYD-Formel verwendet, welche eine Korrektur der FERMI-Energie ermöglicht [117]. Für das Austausch- und Korrelationsfunktional wurde die Parametrisierung nach VOSKO, WILK und NUSAIR verwendet [53]. Die BRILLOUIN-Zonen-Integration wurde mit der SPECIAL-POINTS-Methode [118] mit 600  $k$ -Punkten im irreduziblen Teil der BRILLOUIN-Zone durchgeführt. Die Drehimpulsentwicklung erfolgt bis zu  $l_{max} = 3$ . Für die Berechnung der Strukturkonstanten wurde die EWALD-Methode verwendet [101]. Die Parameter, die hierbei eingehen, sind die Konvergenzradien im realen ( $2.0a$ ) und reziproken Raum ( $4.0/a$ ) sowie der EWALD-Parameter ( $0.8a$ ). Sowohl der selbstkonsistente Zyklus zur Bestimmung der Potentiale als auch die Berechnungen der Zustandsdichte und der Elektronenstruktur wurden mit dem SPRKKR-Programm durchgeführt [24].

Die korrekte energetische Breite der Bandlücke kann für bestimmte Materialien mittels LDA nicht reproduziert werden [44, 119]. Trotzdem wurde gezeigt, dass sich die LDA zur systematischen Untersuchung struktureller und dynamischer Eigenschaften von Perowskiten wie BTO eignen [110]. Für kubisches und tetragonales BTO ergaben sich Werte von 1.8 eV bzw. 2.1 eV. Diese Werte stimmen mit den Ergebnissen anderer *ab initio* Methoden überein, sind jedoch kleiner als die experimentell bestimmten Werte. Im Experiment ergeben sich ca. 3.2 eV für die kubische Struktur und 3.3 eV für die tetragonale Struktur des BTO [B23, 109]. Auf die Berechnung der XANES-Spektren hat die Größe der Bandlücke keinen Einfluss solange die Position der FERMI-Energie korrekt in der Bandlücke liegt. Per Definition sollte dies im Rahmen der DFT die Valenzbandoberkante, also die Energie des obersten besetzten Zustandes sein. Dies resultiert aus dem Fakt, dass bei der DFT der Einfluss der Temperatur auf den elektronischen Systemzustand vernachlässigt wird. Unter Voraussetzung, dass in der Bandlücke keine besetzten Zustände vorliegen, stellt eine Verschiebung der FERMI-Energie innerhalb dieser kein Problem dar, da die Ladungsneutralität des Systems nicht gestört wird. In der Abb. 3.2 sind die Zustandsdichten für kubisches BTO einer spinpolarisiert skalar-relativistischen und einer voll relativistischen Rechnung dargestellt.

Neben der über die Elemente in der Einheitszelle summierten Zustandsdichte wurde die lokale Zustandsdichte für jedes Element, aufgelöst nach der Drehimpulsquantenzahl, bestimmt. Das energetisch tiefste  $s$ -Band (O  $2s$ ) liegt bei ca. -16 eV, was in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ist [120]. Im Vergleich der spinpolarisiert skalar-relativistischen mit der voll relativistischen Rechnung erhält man einen deutlichen Unterschied für die  $5p$ -Zustände des Bariums. Zum Einen ändert sich deren energetische Position, die für die voll relativistische Rechnung mit -12 eV tiefer liegen als für die nicht relativistische Rechnung (-10 eV), und zum Anderen ergibt sich für die voll relativistische Rechnung eine Aufspaltung der  $5p$ -Zustände. Dies ist auf die Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen, die im Fall der relativistischen Rechnung implizit enthalten ist. Dieser Effekt ist somit rein relativistischer Natur und setzt die Lösung der KOHN-SHAM-DIRAC-Gleichung voraus. Die Aufspaltung der  $p$ -Zustände ist für kubisches und

### 3. Röntgenabsorption an $\text{BaTiO}_3$

tetragonales BTO gleich, wird also nicht durch die Änderung der chemischen Umgebung am Barium beim Phasenübergang beeinflusst.

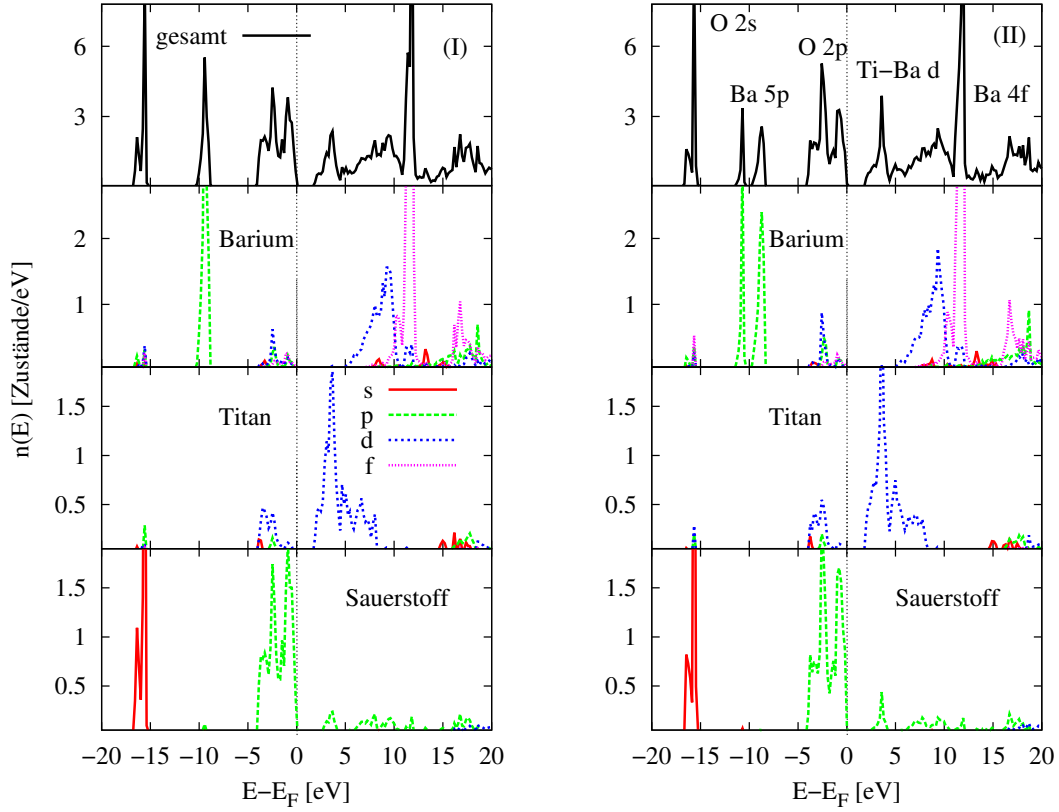


Abbildung 3.2.: Zustandsdichte des BTO in der kubischen Phase für eine spinpolarisierte skalar-relativistische (I) und eine voll relativistische Rechnung (II). Im obersten Graphen ist die über die Atome in der Einheitszelle summierte Zustandsdichte dargestellt. Die anderen Graphen zeigen die drehimpuls aufgelöste Zustandsdichte für jedes Atom in der Einheitszelle des BTO. Für die Zustandsdichte von Sauerstoff wurde über beide Atome in der Einheitszelle summiert.

Zur weiterführenden Charakterisierung der Elektronenstruktur wurde die BLOCH-Spektralfunktion in der BRILLOUIN-Zone, ausgehend vom  $\Gamma$ -Punkt für die beiden Richtungen  $Z \rightarrow \Gamma$  und  $\Gamma \rightarrow X$  bestimmt. Die BLOCH-Spektralfunktion kann als von der Wellenzahl abhängige Zustandsdichte interpretiert werden, die für ausgewählte Pfade in der BRILLOUIN-Zone bestimmt wird [121]. Für ein geordnetes System erhält man die gleiche Information wie bei der Dispersionsrelation. In der Abb. 3.3 ist die BLOCH-Spektralfunktion für BTO in der kubischen und der tetragonalen Phase dargestellt.

In den Bändern unmittelbar unterhalb der FERMI-Energie, die Anteile von  $p$ -Zuständen des Sauerstoffs, von  $d$ -Zuständen des Titans und von  $p$ -,  $d$ - und  $f$ -Zuständen des Bari-

### 3. Röntgenabsorption an $\text{BaTiO}_3$

ums aufweisen, sind deutliche Änderungen am  $X$ -Punkt in der BRILLOUIN-Zone beim Übergang von der kubischen zur tetragonalen Phase des BTO zu erkennen. Für die Röntgenabsorption sind Änderungen in den unbesetzten Zuständen oberhalb der FERMI-Energie von unmittelbarer Bedeutung. Einen deutlichen Einfluss der Verzerrung der BTO-Einheitszelle weisen die Bänder auf, die aus den  $p$ -Zuständen des Sauerstoffs und aus den  $d$ -Zuständen des Titans gebildet werden (bis 5 eV oberhalb der FERMI-Energie). Hierbei ist auch eine Aufhebung der Entartung der Bänder unmittelbar oberhalb der FERMI-Energie für das tetragonale BTO zu erkennen.

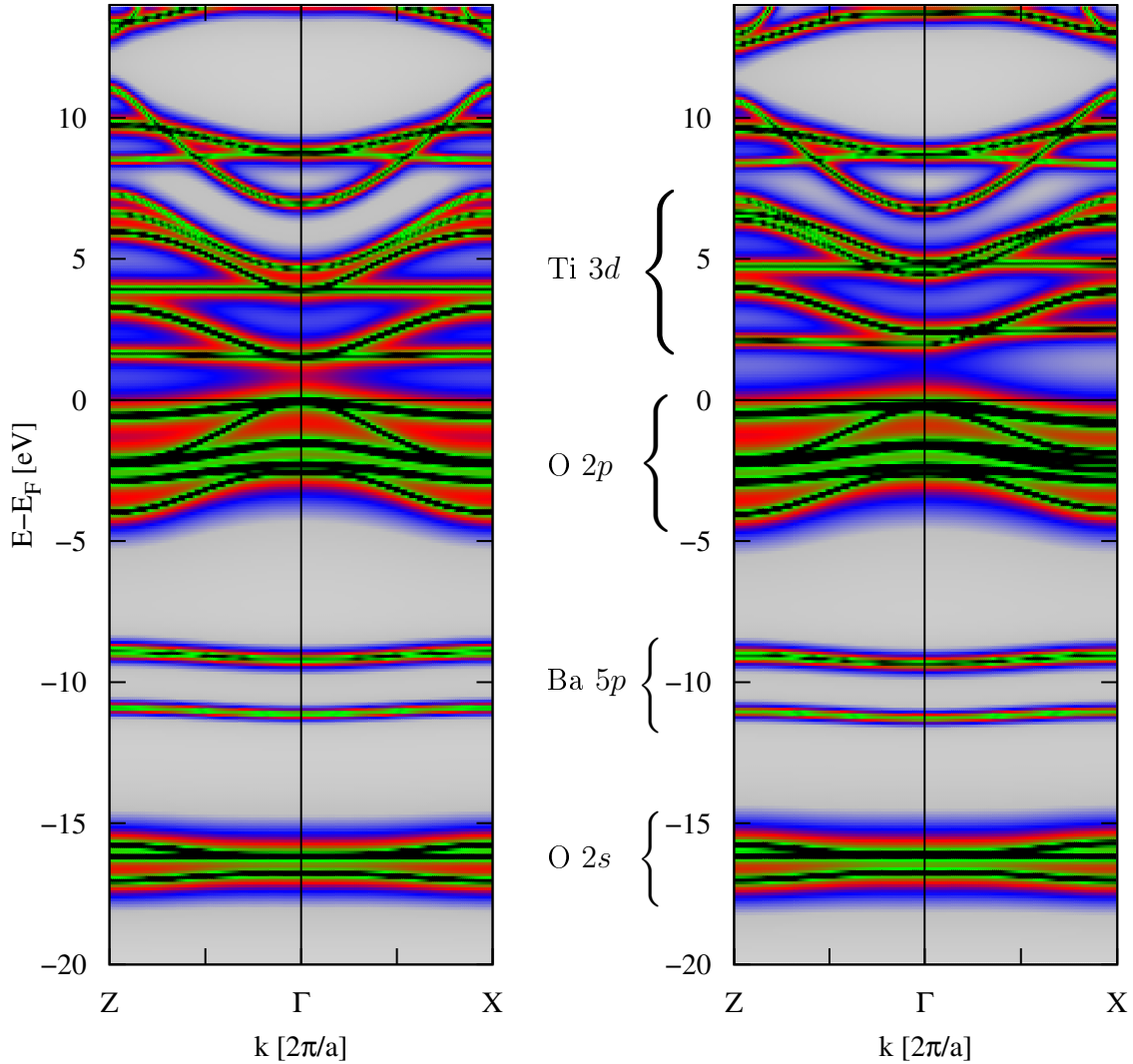


Abbildung 3.3.: BLOCH-Spektralfunktionen einer voll relativistischen Rechnung für kubisches BTO (links) und tetragonales BTO (rechts). Der Farbverlauf kennzeichnet die Verbreiterung der berechneten Bänder die sich durch den Imaginärteil der Energie ergibt.

### 3. Röntgenabsorption an BaTiO<sub>3</sub>

Im Energiebereich um -10 eV tritt die energetische Aufspaltung der  $p$ -Zustände des Bariums auf. Die Bandaufspaltung verläuft gleichmäßig über die betrachteten Pfade in der BRILLOUIN-Zone. Die Energiedifferenz ändert sich nicht bei einem Phasenübergang des BTO, nur die Energiepositionen der Zustände verschieben sich für das tetragonale BTO um ca. 1 eV zu tiefer liegenden Energien. Die Aufspaltung der  $p$ -Zustände ist auf ein Maximum des Spin-Bahn-Kopplungsparameters zurückzuführen (siehe Abb. 3.4). Der Spin-Bahn-Kopplungsparameter ist hierbei definiert über [122]

$$\xi_{\kappa}(E) = \frac{1}{2c^2} \int_{R_{WS}} dr r^2 \frac{g_{\kappa}^2(r, E)}{M^2(r, E)} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr}, \quad (3.1)$$

mit

$$M(r, E) = 1 + \frac{E - V(r)}{2c^2}. \quad (3.2)$$

Die Integration erfolgt über die in der ASA-Näherung sphärische WIGNER-SEITZ-Zelle bis zum WIGNER-SEITZ-Radius  $R_{WS}$ . Die Wellenfunktion  $g_{\kappa}(r, E)$  ist der Radialanteil der grossen Komponente in der voll relativistischen Formulierung des Vielfachstreuformalismus.

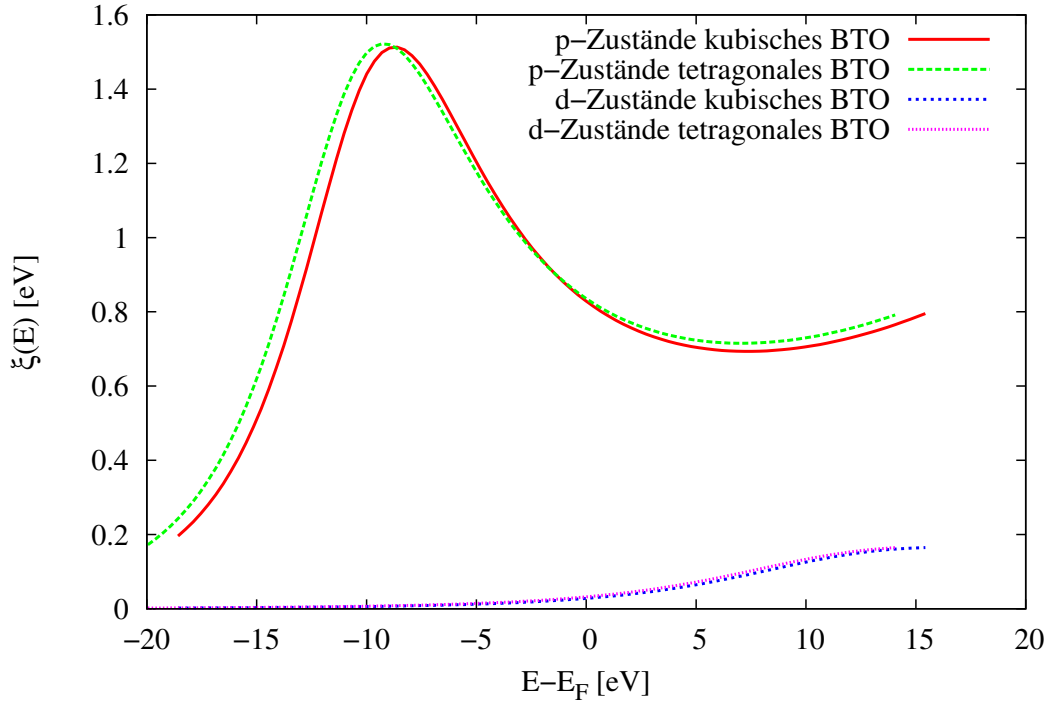


Abbildung 3.4.: Spin-Bahn-Kopplungsparameter der  $p$ - und der  $d$ -Zustände des Bariums für kubisches und tetragonales BTO.

Im Energiebereich um -10 eV besitzt der Spin-Bahn-Kopplungsparameter für die  $p$ -



### 3. Röntgenabsorption an $\text{BaTiO}_3$

Zustände ein Maximum, was zur Aufspaltung dieser Zustände führt. Im Vergleich hierzu nimmt der Spin-Bahn-Kopplungsparameter für die  $d$ -Zustände erst bei  $-5$  eV von null verschiedene Werte an, da in diesem Energiebereich eine Lokalisation der  $d$ -Zustände stattfindet. Der Maximalwert des Spin-Bahn-Kopplungsparameters der  $d$ -Zustände ist jedoch um eine Größenordnung geringer als der Maximalwert der  $p$ -Zustände. Weiterhin ergibt sich auch für den Spin-Bahn-Kopplungsparameter der  $p$ -Zustände eine Energieverschiebung zu tieferen Energien beim Übergang vom kubischen zum tetragonalen BTO. Eine Auswirkung der energetischen Aufspaltung der  $p$ -Zustände im Valenzband (VB) auf die Zustände im Leitungsband (LB) könnte die Feinstrukturen der Röntgenabsorptionsspektren ändern. Wie später gezeigt wird, treten geringe Unterschiede in der Feinstruktur zwischen nicht relativistischer und voll relativistischer Berechnung der XANES-Spektren auf.

Die  $5p$ -Zustände des Bariums hybridisieren mit den  $s$ - und  $p$ -Zuständen des Sauerstoffs und des Titans. Die Oberkante des VB wird durch die  $2p$ -Zustände des Sauerstoffs dominiert, die eine starke Hybridisierung mit den Titan  $3d$ -Zuständen aufweisen. Die Bandlücke wird durch den energetischen Abstand der Sauerstoff  $2p$ -Zustände des VB und den Titan  $3d$ -Zuständen des LB festgelegt. In der kubischen Phase wird der Leitungsbandboden durch die dreifach entarteten  $t_{2g}$ -Zustände des Titans gebildet, die niedriger in der Energie als die zweifach entarteten  $e_g$ -Zustände sind. In den höheren Energiebereichen (ab  $5$  eV) wird die Zustandsdichte des LB vorwiegend aus  $5d$ - und  $5f$ -Zuständen des Bariums bestimmt, welche teilweise mit den  $e_g$ -Zuständen der  $3d$ -Zustände des Titans überlappen. Der Hauptunterschied zwischen der spinpolarisiert skalar-relativistischen und der voll relativistischen Rechnung ist die energetische Position der Rumpfstände sowie das  $5p$ -Band des Bariums. Die energetische Verschiebung der Rumpfstände resultiert in einer energetischen Verschiebung der XANES-Spektren um ca.  $2$  eV.

In der Abb. 3.5 ist die Zustandsdichte für BTO in der tetragonalen Phase dargestellt. Ebenso wie in der kubischen Phase wurde eine spinpolarisiert skalar relativistische und eine voll relativistische Rechnung durchgeführt.

Wie bereits mit der BLOCH-Spektralfunktion dargestellt, tritt auch in der tetragonalen Phase des BTO die Aufspaltung der Barium  $5p$ -Zustände für die relativistische Berechnung der Zustandsdichte auf. Beim Übergang in die tetragonale Phase führt die Verschiebung des Titans und des in Richtung der kristallographischen  $z$ -Achse darüber liegenden Sauerstoffatoms zu einer Verringerung des Abstandes beider Atome (siehe Tab. 3.1). Hierdurch ändert sich die Hybridisierung zwischen den  $3d$ -Zuständen des Titans und den  $2p$ -Zuständen des Sauerstoffs, da der Überlapp der Wellenfunktionen vergrößert wird. Die  $3d$ -Zustände des Titans oberhalb der FERMI-Energie sind für das tetragonale BTO hierdurch weniger lokalisiert, während die  $p$ -Zustände des Sauerstoffs zu tieferen Energien hin verschoben werden. Durch die Energieverschiebung vergrößert sich die Bandlücke beim Übergang vom kubischen zum tetragonalen BTO. Im Vergleich der BLOCH-Spektralfunktionen in Abb. 3.3 wird die Aufweitung der Bandlücke beim Übergang von der kubischen zur tetragonalen Struktur des BTO deutlich.

### 3. Röntgenabsorption an BaTiO<sub>3</sub>

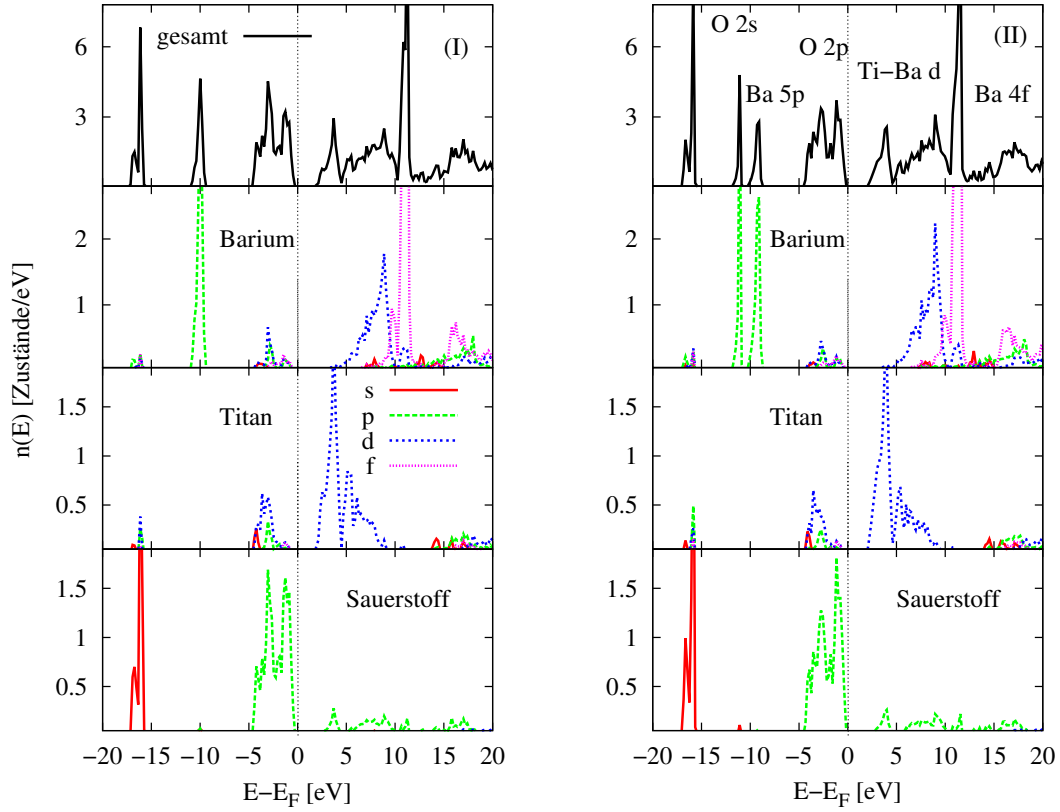


Abbildung 3.5.: Zustandsdichte für BTO in der tetragonalen Phase für eine spinpolarisiert skalar-relativistische (I) und eine voll relativistische Rechnung (II). Im obersten Graphen ist die über die Atome in der Einheitszelle summierte Zustandsdichte dargestellt. Die anderen Graphen zeigen die drehimpuls aufgelöste Zustandsdichte für jedes Atom in der Einheitszelle des BTO. Für die Zustandsdichte von Sauerstoff wurde über beide Atome in der Einheitszelle summiert.

Ein weiterer Grund für die Verbreiterung der  $d$ -Zustände des Titans unmittelbar oberhalb der FERMI-Energie ist die Änderung des Kristallfeldes beim Übergang zum tetragonalen BTO. Dies hat Einfluss auf die  $3d$ -Zustände des Titans, die in der Abb. 3.6 dargestellt sind.

Die  $d$ -Zustände sind im oktaedrischen Kristallfeld eines kubischen Perowskiten in die Komponenten  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) und  $e_g$  ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) aufgespalten. Gemäß dem JAHN-TELLER-Effekt ergibt sich durch die Verschiebung der Atome beim Übergang in die tetragonale Phase eine Aufhebung der Entartung der  $t_{2g}$ - bzw.  $e_g$ -Zustände. Die Aufhebung der Entartung beim Phasenübergang des BTO kann bei ausreichender energetischer Auflösung im Experiment (ca. 0.5 eV) als Änderungen der Feinstrukturen im XANES-Spektrum an der  $L_{2,3}$ -Kante des Titans beobachtet werden. Durch die Hybridisierung

### 3. Röntgenabsorption an $\text{BaTiO}_3$

der  $2p$ -Zustände des Sauerstoffs mit den  $3d$ -Zuständen des Titans könnte dieser Effekt auch in der Feinstruktur des XANES-Spektrums der Sauerstoff  $K$ -Kante nachgewiesen werden.

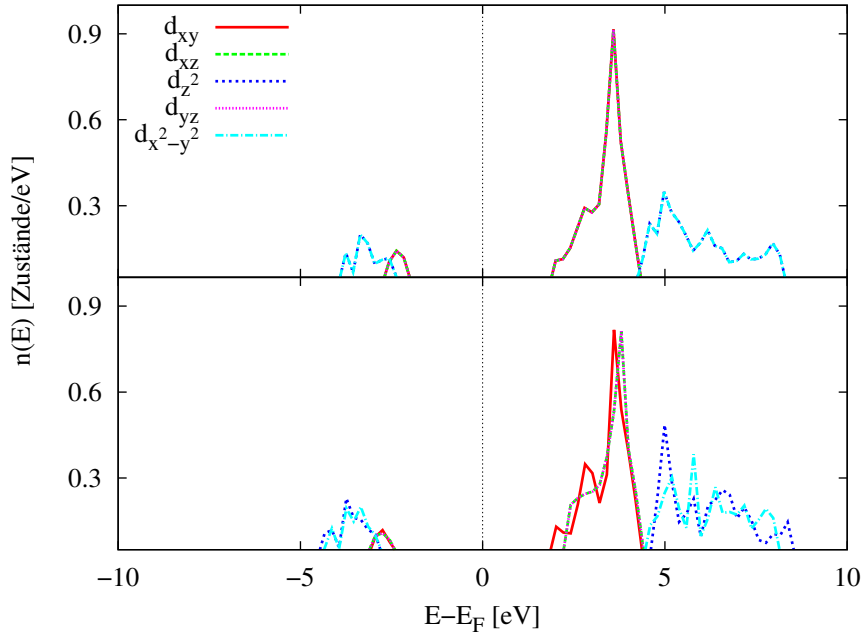


Abbildung 3.6.: Orbitalaufgelöste Zustandsdichte der Titan  $d$ -Zustände für kubisches und tetragonales BTO.

### 3.4. O $K$ -, Ba $M_{4,5}$ - und Ti $L_{2,3}$ -Kanten

Die XANES-Spektren wurden für linear polarisiertes Licht berechnet, wobei der Polarisationsvektor parallel zur kristallographischen  $z$ -Achse der Einheitszelle ausgerichtet war (siehe Abb. 3.1). Beim Übergang zum tetragonalen BTO ist dies gleichzeitig die Verzerrungsrichtung der Einheitszelle. Zur Bestimmung der Auswirkung einer voll relativistischen Berechnung der selbstkonsistenten Potentiale auf die gewählten Absorptionskanten wurden zum Einen die jeweiligen Kanten an Potentialen aus der Lösung der spinpolarisiert skalar-relativistischen KOHN-SHAM-Gleichungen, und zum Anderen aus der Lösung der voll relativistischen DIRAC-KOHN-SHAM-Gleichung berechnet. In der Abb. 3.7 sind die theoretisch ermittelten Spektren für tetragonales BTO sowie das experimentelle Spektrum der Sauerstoff  $K$ -Kante dargestellt [B23].

Für die Verbreiterung der berechneten Spektren der Sauerstoff  $K$ -Kante aufgrund der Lebensdauer des Rumpfloches wurde  $0.1$  eV gewählt. Die energetische Auflösung der experimentellen Spektren liegt im Bereich von  $0.15$ - $0.2$  eV [B23].

### 3. Röntgenabsorption an $\text{BaTiO}_3$

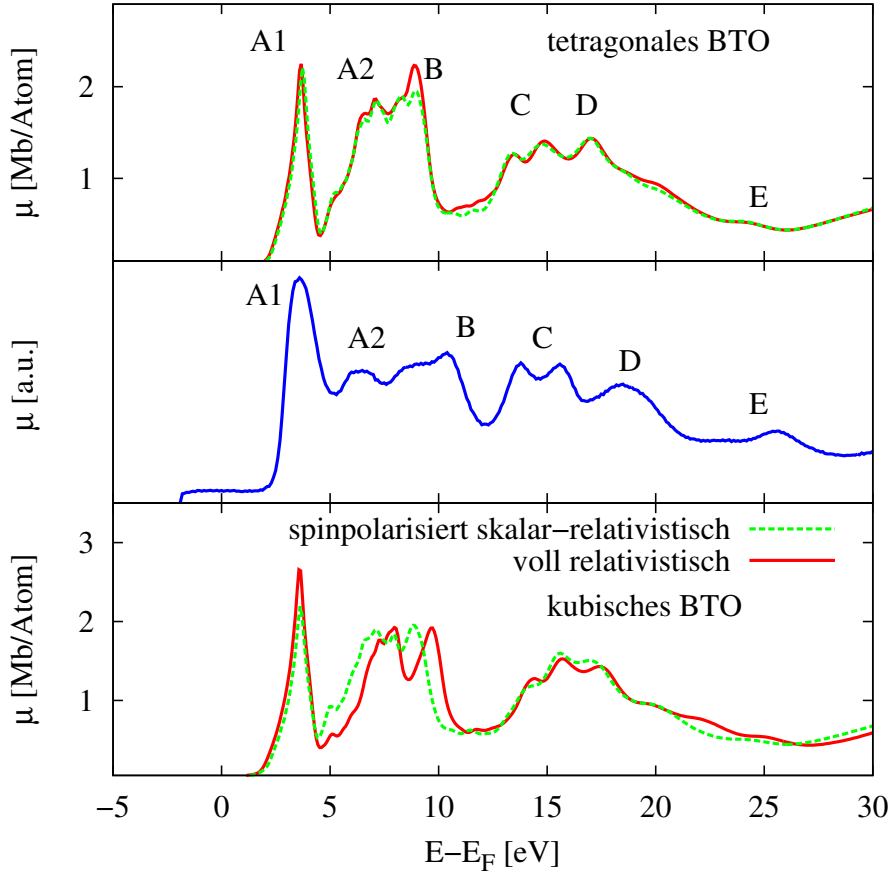


Abbildung 3.7.: Theoretisches Spektrum der Sauerstoff  $K$ -Kante für tetragonales BTO (voll relativistische und spinpolarisiert skalar-relativistische Bestimmung der selbstkonsistenten Potentiale) sowie das experimentelle Spektrum [B23]. Die Abszisse wurde zum Vergleich mit der Zustandsdichte und der theoretischen Spektren auf die FERMI-Energie bezogen. Das experimentelle Spektrum wurde in der Energie willkürlich so verschoben, dass die Absorptionsmaxima (A1) aus Theorie und Experiment übereinstimmen.

Der Unterschied zwischen voll relativistischer und spinpolarisiert skalar-relativistischer Bestimmung der Potentiale führt bei der Sauerstoff  $K$ -Kante zu einer Änderung der Feinstruktur an der Struktur (B) (siehe Abb. 3.7). Die restlichen Feinstrukturen werden in beiden Rechnungen reproduziert. Die verschiedenen Anteile des Spektrums der Sauerstoff  $K$ -Kante können mit der Zustandsdichte der  $p$ -Leitungsbandzustände des Sauerstoffs interpretiert werden. Bis 10 eV oberhalb der FERMI-Energie wird das XANES-Spektrum durch den Übergang in  $2p$ -Zustände des Sauerstoffs bestimmt, die eine Hybridisierung mit den  $3d$ -Zuständen des Titans (A1, A2) sowie eine Hybridisierung mit den  $5d$ -Zuständen des Bariums (B) aufweisen. Die Maxima A1 und A2 können auf die

### 3. Röntgenabsorption an $\text{BaTiO}_3$

Kristallfeldaufspaltung der  $3d$ -Zustände des Titans und deren Hybridisierung mit den Sauerstoff  $2p$ -Zuständen zurückgeführt werden. Im Bereich 10-20 eV oberhalb der Absorptionskante wird das Spektrum durch Übergänge in  $2p$ -Zustände bestimmt, die eine Hybridisierung mit  $4s$ - und  $4p$ -Zuständen des Titans sowie mit Barium  $p$ -Zuständen (C, D) aufweisen. Sowohl im Experiment als auch in der Theorie tritt ein ausgeprägtes Absorptionsminimum bei ca. 12 eV auf.

Des Weiteren wurden in der Abb. 3.7 die theoretischen XANES-Spektren für BTO in der kubischen Phase dargestellt. Für die gewählten Gitterparameter (siehe Tab. 3.1) ergibt sich ein deutlicher Unterschied im Absorptionsspektrum der Sauerstoff  $K$ -Kante. Dies ist auf die Änderung des Abstandes zwischen Titan und Sauerstoff beim Phasenübergang zurückzuführen, der sich aufgrund der starken Hybridisierung der Titan  $3d$ - und Sauerstoff  $2p$ -Zustände auch auf die unbesetzten Zustände im Leitungsband auswirkt. Auch für BTO in der kubischen Struktur zeigt sich der deutlichste Unterschied zwischen relativistischer und spinpolarisiert skalar-relativistischer Berechnung für das zweite Hauptmaximum (A2, B) des XANES-Spektrums. Gemäß der Abb. 3.7 ergibt sich eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment für das tetragonale BTO. Dieses Resultat wird durch das Experiment bestätigt, wo vom tetragonal verzerrten BTO-Kristall ausgegangen wird [B23].

Die theoretischen und die experimentell bestimmten Barium  $M_{4,5}$ -Kanten des BTO-Einkristalls sind in der Abb. 3.8 dargestellt. Unter Voraussetzung eines Dipolübergangs resultiert die Barium  $M_{4,5}$ -Kante aus dem Absorptionsprozess  $3d^{10}4f^0 \rightarrow 3d^94f^1$ . Die  $M_5$ - und die  $M_4$ -Kante ergeben sich durch Anregung von Übergängen aus dem  $3d_{5/2}$ - bzw. dem  $3d_{3/2}$ -Rumpfniveau. Für die Verbreiterung der Kanten aufgrund der Lebensdauer des Rumpfniveaus wurde für die  $M_4$ -Kante 0.15 eV und für die  $M_5$ -Kante 0.3 eV verwendet.

Der Unterschied der XANES-Spektren zwischen voll relativistisch und spinpolarisiert skalar-relativistisch bestimmten Potentialen zeigt sich im Intensitätsverhältnis der  $M_5$ - zur  $M_4$ -Kante, welches für die nicht relativistische Rechnung größer ist. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie kann durch Berücksichtigung eines statischen Rumpfniveaus erhöht werden [123, 124]. Hierbei wird vor der selbstkonsistenten Bestimmung der Potentiale das Elektron des angeregten Rumpfniveaus in das erste unbesetzte Energieniveau oberhalb des VB verschoben. Mit diesem geänderten Potential des betreffenden Absorbers wird der energetische Grundzustand des Systems bestimmt. Da in diesem Modell die dynamische Wechselwirkung zwischen Rumpfniveau und angeregtem Elektron vernachlässigt wird, spricht man von einem statischen Rumpfniveau. Ein wesentliches Charakteristikum ist, dass die Energieposition und die relativen Intensitäten der  $M_{4,5}$ -Kanten dazu verwendet werden können, um Änderungen in der Koordinationszahl bzw. des chemischen Aufbaus des BTO zu bestimmen [125, 126].

### 3. Röntgenabsorption an $\text{BaTiO}_3$

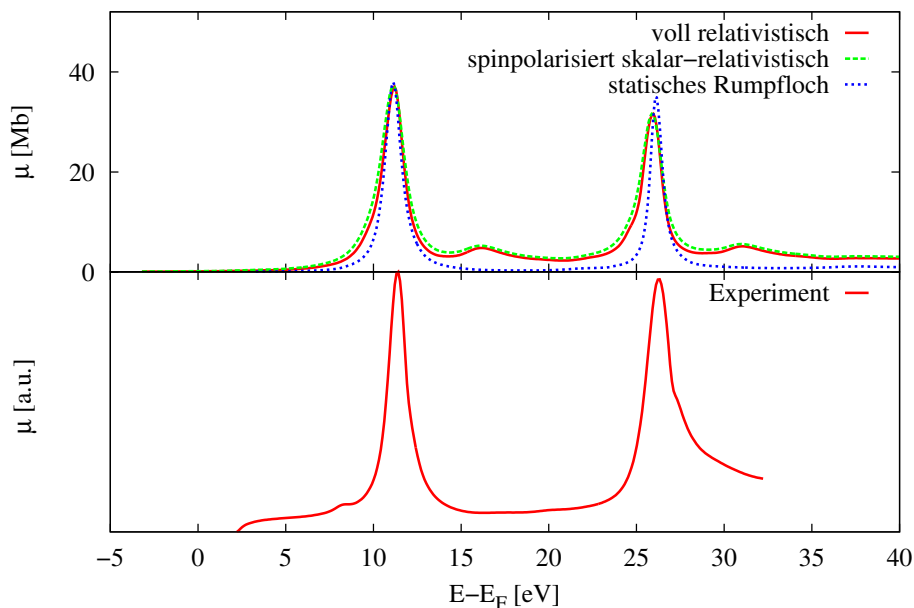


Abbildung 3.8.: Theoretisches Spektrum der Barium  $M_{4,5}$ -Kanten für tetragonales BTO (voll relativistische und spinpolarisiert skalar-relativistische Bestimmung der selbstkonsistenten Potentiale), sowie unter Berücksichtigung eines statischen Rumpfloches. Die Abszisse wurde zum Vergleich mit der Zustandsdichte und der theoretischen Spektren auf die FERMI-Energie bezogen. In der unteren Abbildung ist das experimentelle Spektrum dargestellt [B23]. Das experimentelle Spektrum wurde willkürlich energetisch so verschoben, dass die Energieposition der  $M_5$ -Kante übereinstimmt.

Wie bisher gezeigt wurde, können sowohl die Sauerstoff  $K$ -Kante als auch die Barium  $M_{4,5}$ -Kanten im Rahmen der Einteilchennäherung der Röntgenabsorption (IPA) gut reproduziert werden. Für Titan erhält man ein experimentelles Intensitätsverhältnis der  $L_3$ - zur  $L_2$ -Kante von ca. 1:1. Aus der IPA jedoch ein Intensitätsverhältnis von 2:1. Dieses Problem tritt bei der Berechnung der XANES-Spektren der  $L_{2,3}$ -Kanten von bestimmten  $3d$ -Übergangsmetallen auf und wird auf die vernachlässigte Wechselwirkung zwischen Rumpfloch und Photoelektron zurückgeführt [32, 34, 116]. In der Abb. 3.9 sind die  $L_{2,3}$ -Kanten des Titans aus Theorie und Experiment dargestellt. Beide theoretischen Spektren wurden an Potentialen aus einer relativistischen Rechnung bestimmt. Im Gegensatz zum Intensitätsverhältnis zeigt die energetische Position der Absorptionskanten eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum. Analog zu den Kristallfeldeffekten in der Zustandsdichte kann auch das Spektrum der Titan  $L_{2,3}$ -Kante mit der JAN-TELLER-Theorie interpretiert werden [127]. Im oktaedrischen Kristallfeld (kubische Struktur) tritt eine Aufspaltung der  $d$ -Zustände in  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Orbitale auf. Die  $2p_{1/2}$ - und  $2p_{3/2}$ -Rumpfstände sind durch die Spin-Bahn-Kopplung energetisch getrennt. Die Übergänge aus diesen Rumpfständen in die  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Zustände resultieren in zwei

### 3. Röntgenabsorption an BaTiO<sub>3</sub>

Doppelstrukturen. Durch die Verschiebung der atomaren Positionen beim Übergang zur tetragonalen Kristallstruktur wird die Entartung der  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Orbitale ebenfalls aufgehoben. Dies führt zu einer stärkeren Ausprägung des  $e_g$ -Anteils an der  $L_2$ - und der  $L_3$ -Kante.

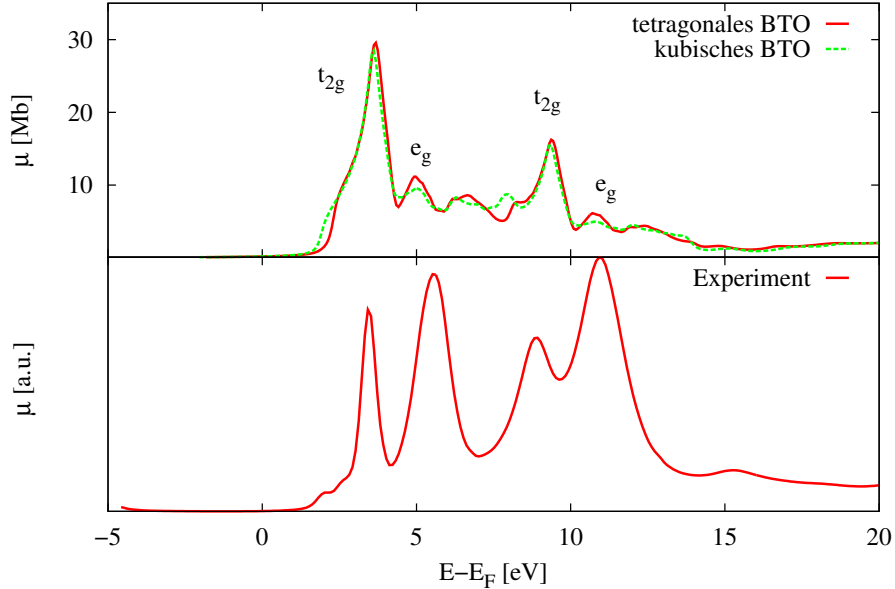


Abbildung 3.9.: Berechnetes Spektrum der Titan  $L_{2,3}$ -Kanten für tetragonales und kubisches BTO sowie das experimentelle Spektrum [B23]. Die Abszisse wurde zum Vergleich mit der Zustandsdichte und der theoretischen Spektren auf die FERMI-Energie bezogen. Das experimentelle Spektrum wurde willkürlich energetisch so verschoben, dass die Energieposition der  $L_3$ -Kante übereinstimmt.

### 3.5. Einfluss der Gitterstruktur

Ausgangspunkt für die Superzellen der multiferroischen Systeme ist eine Struktur der tetragonal verzerrten BTO-Einheitszelle [18], die in Gitterparameter und Atompositionen strukturell vom Experiment abweicht. Die Gitterparameter dieser theoretischen Struktur wurden mittels eines Pseudopotentialformalismus in früheren Arbeiten bestimmt [18]. Hierfür wurde eine strukturelle Relaxation durchgeführt, d.h. eine Optimierung des Volumens und der atomaren Positionen durch Minimierung der zwischenatomaren Kräfte [128]. In diesem Kapitel werden die strukturellen Unterschiede und die Auswirkungen auf das Absorptionsverhalten dargestellt. In der Tab. 3.2 sind die Strukturparameter für die theoretisch bestimmte Einheitszelle und die experimentelle Einheitszelle des BTO zusammengefasst.

### 3. Röntgenabsorption an $BaTiO_3$

	theoretische Struktur [18] (x, y, z) [a]	experimentelle Struktur [108] (x, y, z) [a]
Ba	(0.0, 0.0, 0.0)	(0.0, 0.0, 0.0)
Ti	(0.5, 0.5, 0.5082)	(0.5, 0.5, 0.5224)
O 1	(0.5, 0.0, 0.4866)	(0.5, 0.0, 0.4895)
O 2	(0.5, 0.5, 0.9795)	(0.5, 0.5, 0.9756)
a [ $\text{\AA}$ ]	3.943	3.991
c [ $\text{\AA}$ ]	3.9926	4.0352
c/a	1.0126	1.0111

Tabelle 3.2.: Gitterkonstanten und Atompositionen für die theoretische und die experimentelle Einheitszelle des tetragonal verzerrten BTO.

Der Tab. 3.2 ist zu entnehmen, dass die Abweichungen der Gitterkonstanten und der Atompositionen der beiden Einheitszellen sehr gering sind, d.h. die durch Relaxation gewonnene Einheitszelle sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt.

In der Abb. 3.10 ist das Absorptionsspektrum der Sauerstoff  $K$ -Kante dargestellt. Trotz der geringen Unterschiede in den Gitterparametern und den Atompositionen der rein theoretisch ermittelten Einheitszelle des BTO und der experimentell bestimmten Struktur, entstehen Abweichungen im Absorptionsverhalten des betrachteten Rumpfzustandes. Insbesondere in den Strukturen A2 und B ergeben sich Unterschiede in der Feinstruktur der Spektren. Allerdings werden die wichtigen Hauptstrukturen und deren relative Energiepositionen sehr gut reproduziert. Auch die Spektren die an HUTSEPOT- und SPRKKR-Potentialen berechnet wurden, stimmen in Energieposition und Feinstrukturen gut überein.

Die Barium  $M_{4,5}$ -Kanten zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Spektrum der experimentellen BTO-Struktur. Es werden sowohl die Energiepositionen als auch deren Feinstrukturen reproduziert. D.h. die Relaxation der Einheitszelle bzgl. Volumen und Struktur des BTO liefert akzeptable Gitterparameter und Atompositionen für die Berechnung der XANES-Spektren, d.h. im Energiebereich bis 40 eV oberhalb der FERMI-Energie.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wird stets die theoretisch bestimmte Einheitszelle des BTO als Ausgangspunkt vorausgesetzt. Bei allen folgenden XANES-Spektren wurden ausschließlich spinpolarisierte Potentiale verwendet, die mit dem Programm HUTSEPOT in einem skalar-relativistischen KKR-Formalismus berechnet, und für die Bestimmung der elektronischen und spektroskopischen Größen transformiert wurden (siehe Kap. 2.5). Diese Art der Berechnung entspricht der späteren Vorgehensweise bei den multiferroischen Systemen. Wenn dies nicht der Fall ist, wird explizit darauf hingewiesen.



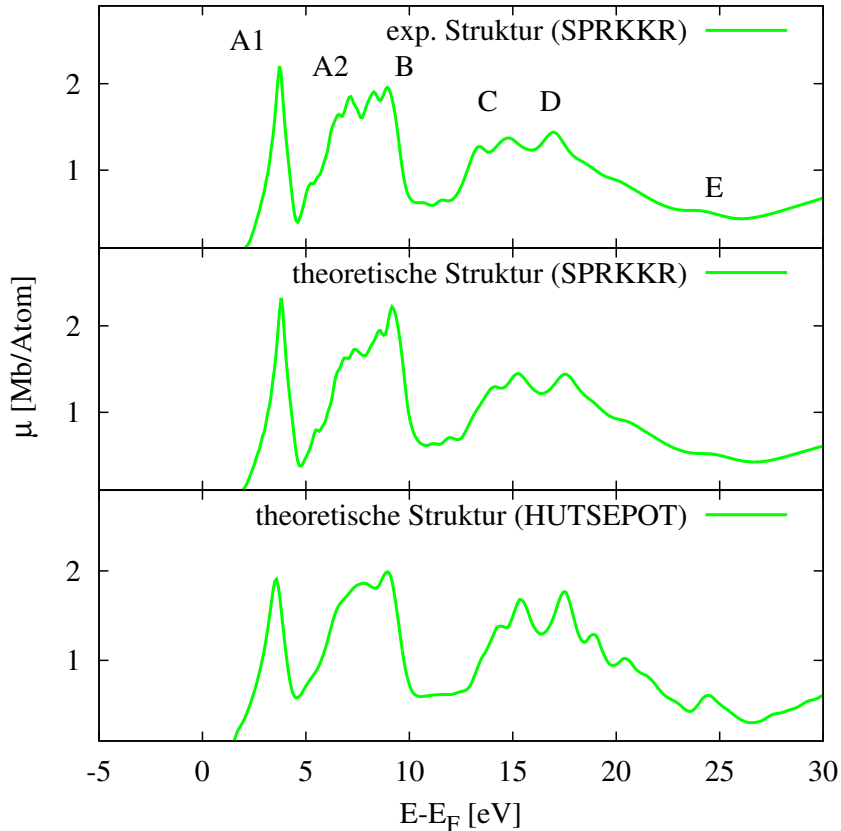


Abbildung 3.10.: Vergleich der Sauerstoff  $K$ -Kante zwischen experimenteller [108] und theoretischer Gitterstruktur des BTO. Die Berechnung erfolgte an spinpolarisiert skalar-relativistischen Potentialen. Die Spektren der mittleren bzw. unteren Abbildung wurden an Potentialen des Programms SPRKKR bzw. des Programms HUTSEPOT berechnet. Die Abszisse wurde zum Vergleich mit der Zustandsdichte und der theoretischen Spektren auf die FERMI-Energie bezogen. Das experimentelle Spektrum wurde in der Energie willkürlich so verschoben, dass die Absorptionsmaxima (A1) aus Theorie und Experiment übereinstimmen.

### 3.6. Einfluss von Sauerstoffvakanzanzen

Bei der experimentellen Bestimmung der Röntgenabsorptionsspektren wird ein Ausheizen der BTO-Kristalle vorgenommen. Dieser Prozess wird unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt und soll die Gitterfehlstellen im Kristall reduzieren. Vor allem soll die Anzahl von Sauerstoffleerstellen verringert werden. Durch diese Methode wird sichergestellt, dass eine saubere BTO-Oberfläche vorliegt [129]. Da schwer abzuschätzen ist, inwieweit diese Vorgehensweise die Anzahl der Leerstellen reduziert, wurde für verschiedene Leerstellenkonzentrationen der Einfluss auf die Röntgenabsorption bestimmt. Hierfür wur-

### 3. Röntgenabsorption an $\text{BaTiO}_3$

den, ausgehend von der Einheitszelle des tetragonal verzerrten BTO, im Rahmen der CPA (coherent potential approximation) Sauerstoffvakanzan simuliert. Es wurde eine gleichmäßige Verteilung der Leerstellen über die Einheitszelle des BTO angenommen, d.h. die Streueigenschaften der Potentiale aller Sauerstoffatome in der Einheitszelle wurden gemäß Gl. (2.69) mit gleicher Leerstellenkonzentration geändert. In der Abb. 3.11 sind die berechneten XANES-Spektren für die verschiedenen Konzentrationen von Sauerstoffvakanzan dargestellt.

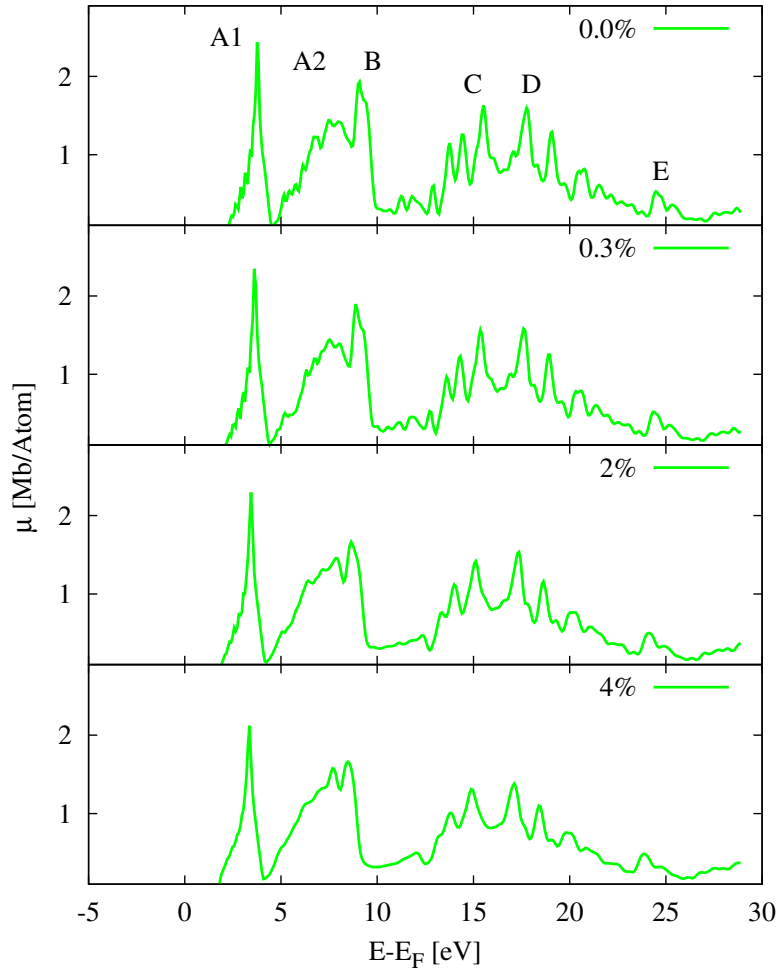


Abbildung 3.11.: XANES-Spektren der  $K$ -Kante von Sauerstoff für die Leerstellenkonzentrationen 0%, 0.3%, 2% und 4%. Die Abszisse wurde zum Vergleich mit der Zustandsdichte und der theoretischen Spektren auf die FERMI-Energie bezogen.

Um kleine Änderungen in der Feinstruktur, bei Änderung der Konzentration der Sauerstoffvakanzan, visualisieren zu können, wurde bei den Rechnungen ein kleiner Imaginäranteil verwendet, was zu einer Abweichung zu den in der Abb. 3.10 gezeigten Spektren

### 3. Röntgenabsorption an $\text{BaTiO}_3$

führt. Die Konzentration der Leerstellen wurde im Bereich von 0%...4% variiert. Die Sauerstoffvakanz haben einen direkten Einfluss auf das VB und das LB und beeinflussen die Bindungsverhältnisse im Einkristall. Der Einfluss der Sauerstoffleerstellen ist in allen drei Hauptstrukturen (A1...D) des XANES-Spektrums sichtbar. Für die Absorptionskante (A1) setzt mit zunehmender Leerstellenkonzentration eine Reduktion des Absorptionsmaximums ein. Bei den Maxima (A2, B) und (C, D) ändert sich die Feinstruktur. Dieses Verhalten entspricht Messungen am Ferroelektrikum  $\text{SrTiO}_3$ , bei dem bekannt ist, dass bei Konzentrationen von Sauerstoffleerstellen bis zu 10% eine Dämpfung der  $K$ -Kante auftritt [130]. Ein entsprechendes Verhalten an der ersten Absorptionskante und der Feinstruktur des zweiten Absorptionmaximums wurde für reduziertes  $\text{SrTiO}_3$  experimentell nachgewiesen [131].

Der Einfluss der Vakanzen auf die Elektronenstruktur wurde in der Abb. 3.12 mit der nach dem Drehimpuls aufgelösten Zustandsdichte für die Leerstellenkonzentrationen 0% und 4% dargestellt.

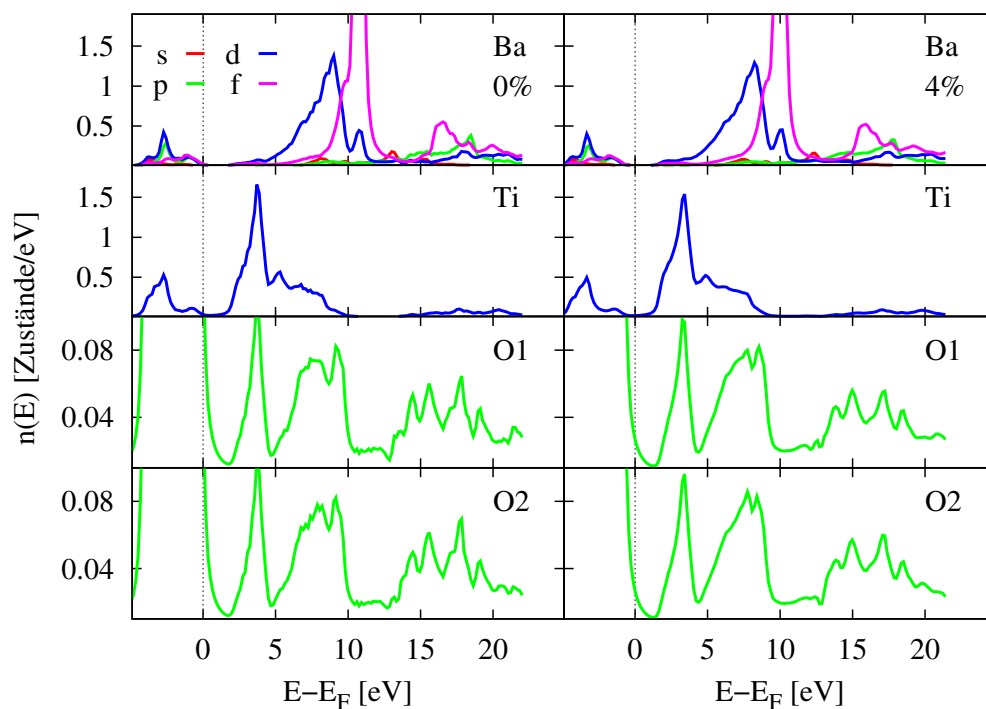


Abbildung 3.12.: Nach der Drehimpulsquantenzahl aufgelöste Zustandsdichte der Elemente der Einheitszelle des BTO für die Leerstellenkonzentration 0% (links) und 4% (rechts). Für Sauerstoff (Titan) wurden nur die  $p$ -Zustände ( $d$ -Zustände) dargestellt.

Für das VB des Titans ergeben sich Abweichungen in den  $d$ -Zuständen, was durch die kovalente Bindung mit den Zuständen des Sauerstoffs hervorgerufen wird [129]. Die CPA hat keinen erkennbaren Einfluss auf die Zustandsdichte des Bariums, was auf eine geringe

### 3. Röntgenabsorption an $\text{BaTiO}_3$

chemische Interaktion zwischen Barium und den Sauerstoffatomen hinweist. Deutlichere Unterschiede ergeben sich für die  $d$ -Zustände im LB des Titans und den  $p$ -Zuständen der Sauerstoffatome, zwischen denen eine Hybridisierung auftritt. Es sind somit vor allem die Bindungen zwischen Sauerstoff und Titan, die durch die Sauerstoffleerstellen beeinflusst werden.

Die Sauerstoffvakanz zeigen im Rahmen der Methode der CPA einen geringen Einfluss auf das Absorptionsspektrum der  $K$ -Kante des Sauerstoffs und die Zustandsdichten der Atome in der Einheitszelle. Da die Konzentration der möglichen Sauerstoffleerstellen im Experiment unter dem hier angenommenen Maximum von 4% liegt, wurde das Auftreten von Sauerstoffleerstellen bei den weiteren Rechnungen vernachlässigt. Zu berücksichtigen bleibt hierbei, dass bei einer Simulation im Rahmen der CPA das System aus Sauerstoffvakanz und Leerstellen als effektives Medium verstanden wird (siehe Gl. 2.69), bei dem lokale Effekte wie eine Relaxation des Kristallgitters um die Sauerstoffleerstellen, vernachlässigt werden.

## 3.7. Oberflächenbeitrag

### 3.7.1. Aufbau und Relaxation der Superzelle

Bei den bisherigen Berechnungen des Absorptionskoeffizienten wurde von einem unendlich ausgedehnten Kristall ausgegangen. In Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Röntgenstrahlung und der Schichtdicke der Materialprobe können im Experiment jedoch oberflächennahe Bereiche einen wesentlichen Einfluss auf das XANES-Spektrum haben [132]. Um den Einfluss einer Oberfläche auf die Röntgenabsorption zu ermitteln, wurden Rechnungen an einer Superzelle bestehend aus vier BTO-Einheitszellen durchgeführt. Als Grundlage der Einheitszellen wurde die tetragonal verzerrte Struktur des BTO, in der nach HERMANN-MAUGUIN  $P4mm$  klassifizierten, gewählt. Die Gitterkonstante und die Atompositionen der grundlegenden Einheitszelle sind die der theoretisch ermittelten Struktur (siehe Tab. 3.2). Die Superzelle wurde auf einer der beiden Seiten mit einer  $\text{TiO}_2$ -terminierten Oberfläche abgeschlossen. An die Oberfläche grenzen sieben Lagen leere Kugeln an, die das Vakuum simulieren. Die Superzelle ist in Abb. 3.13 dargestellt.

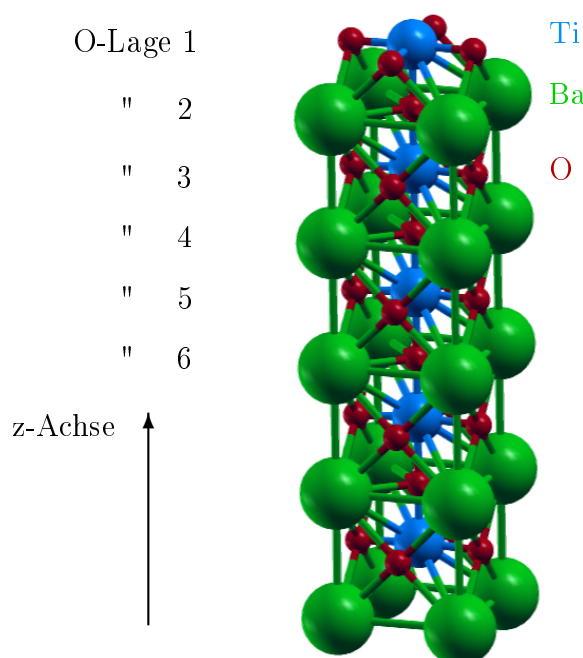


Abbildung 3.13.: BTO-Superzelle zur Simulation des Einflusses einer Oberfläche auf die Röntgenabsorption (leere Kugeln wurden nicht dargestellt).

Die Superzellgeometrie wurde in der obersten Einheitszelle in der  $z$ -Koordinate relaxiert [17]. Mit den resultierenden Atompositionen als Strukturparameter wurden die selbstkonsistenten Potentiale berechnet. Die Bestimmung der selbstkonsistenten Potentiale wurde spinpolarisiert skalar-relativistisch ausgeführt. Neben dem Einfluss der Oberfläche wurde die Auswirkung der Relaxation des oberflächennahen Bereiches der Superzelle auf die XANES-Spektren ermittelt. Hierfür wurden die XANES-Spektren für

eine Superzelle ohne Relaxation der Oberfläche berechnet. Deren Gitterstruktur basiert ebenfalls auf der Einheitszelle der theoretischen BTO-Struktur, d.h. der theoretisch ermittelten Gitterparameter und Atompositionen (siehe Tab. 3.2). Durch einen Vergleich der XANES-Spektren der oberflächennahen Atomlagen kann dann der Einfluss der Relaxation bestimmt werden.

### 3.7.2. XANES der Sauerstoff $K$ -Kante

Die XANES-Spektren wurden für die einzelnen Sauerstofflagen der Superzelle berechnet und deren Beiträge zum Gesamtspektrum ermittelt. Mit dem Ansatz aus Gl. (2.90) wurde von einer ungestörten Überlagerung der Absorptionsspektren der einzelnen Absorber ausgegangen. Aufgrund der geringen Lagenanzahl wurde keine Wichtung der Spektren für tiefer liegende Absorber vorgenommen. In der Abb. 3.14 sind die XANES-Spektren der einzelnen Sauerstofflagen, die für die relaxierte und die unrelaxierte Oberfläche berechnet wurden, dargestellt.

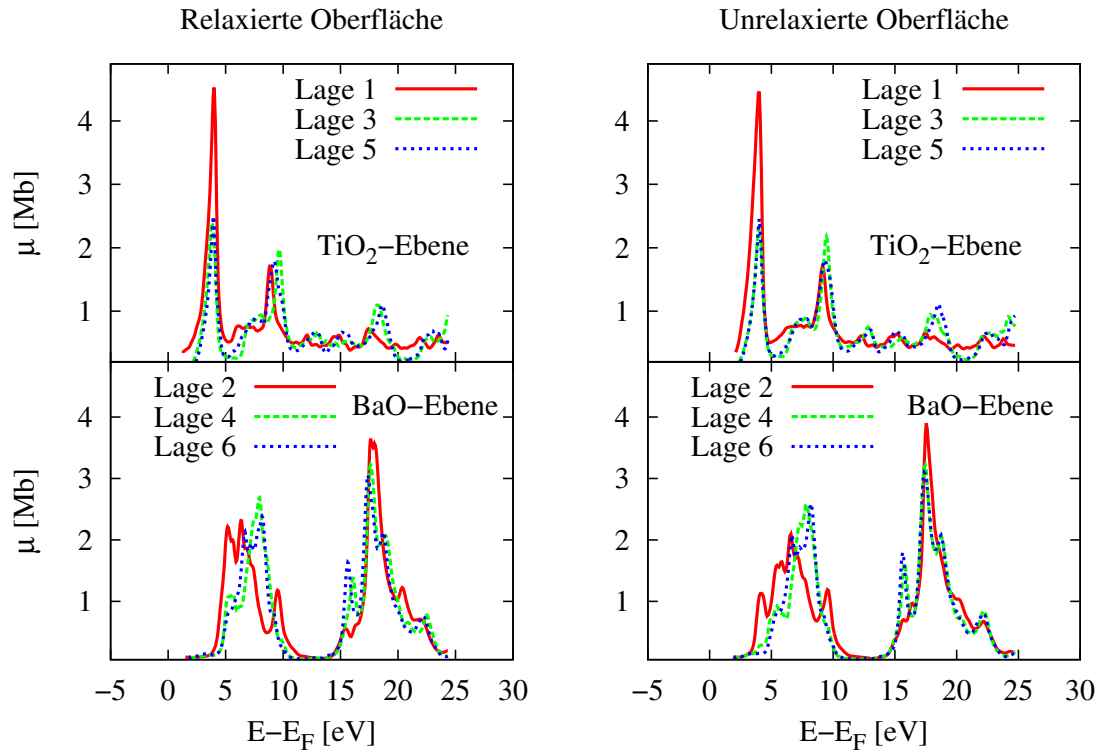


Abbildung 3.14.: Röntgenabsorptionsspektren der  $K$ -Kante von Sauerstoff für die ersten sechs Sauerstofflagen der relaxierten und unrelaxierten BTO-Superzelle **mit** Korrektur bzgl. der Lage der Rumpfniveaus.

Im Gegensatz zur Berechnung der XANES-Spektren am Einkristall können bei der Berechnung in einer Superzelle für ein und dieselbe Absorberart stark unterschiedliche

### 3. Röntgenabsorption an $\text{BaTiO}_3$

chemische Umgebungen vorliegen. Hierdurch können die Rumpfergien der Anfangszustände deutlich gegeneinander verschoben sein. Essentiell für eine korrekte Addition der Einzelspektren der verschiedenen Absorber des gleichen Elements ist somit die Berücksichtigung der Energien der Rumpfungstände. Im Fall der Sauerstoff  $K$ -Kante ist dies die Energie des  $1s$ -Zustandes. Bei der IPA, welche im Rahmen der DFT auf ein Quasiteilchenbild führt, stellen die Energien der Rumpfungstände keine wirklichen Bindungsenergien dar. Für die Addition der Spektren der verschiedenen Absorber sind jedoch nicht die Absolutwerte der Energien, sondern deren Differenz von Bedeutung. Die Berücksichtigung der Energiedifferenz der Anfangszustände führt auf eine energetische Verschiebung des ersten Absorptionsmaximums der Sauerstofflage 1 in der  $\text{TiO}_2$ -Ebene um ca. 1 eV. Ohne Berücksichtigung dieser Energieverschiebung erhält man für die Einzelspektren falsche Energiepositionen, was zu einem falschen Gesamtspektrum führt.

Die Absorptionskanten wurden für linear polarisierte Röntgenstrahlung berechnet. Hierbei lag die Polarisationsrichtung parallel zur  $z$ -Achse der Superzelle (siehe Abb. 3.13). Während der tetragonal verzerrte Einkristall des BTO zwei verschiedene Sauerstoffatome pro Einheitszelle besitzt, deren Einzelspektren gemäß dem stöchiometrischen Verhältnis additiv überlagert werden müssen, ergeben sich, aufgrund der unterschiedlichen Distanz der Absorber zur Oberfläche, für die Superzelle lagenaufgelöste XANES-Spektren. Durch die Brechung der Symmetrie, die durch die Vorgabe der Polarisationsrichtung des Lichtes entsteht, resultieren alternierend mit den Sauerstofflagen zwei verschiedene XANES-Spektren. Während das eine Spektrum charakteristisch für die  $\text{TiO}_2$ -Ebene der Superzelle ist, wird das zweite Spektrum durch die chemische Umgebung der BaO-Ebene festgelegt. Für die lagenweise aufgebaute Superzelle ergibt sich somit, ausgehend von einer Sauerstofflage (bspw. Lage 1) in der übernächsten Lage (Lage 3), ein ähnliches XANES-Spektrum, die sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Distanz zur Oberfläche in ihrer Feinstruktur unterscheiden.

Das in der Abb. 3.14 dargestellte XANES-Spektrum der Sauerstofflage 1 in der  $\text{TiO}_2$ -Ebene besitzt ein größeres Absorptionsmaximum als die anderen Sauerstofflagen der  $\text{TiO}_2$ -Ebene. Dies ist auf eine Zunahme der freien Zustände für die Sauerstofflage an der Oberfläche unmittelbar oberhalb der FERMI-Energie zurückzuführen und kann auf die geringere Koordinationszahl des Sauerstoffatoms zurückgeführt werden. In der dritten Sauerstofflage ist das entsprechende Maximum geringer ausgeprägt und behält annähernd seinen Wert für die tiefer liegenden Absorber. Somit handelt es sich um einen oberflächenspezifischen Effekt, der auf die Sauerstofflage am Vakuum beschränkt ist. Das zweite Absorptionsmaximum der XANES-Spektren der  $\text{TiO}_2$ -Lagen liegt im Bereich um 8 eV und weist für die verschiedenen Lagen Unterschiede in der Feinstruktur auf. In diesem Bereich gibt es auch zwischen der dritten und fünften Lage noch Änderungen im Absorptionsverhalten.

Die XANES-Spektren der Sauerstoffatome in den BaO-Lagen besitzen ein anderes Absorptionsverhalten als die der Sauerstoffatome in der  $\text{TiO}_2$ -Schicht. Dies hängt, wie beim BTO-Einkristall, mit der unterschiedlichen chemischen Umgebung der Absorber, aufgrund der Symmetriebrechung durch den Polarisationsvektor, zusammen. Die XANES-Spektren der BaO-Lagen kann man grob in zwei Bereiche erhöhter Absorption einteilen, die durch ein Absorptionsminimum bei ca. 12 eV getrennt sind. Es ergeben sich deutliche

### 3. Röntgenabsorption an $\text{BaTiO}_3$

Änderungen beim Übergang von der zweiten zur vierten BaO-Lage. Auch zwischen der vierten und der sechsten Lage treten noch Änderungen in der Feinstruktur des ersten Absorptionsmaximums auf, im Gegensatz zum zweiten Absorptionsmaximum.

Dies kann mithilfe des Streubildes über den Einfluss der Nachbarsphären auf den Absorber interpretiert werden. Während das erste Absorptionsmaximum der BaO-Lagen durch die Streuung an den übernächsten Nachbarn beeinflusst wird, resultiert die Feinstruktur des zweiten Absorptionsmaximums aus der Streuung an den nächsten Nachbaratomen. Dies entspricht der Annahme, dass mit Zunahme der Photonenenergie der Einfluss der Vielfachstreuung abnehmen sollte [90, 91]. Da das zweite Absorptionsmaximum des Sauerstoffs der  $\text{TiO}_2$ -Lagen im gleichen Energiebereich wie das erste Absorptionsmaximum der BaO-Lagen liegt, sind auch hier noch Änderungen in Feinstruktur und Energieposition zwischen dritter und fünfter Lage zu finden.

In der Abb. 3.15 wurden die XANES-Spektren der unrelaxierten und relaxierten Superzelle sowie das XANES-Spektrum für den Einkristall dargestellt.

Beim Übergang von der Einheitszelle der Superzellenmitte zur Einheitszelle unmittelbar an der Oberfläche ändert sich das Verhältnis der Absorptionsmaxima (A1) und (A2, B) sowie die Feinstruktur des dritten Absorptionsmaximums (C, D). Das Amplitudenverhältnis der ersten beiden Maxima nimmt deutlich zu, wobei die Unterschiede zwischen relaxierter und unrelaxierter Oberfläche vernachlässigbar sind. Insofern wird die Zustandsdichte der unbesetzten Zustände durch die Relaxation an der Oberfläche im Wesentlichen nicht geändert.

In der Zustandsdichte der Superzelle tritt bei ca. 18 eV eine Lokalisation der unbesetzten  $p$ -Zustände auf, wodurch die energetische Breite des Absorptionsmaximums (C, D) reduziert wird. Es ist zu erkennen, dass wesentliche Bestandteile der Feinstruktur des Absorptionsmaximums (C, D) erst unter Voraussetzung eines BTO-Einkristalls reproduziert werden. Insofern ist davon auszugehen, dass bei Anregung eines größeren Volumens im Einkristall, was im Experiment u.a. beim senkrechten Einfall der Röntgenstrahlung auftritt, Oberflächeneffekte keinen Einfluss auf das XANES-Gesamtspektrum haben. Dieses Resultat stimmt mit vorhergehenden Experimenten und theoretischen Untersuchungen mit anderen Methoden an BTO-Einkristallen und an BTO-Filmen überein [133].



### 3. Röntgenabsorption an $\text{BaTiO}_3$

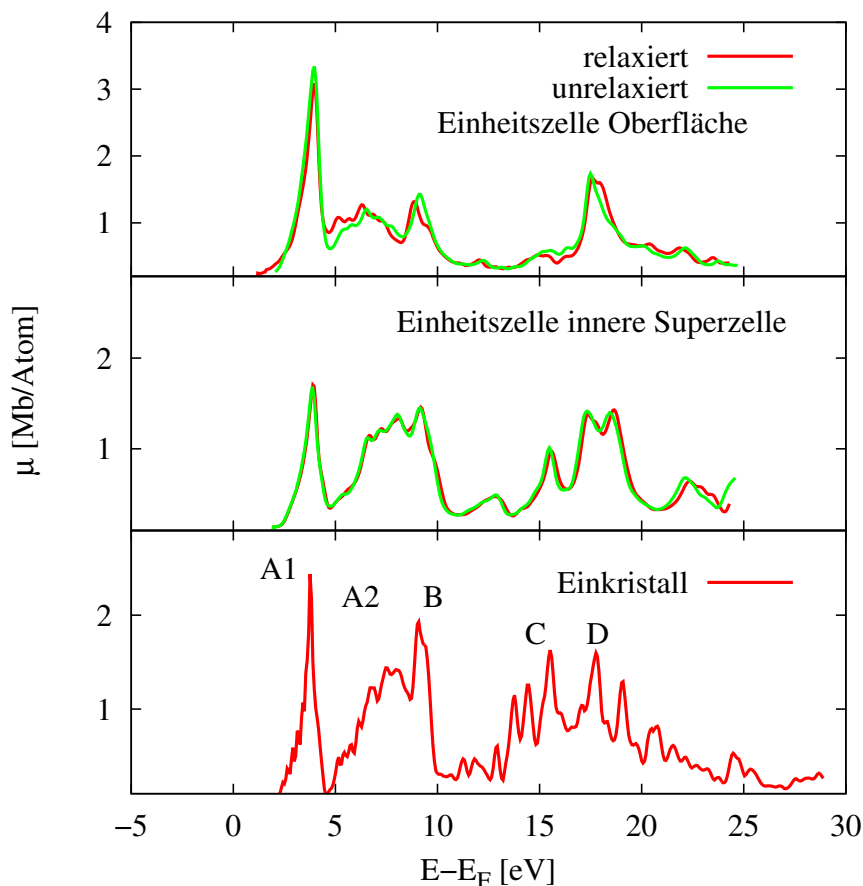


Abbildung 3.15.: XANES-Spektren der Sauerstoff  $K$ -Kante für die relaxierte und die unrelaxierte BTO-Superzelle im Vergleich mit dem BTO-Einkristall. In der obersten Abbildung ist die Absorption der Sauerstoffatome in der Einheitszelle unmittelbar an der Oberfläche zum Vakuum (Lagen 1 und 2) dargestellt. In der mittleren Abbildung ist das Absorptionsverhalten der mittleren Einheitszelle in der Superzelle dargestellt. Die untere Abbildung zeigt das Spektrum des BTO-Einkristalls.

Beim Vergleich des Spektrums der theoretischen Struktur (siehe Tab. 3.2) mit dem Spektrum der Einheitszelle in der Superzellenmitte ist zu erkennen, dass im Energiebereich bis 10 eV die wesentlichen Strukturen in der Röntgenabsorption reproduziert werden. Die Abweichungen im spektralen Verlauf ab 10 eV sind auf die Unterschiede der chemischen Umgebung der Nachbaratome zurückzuführen die noch nicht vollständig die Elektronenstruktur des Einkristalls wiedergeben.

In der Abb. 3.16 wurden die XANES-Spektren eines unrelaxierten und relaxierten BTO-Films dargestellt. Hierbei wurde über alle Sauerstofflagen der Superzelle summiert. Aufgrund der geringen Schichtdicke der BTO-Filme wurden die Spektren nicht gewichtet.

### 3. Röntgenabsorption an $\text{BaTiO}_3$

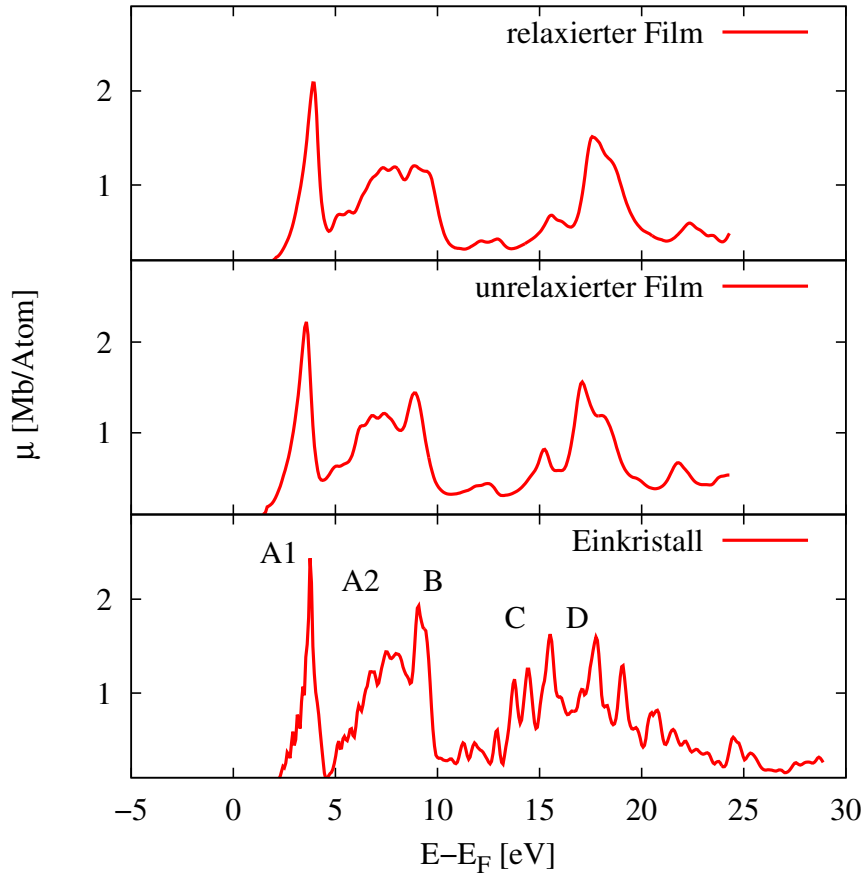


Abbildung 3.16.: Gesamtspektrum der Sauerstoff  $K$ -Kante für den relaxierten und den unrelaxierten BTO-Film im Vergleich mit dem BTO-Einkristall (siehe Tab. 3.2).

Die Relaxation an der Oberfläche wirkt sich vor allem auf die Feinstruktur im Bereich (A2, B) aus. Die Lokalisierung der  $p$ -Zustände in den unbesetzten Zuständen, die beim Absorptionsmaximum (A2, B) zu einer stärkeren Ausprägung der Schulter im XANES-Spektrum bei ca. 8 eV führt, wird durch die Relaxation der Oberfläche reduziert. Die Kombination des Spektrums des relaxierten BTO-Films mit dem XANES-Spektrum eines gewissen Volumenanteils kann, in Abhängigkeit von der Wichtung, zu einer besseren Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum führen. Damit können die Beiträge von Oberflächen- und Volumenanteil im XANES-Spektrum bestimmt werden. Hierbei ist die Wichtung der verschiedenen spektralen Beiträge der atomaren Lagen von entscheidender Bedeutung und wird gemäß Gl. (2.94) durch den Einfallswinkel der Röntgenstrahlung festgelegt.

### 3.8. Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass mit dem hier verwendeten Formalismus gewisse experimentelle Absorptionskanten für den Perowskiten BTO in der kubischen und der tetragonalen Kristallstruktur erfolgreich reproduziert werden konnten. Es wurden Absorptionskanten gewählt, deren Feinstrukturen sich als Indikatoren für die Bindungsverhältnisse in der Einheitszelle eignen. Die hierbei betrachteten Absorptionskanten des Sauerstoffs und des Bariums weisen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment auf [B23]. Des Weiteren konnte mit den Rechnungen am BTO-Einkristall gezeigt werden, dass bereits mit Potentialen aus einer spinpolarisierten skalar-relativistischen Rechnung die wesentlichen Strukturen der betrachteten Absorptionskanten reproduziert werden können. Aufgrund der hohen Massenzahl von Barium wurde u.a. eine voll relativistische Berechnungen der Elektronenstruktur durchgeführt. Hierbei ergeben sich Unterschiede in der Elektronenstruktur für die 5  $p$ -Zustände des Bariums kurz unterhalb des VB in Form einer Aufspaltung, was jedoch keinen nachweislichen Einfluss auf die Feinstrukturen der Absorptionskanten hat. Der Einfluss der Änderung physikalischer Parameter (bspw. der Gitterkonstante) auf die elektronischen und spektroskopischen Eigenschaften wurde untersucht, und die Abhängigkeit der spektroskopischen Feinstrukturen von den Bindungsverhältnissen wurde dargestellt. Weiterhin wurde ermittelt, welchen Einfluss bestimmte Eigenschaften der Realstruktur, wie Oberfläche und Sauerstoffleerstellen, auf das Absorptionsverhalten haben. Es wurde gezeigt, dass die Sauerstoffleerstellen im betrachteten Konzentrationsbereich einen geringen Einfluss auf das Absorptionsspektrum der Sauerstoff  $K$ -Kante haben, während der Oberflächeneinfluss in Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Röntgenstrahlung Änderungen in den Absorptionsspektren hervorrufen kann.

# 4. Röntgenabsorption an freien Eisenschichten und Eisen

## 4.1. Einleitung

Die physikalischen Eigenschaften der Eisenlagen auf BTO werden durch verschiedene Randbedingungen des multiferroischen Systems festgelegt. Die drei wesentlichen strukturellen Einflüsse sind die Grenzfläche zum Ferroelektrikum, die Oberfläche zum Vakuum und die Verzerrung der Eisenlagen aufgrund des Substrates. Durch die gegenseitigen komplexen Wechselwirkungen dieser Einflüsse ist es nicht möglich, diese für das multiferroische System getrennt zu analysieren. Insofern wurden die Einflüsse und die resultierenden Änderungen im Absorptionsverhalten separat simuliert. Im Folgenden wird dargestellt, welchen Einfluss eine Verzerrung der Einheitszelle und die Symmetriebrechung durch eine Oberfläche auf XANES und XMCD haben, und welche Änderungen der Elektronenstruktur als Ursache hierfür anzusehen sind.

## 4.2. Simulation des Oberflächeneinflusses durch freitragende Eisenschichten

Der Einfluss der Oberfläche auf XANES und XMCD wurde an Eisenlagen mit unterschiedlicher Lagenanzahl simuliert. Die Grundlage für die Gitterstruktur der Eisenlagen bildet die kubisch-raumzentrierte Einheitszelle mit der experimentellen Gitterkonstanten von  $2.86 \text{ \AA}$  [134]. Die Absorptionsspektren wurden für die  $L_{2,3}$ -Kanten bestimmt, da diese den Schwerpunkt der Rechnungen am multiferroischen System Fe/BTO bilden. Um die XANES-Spektren bzw. den XMCD der verschiedenen Systeme vergleichen zu können, wurde eine Normierung auf die Anzahl der Absorber durchgeführt. Die Einzelspektren der Eisenlagen wurden hierbei mit gleicher Wichtung aufsummiert (siehe Kap. 2.5.2). Dies ist bei Systemen gerechtfertigt, bei denen davon ausgegangen werden kann, dass oberflächennahe Eisenlagen und Eisenlagen aus dem Inneren der freitragenden Schicht in gleichem Maße Signalbeiträge zum XANES und XMCD liefern. Für die Verbreiterung der Spektren wurde der Einfluss der Lebensdauer des Elektronen-Loch-Paares berücksichtigt. Für die  $L_2$ -Kante wurde  $0.37 \text{ eV}$  und für die  $L_3$ -Kante  $0.2 \text{ eV}$  gewählt [59]. Die Berechnungen der selbstkonsistenten Potentiale, der Zustandsdichten und der Absorptionsspektren erfolgte in der ASA-Näherung, die bereits in anderen Arbeiten zur Bestimmung der elektronischen Struktur von Metalloberflächen erfolgreich eingesetzt wurde [135]. In der Abb. 4.1 wurden die XANES-Spektren und der XMCD

#### 4. Röntgenabsorption an freien Eisenschichten und Eisen

für 1 ML, 2 ML, 5 ML und 10 ML sowie für einen Eiseneinkristall dargestellt.

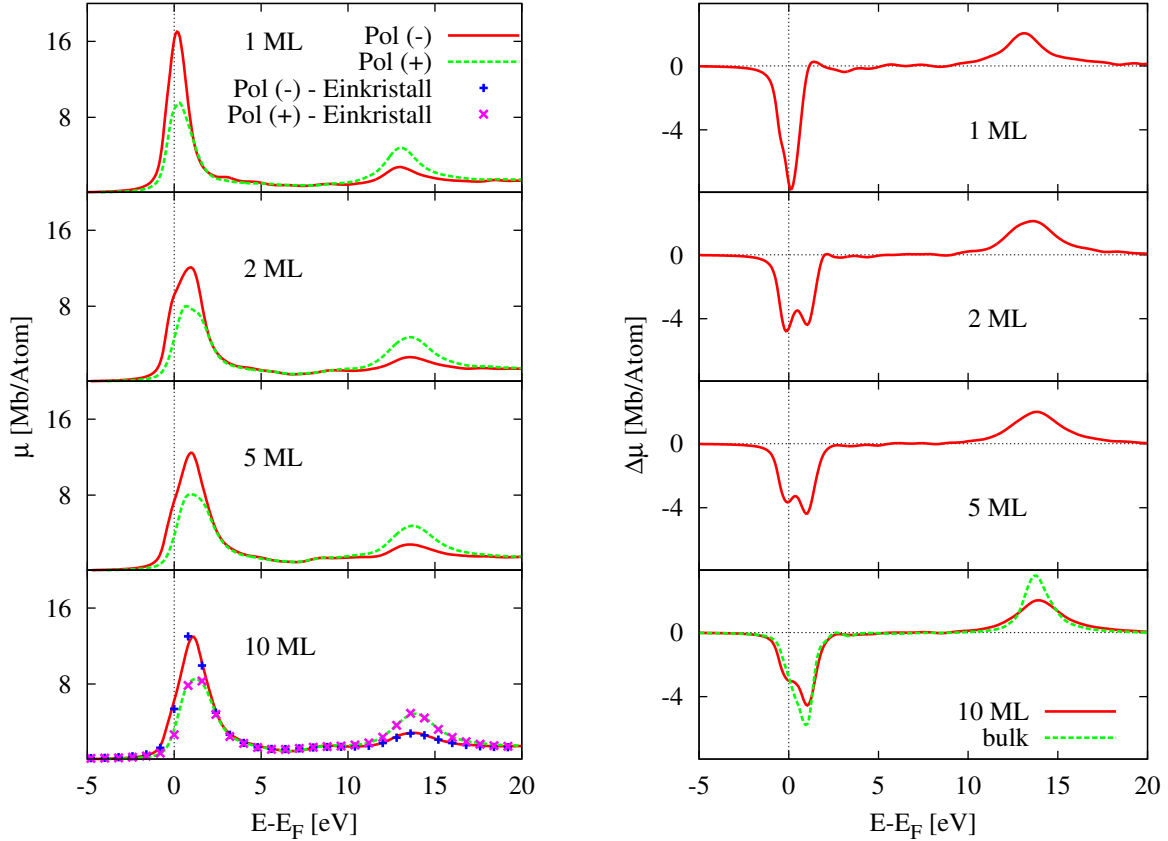


Abbildung 4.1.: Polarisationsaufgelöste XANES-Spektren und der XMCD für 1, 2, 5 und 10 ML Eisen sowie für einen Eiseneinkristall. Die Abszisse wurde zum Vergleich der theoretischen Spektren auf die FERMI-Energie bezogen.

Gemäß der Abb. 4.1 ergibt sich für 1 ML das vom Eiseneinkristall bekannte Absorptionsspektrum. Für 2 ML tritt eine Schulter an der  $L_3$ -Absorptionskante auf, die bei den dickeren Eisenlagen wieder verschwindet. Die Schulter ist spiegelsymmetrisch für links- und rechts-zirkular polarisierte Röntgenstrahlung, wodurch in der Differenzbildung zum XMCD eine Doppelstruktur entsteht. Des weiteren verschiebt sich die energetische Position des maximalen Wertes der  $L_3$ -Kante beim Übergang von 1 ML zu 10 ML.

Die Entstehung von Feinstrukturen und Schultern im XMCD an Oberflächen wurde bereits für andere Systeme festgestellt [28, 29]. Bei Rechnungen an definierten Oberflächen wurde ebenso eine Ausprägung von Schultern im XANES nachgewiesen [30]. Der Bezug zu den elektronischen Ursachen blieb hierbei allerdings offen.

Basierend auf den Auswahlregeln und Oszillatorstärken bestimmt der Winkelanteil des Absorptionskoeffizienten die Übergangswahrscheinlichkeiten von den Rumpfzuständen in die finalen Bandzustände. Diese sind unabhängig vom vorliegenden System und

#### 4. Röntgenabsorption an freien Eisenschichten und Eisen

der Energie der Photoelektronen [91]. Somit werden die Feinstrukturen von XANES und XMCD vor allem über die energetische Position der  $m_1$ -aufgespaltenen Bandzustände bestimmt. In der Abb. 4.2 sind die orbitalaufgelösten Zustandsdichten für den Eiseneinkristall, 1 ML und 2 ML dargestellt.

Die Symmetriebrechung, welche durch die Oberfläche hervorgerufen wird, bewirkt eine Änderung der orbitalaufgelösten Zustandsdichte. Es ergibt sich eine Verringerung der Bandbreite des VB und eine Aufhebung der Entartung innerhalb der  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -gruppierten Zustände.

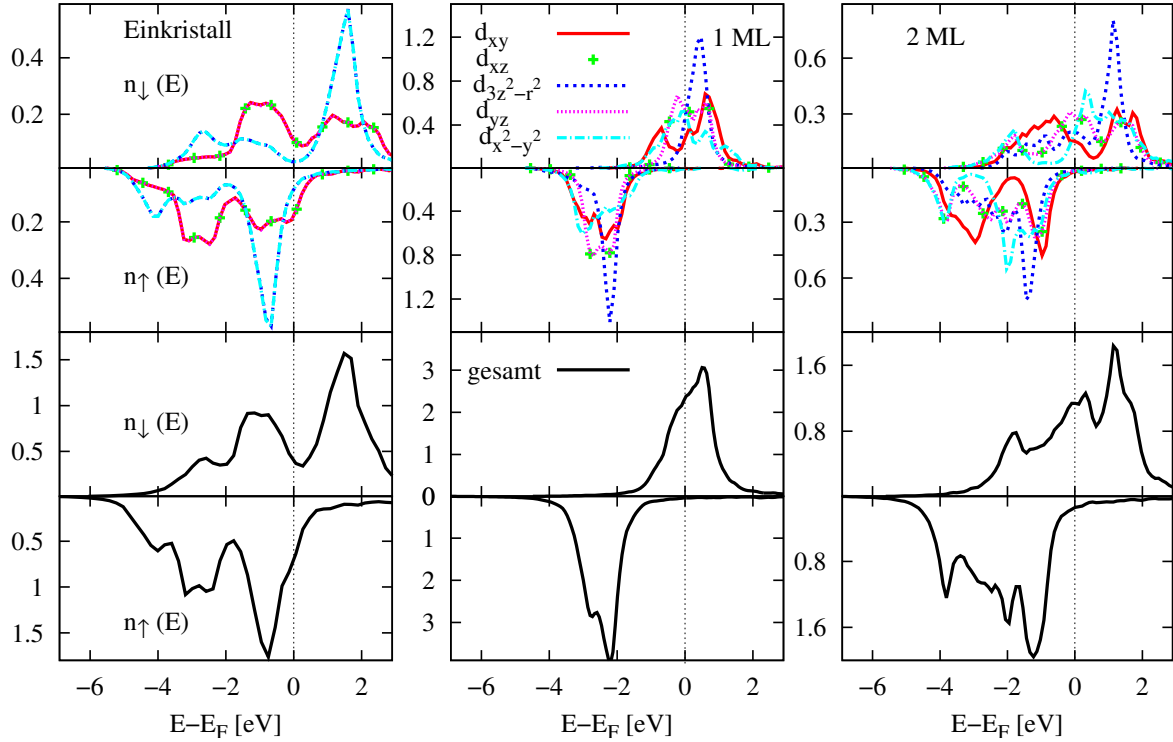


Abbildung 4.2.: Orbitalaufgelöste Zustandsdichten der  $d$ -Zustände für den Eiseneinkristall, 1 ML und 2 ML Eisen. Einheit der Ordinate [Zustände- $eV^{-1}$ ].

Nach der Kristallfeldtheorie können die dargestellten Komponenten der  $d$ -Zustände Orbitalen zugeordnet werden [136]. Unter Berücksichtigung der räumlichen Orientierung der Orbitale und der Symmetrie der Kristallstruktur können aus einem anschaulichen Bild heraus Aussagen zu Änderungen der Zustandsdichte getroffen werden. In die Gruppe der  $t_{2g}$  Zustände fallen die Orbitale  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ , während sich die Gruppe der  $e_g$  Zustände aus den Orbitalen  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{3z^2-r^2}$  zusammensetzt. Im Eiseneinkristall sind die Orbitale der jeweiligen Gruppe energetisch entartet, da jeweils die gleiche chemische Umgebung vorliegt. Beim Übergang zu 1 ML bzw. 2 ML wird die Entartung in beiden Gruppen teilweise aufgehoben. Die Aufhebung der Entartung führt zur charakteristischen energetischen Aufspaltung der  $d$ -Zustände unmittelbar oberhalb der FERMI-Energie. Die

#### 4. Röntgenabsorption an freien Eisenschichten und Eisen

Aufspaltung der  $d$ -Zustände wurde bereits in anderen Arbeiten für die Zustandsdichte von Eisen festgestellt [137, 138]. Die Entartung der  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitale bleibt erhalten, da aus Gründen der Kristallsymmetrie die Änderungen der chemischen Umgebung für beide Orbitale an der Oberfläche gleich sind.

Für 1 ML ist die energetische Trennung dieser Zustände gering. Somit ergibt die Summe der orbitalaufgelösten Komponenten oberhalb der FERMI-Energie ein einzelnes Maximum im Minoritätskanal. Da im Einteilchenmodell das Absorptionsspektrum die, gemäß den Dipolauswahlregeln, projizierte Zustandsdichte der finalen Bandzustände ist, legt dieses Maximum das resultierende XANES-Spektrum fest. An der  $L_3$ -Absorptionskante ergibt sich hierdurch keine Schulter. Bei 2 ML liegt eine stärkere energetische Trennung der orbitalaufgelösten Komponenten vor. Dies resultiert in einer zusätzlichen Schulter im XANES der  $L_3$ -Kante. Die Zustandsdichte ändert sich wiederum, wenn weitere Eisenlagen hinzugefügt werden (siehe Abbildung 4.3).

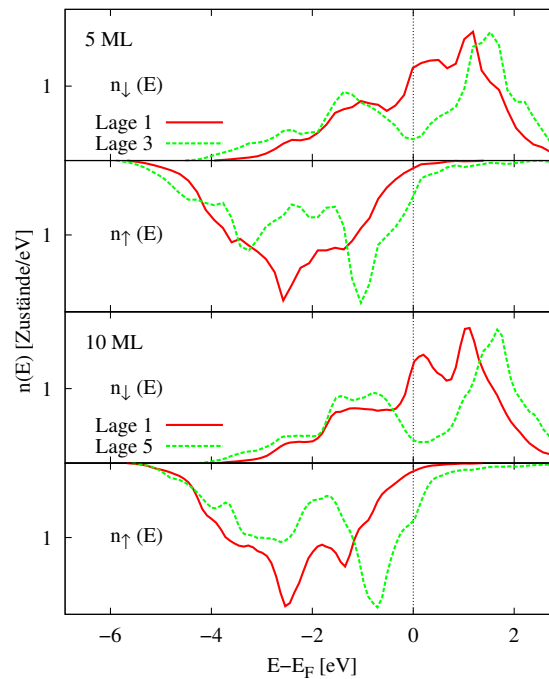


Abbildung 4.3.: Spinpolarisierte Zustandsdichte der  $d$ -Zustände für 5 ML und 10 ML Eisen. Für beide Schichtsysteme wurde die Zustandsdichte für die zum Vakuum angrenzende Lage 1 und die mittlere Lage dargestellt.

Sowohl bei 5 ML als auch bei 10 ML weist die an das Vakuum angrenzende Eisenlage (Lage 1) eine Aufspaltung der  $d$ -Resonanzen in den Zustandsdichten oberhalb der FERMI-Energie auf. Der Grund hierfür ist, wie im Fall der 2 ML, die Aufhebung der Entartung in den Komponenten der orbitalaufgelösten Zustandsdichte durch die Symmetriebrechung an der Oberfläche. Mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche wird der Unterschied in der chemischen Umgebung der  $d$ -Orbitale geringer. Hierdurch wird die energetische Entartung in den  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -gruppierten Zuständen schrittweise

#### 4. Röntgenabsorption an freien Eisenschichten und Eisen

wiederhergestellt. Bei 10 ML wird im Minoritätskanal für die die innere Eisenlage die Zustandsdichte des Eiseneinkristalls reproduziert. Die Resultate zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Berechnungen der Zustandsdichte von PAPANIKOLAOU et al. an einer Fe(001)-Oberfläche [139]. Das über die Eisenlagen summierte Absorptionsspektrum besitzt die Anteile der Oberfläche als auch die Anteile der inneren Eisenlagen. Für die dickeren Eisenschichten wird der Anteil des Absorptionsverhaltens an der Oberfläche am Gesamtspektrum weniger, was zu einer geringeren Ausprägung der Schulter an den  $L_3$ -Absorptionskanten führt. Dies wiederum reduziert die Aufspaltung der  $L_3$ -Kante im XMCD. Wie der Abb. 4.1 zu entnehmen ist, reproduzieren sowohl 5 ML als auch 10 ML weitestgehend das XANES-Spektrum des Eiseneinkristalls. Die Doppelstruktur im XMCD bei 5 ML resultiert aus dem asymmetrischen Verlauf des XANES-Spektrums an der  $L_3$ -Kante, welcher sich durch den Einfluss der Oberfläche ergibt. Für 10 ML erhält man ein XMCD, dass sich an der  $L_3$ -Kante nur noch geringfügig von dem des Eiseneinkristalls unterscheidet. In der Abb. 4.4 ist der lagen aufgelöste XMCD für 10 ML dargestellt.

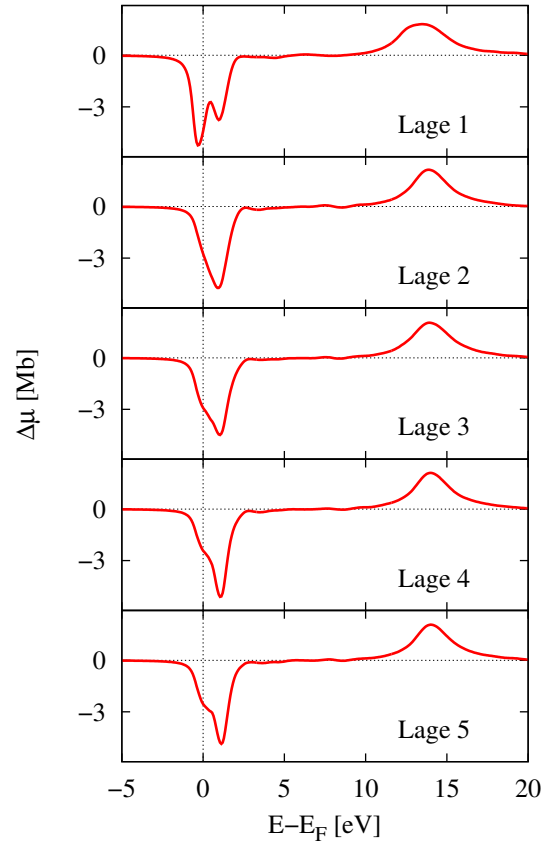


Abbildung 4.4.: Lagen aufgelöster XMCD der ersten 5 Eisenlagen einer freitragenden 10 ML Eisenschicht. Die Lage 1 bezeichnet die an das Vakuum angrenzende Eisenlage.

Der Einfluss der Oberfläche auf das lagen aufgelöste XMCD ist auf die erste Eisenlage



#### 4. Röntgenabsorption an freien Eisenschichten und Eisen

beschränkt. Bereits in der zweiten Eisenlage ergibt sich ein XMCD vergleichbar mit dem XMCD vom Eiseneinkristall. Der Dichroismus der Röntgenabsorption besitzt einen engen Zusammenhang mit den magnetischen Eigenschaften der Absorber. Um den Einfluss der Oberfläche auf Spin- und Orbitalmomente zu bestimmen, wird im Folgenden auf die magnetischen Momente der einzelnen Eisenlagen eingegangen. In Tab. 4.1 und Tab. 4.2 wurden die Spinmomente und die Orbitalmomente zusammengefasst.

$m_s$	1 ML	2 ML	5 ML	10 ML	Einkristall
Fe 1	3.22	2.79	3.06	2.99	
Fe 2		2.79	2.25	2.18	
Fe 3			2.53	2.39	
Fe 4				2.26	
Fe 5				2.23	2.25

Tabelle 4.1.: Spinmomente  $m_s$  [ $\mu_B$ ] der Atome in den einzelnen Eisenschichten und des Eiseneinkristalls.

$m_o$	1 ML	2 ML	5 ML	10 ML	Einkristall
Fe 1	0.17	0.07	0.11	0.13	
Fe 2		0.07	0.06	0.06	
Fe 3			0.05	0.05	
Fe 4				0.05	
Fe 5				0.05	0.05

Tabelle 4.2.: Orbitalmomente  $m_o$  [ $\mu_B$ ] der Atome in den einzelnen Eisenschichten und des Eiseneinkristalls.

Die Magnetisierungsrichtung wurde für alle Eisenlagen senkrecht zur Oberfläche orientiert. Innerhalb eines Systems von Eisenlagen konvergiert mit zunehmender Distanz von der Oberfläche das magnetische Spin- und Orbitalmoment gegen den Wert des Eiseneinkristalls. Dies lässt sich auf eine Lagenabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration im Minoritäts- bzw. Majoritätskanal zurückführen. In der Abb. 4.5 ist die Ladung im Majoritäts- bzw. Minoritätskanal für 10 ML als Funktion der Eisenlage dargestellt. In der Lage 1, welche die Oberfläche darstellt, ergibt sich eine große Ladungsdifferenz zwischen beiden Spinkanälen. Die große Ladungsdifferenz ist auf den geringeren Überlapp der Zustandsdichten der beiden Spinkanäle zurückzuführen, der aus einer Bandverschmälerung des VB an der FERMI-Energie resultiert. Hieraus resultiert das hohe magnetische Moment der ersten Eisenlage. Dieser Effekt ist charakteristisch für Oberflächen von Übergangsmetallen und wird auf die geringere Koordinationszahl der Oberflächenatome zurückgeführt. Die geringere Koordinationszahl führt zu einer geringeren  $d-d$ -Hybridisierung der Valenzbandzustände, wodurch die Bandbreite verringert wird [140].

In der zweiten Eisenlage ist die Ladungsdifferenz geringer als für den Eiseneinkristall. Wie man der Tab. 4.1 entnehmen kann, reproduziert das magnetische Spinnmoment dieses alternierende Verhalten. Mit zunehmender Distanz von der Oberfläche nähert sich sowohl die Ladung im Minoritätskanal als auch die Ladung im Majoritätskanal den Werten des Eiseneinkristalls an. Hierdurch ergibt sich für die inneren Eisenlagen ein magnetisches Moment entsprechend dem des Eiseneinkristalls.

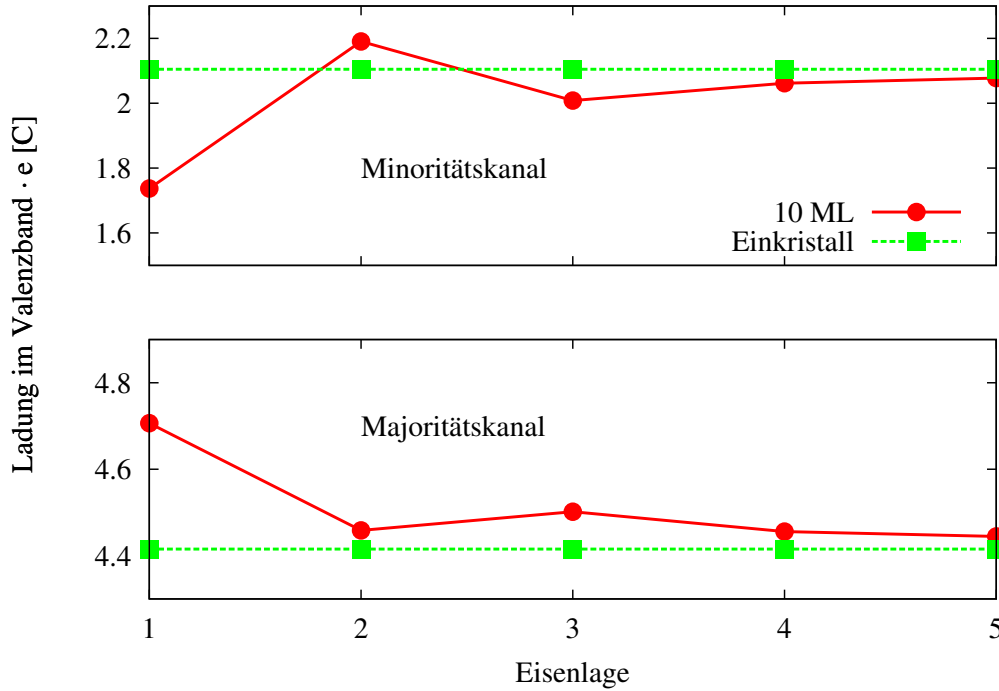


Abbildung 4.5.: Lagenabhängigkeit der Ladung des Valenzbandes im Majoritäts- und Minoritätskanal für 10 ML. Lage 1 bezeichnet die an das Vakuum grenzende Eisenlage. Die durchgezogenen Linien sollen das Auge führen.

### 4.3. Strukturänderungen beim Eiseneinkristall

Zur Simulation der strukturellen Änderungen wurde ausgehend vom Eiseneinkristall eine Verringerung der Kristallachsen in der  $x$ - $y$ -Ebene der Einheitszelle um 1% und 3% der Gitterkonstante der unverzerrten Einheitszelle angenommen. Unter der Randbedingung der Volumenerhaltung wurde die Änderung der  $z$ -Achse bestimmt. Hierbei wird eine plastische Verformung des Eiseneinkristalls angenommen, bei der im Gegensatz zur elastischen Verformung das Volumen praktisch erhalten bleibt [141]. Somit erhält man einen Übergang von der kubisch raumzentrierten Struktur zur tetragonal innenzentrierten Struktur des Eisens. In Abb. 4.6 sind die XANES-Spektren für den Eiseneinkristall, sowie bei 1% und 3% Verzerrung der Einheitszelle dargestellt. Es tritt eine Schulter im

#### 4. Röntgenabsorption an freien Eisenschichten und Eisen

XANES-Spektrum auf, welche für links- und rechts-zirkular polarisierte Röntgenstrahlung spiegelsymmetrisch ist. Wie in Abb. 4.6 dargestellt, führt dies bei der Differenzbildung zu einer Doppelstruktur im XMCD der  $L_3$ -Kante.

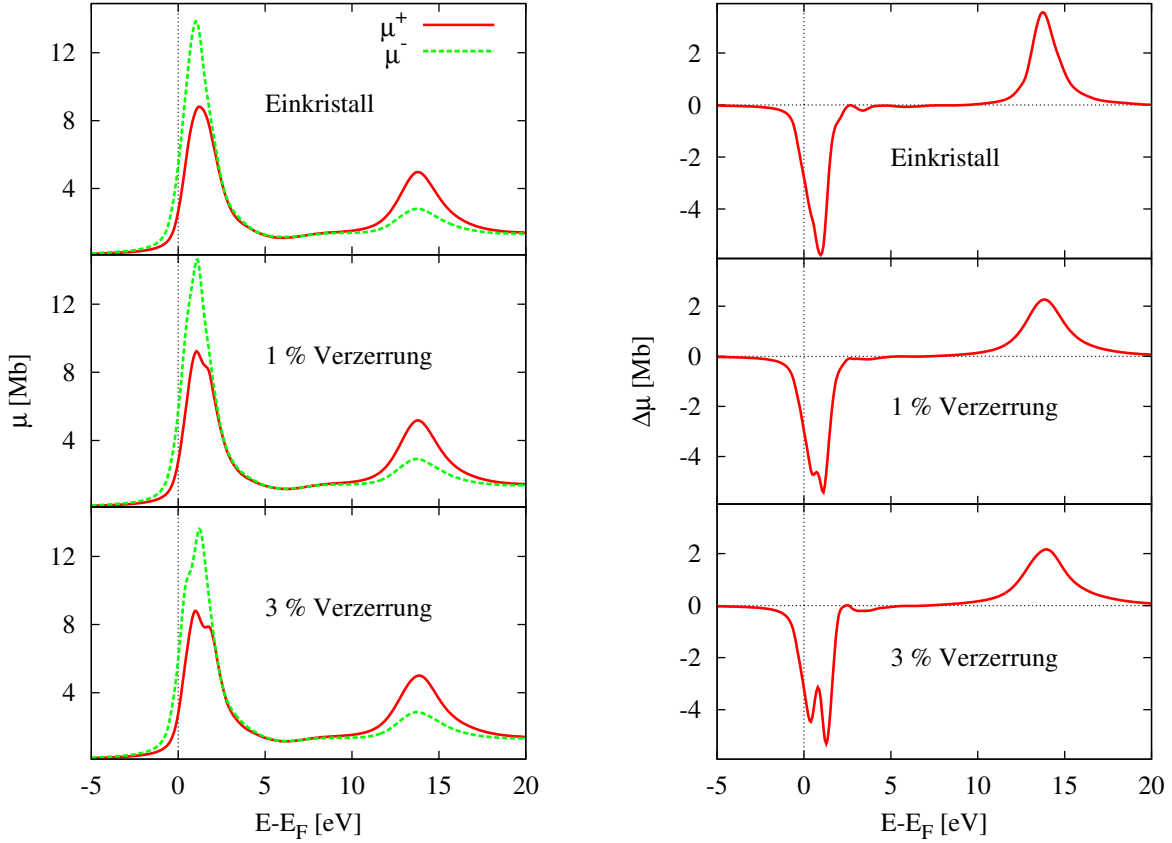


Abbildung 4.6.: XANES und XMCD für den Eiseneinkristall sowie für die 1% und 3% verzerrte Einheitszelle. Die Abszisse wurde zum Vergleich der theoretischen Spektren auf die FERMI-Energie bezogen.

In Analogie zum Einfluss der Oberfläche auf die orbitalaufgelöste Zustandsdichte ergibt sich bei Verzerrung der Einheitszelle eine Aufhebung der Entartung in den  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Zuständen (siehe Abb. 4.7). Dies führt auf die Zunahme der Feinstrukturen im XANES bzw. XMCD.

Bei den multiferroischen Systemen Fe/BTO und Co/BTO tritt sowohl eine Verzerrung der Gitterstruktur als auch der Einfluss der Oberfläche auf das Absorptionsverhalten auf. Eine eindeutige Trennung beider Einflüsse ist nicht möglich. Allerdings konnte gezeigt werden, dass durch beide Effekte eine Zunahme der Feinstrukturen in den Röntgenabsorptionsspektren und im XMCD zu erwarten ist. Ein wesentlicher Punkt, der bisher nicht berücksichtigt wurde, ist der Einfluss des Substrats, welches seinerseits die Oberflächengeometrie, d.h. die strukturellen Eigenschaften und insbesondere auch die

Verzerrung festlegt. Außerdem muss beachtet werden, dass die Titan- und Sauerstoffatome, in Bezug auf ihren Potentialverlauf an der Grenzfläche, andere Streuzentren als die Vakuumsphären im Fall der Rechnungen zu den freistehenden Eisenlagen bilden, was ebenso Änderungen der Röntgenabsorption zur Folge hat.

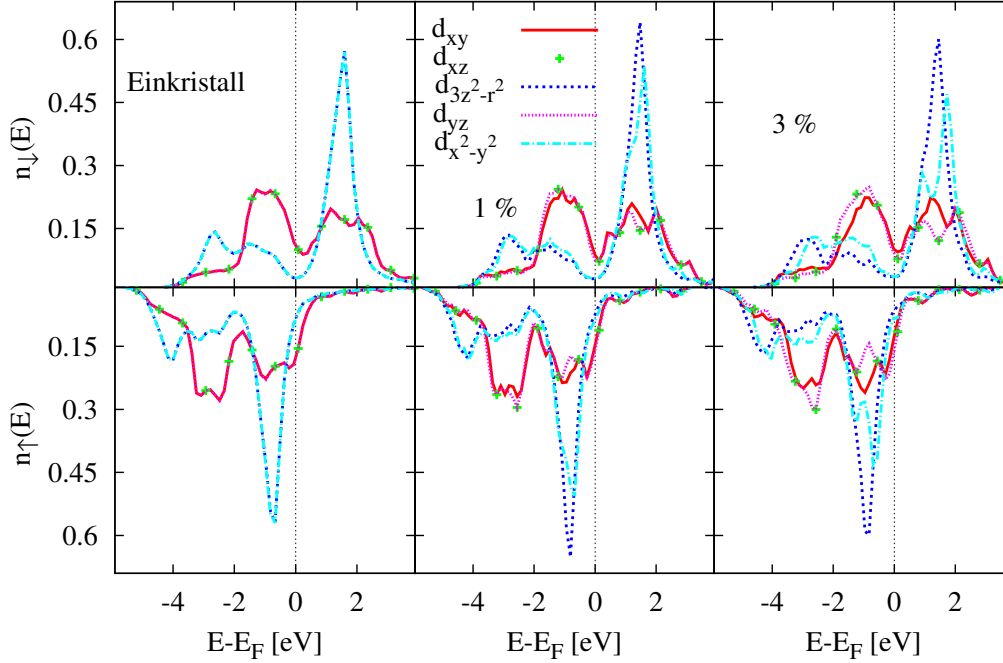


Abbildung 4.7.: Orbitalaufgelöste Zustandsdichten der  $d$ -Zustände für den Eiseneinkristall sowie bei 1% und 3% Verzerrung der Einheitszelle. Einheit der Ordinate [Zustände $\cdot$ eV $^{-1}$ ].

#### 4.4. Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass sowohl durch den Einfluss der Oberfläche als auch durch die Verzerrung der Einheitszelle charakteristische Änderungen in den XANES-Spektren und im XMCD hervorgerufen werden. Beide Effekte wirken sich auf die Elektronenstruktur der  $d$ -Zustände des Eisens aus und führen zu einer Aufhebung der Entartung der orbitalaufgelösten Zustände. Hierdurch entstehen Feinstrukturen im XANES, die bei Differenzbildung charakteristische Feinstrukturen im XMCD hervorrufen. Für dünne Schichten haben beide Effekte einen wesentlichen Einfluss auf das Absorptionsverhalten. Neben der Berechnung des lagen aufgelösten XMCD wurden die magnetischen Spin- und Orbitalmomente bestimmt, um den Oberflächeneinfluss auf diese physikalischen Größen zu ermitteln.

# 5. XANES und XMCD an multiferroischen Systemen

## 5.1. Einleitung

Das System Fe/BTO ist eines der multiferroischen Systeme, die als Prototyp zur Untersuchung der magnetoelektrischen Kopplung verwendet werden. Im Folgenden wird eine spektroskopische Charakterisierung im Bereich ultradünner Eisenlagen (1-3 ML) mittels *ab initio* Methoden durchgeführt. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie ermöglicht dabei einen Einblick in die strukturellen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften an den multiferroischen Grenzflächen. Hierfür wurden die Röntgenabsorptionsspektren im kantennahen Bereich (XANES) und der magnetische Dichroismus (XMCD) berechnet. Es wird die Abhängigkeit des XANES und des XMCD von der Lagendicke der Eisenschichten und von der Polarisation des BTO dargestellt.

Neben den XANES-Spektren und dem XMCD werden weitere magnetooptische Effekte, wie KERR- und FARADAY-Rotation, im Energiebereich der kantennahen Röntgenabsorption untersucht.

Ausgangspunkt für die Charakterisierung der multiferroischen Systeme ist ein *multicode*-Ansatz, der das sukzessive Anwenden verschiedener *ab initio* Formalismen vorsieht. Jeder dieser Formalismen ist hierbei auf den vorgesehenen Anwendungsbereich spezialisiert [18, 24]. Die Berechnung der Absorptionsspektren und des Dichroismus beruhen auf einem voll relativistischen Formalismus, der die Untersuchung des anisotropen Verhaltens von Spin-, Orbitalmomenten und Absorptionsverhalten ermöglicht.

Der Formalismus, der zur Berechnung der Elektronenstruktur und der Absorptionsspektren eingesetzt wurde, kann zur voll relativistischen Berechnung der selbstkonsistenten Potentiale verwendet werden [24]. Aufgrund der Ergebnisse zur Elektronenstruktur des BTO (siehe Kap. 3) wurde auch eine voll relativistische Bestimmung der selbstkonsistenten Potentiale für das multiferroische System Fe/BTO durchgeführt.

Als alternatives Ferromagnetikum wurden Cobaltschichten auf BTO untersucht. Die Struktur der Systeme entspricht hierbei weitestgehend denen von Fe/BTO. Es wird ebenfalls die Abhängigkeit des Absorptionsverhaltens von der Lagendicke des Cobalts und von der Orientierung der Polarisation des BTO betrachtet.

## 5.2. Eisen auf BaTiO<sub>3</sub>

### 5.2.1. Konstruktion der Supercellen und Details der Rechnungen

Zur Berechnung der magnetischen und spektroskopischen Eigenschaften der Fe/BTO-Systeme wurden die Supercellen, d.h. die relaxierte Struktur und die selbstkonsistenten Potentiale aus [18] verwendet. Die Supercellen wurden aus fünf Einheitszellen des BTO konstruiert, sodass deren innere Potentiale die Zustandsdichte eines BTO-Einkristalls reproduzieren. Die grundlegende Struktur ist die nach HERMANN-MAUGUIN P/4mm klassifizierte Einheitszelle, deren Gitterparameter und Atompositionen theoretisch ermittelt wurden (siehe Tab. 3.2). Aufgrund einer gegenläufigen Auslenkung der Sauerstoff- und Titanatome bzgl. der  $z$ -Achse entsteht für die tetragonal verzerzte Einheitszelle eine remanente elektrische Polarisation. Die Grenzfläche zwischen beiden Ferroika wurde durch eine TiO<sub>2</sub>-Lage simuliert, welche durch experimentelle und theoretische Studien nachgewiesen wurde [142, 143].

Da die kristallographische Ausrichtung der beiden Ferroika grundlegend für die Materialeigenschaften des Fe/BTO-Systems ist, soll detaillierter auf den Aufbau der Grenzfläche und die Position der Eisenatome eingegangen werden. In der Abb. 5.1 ist der Aufbau der Supercelle dargestellt.

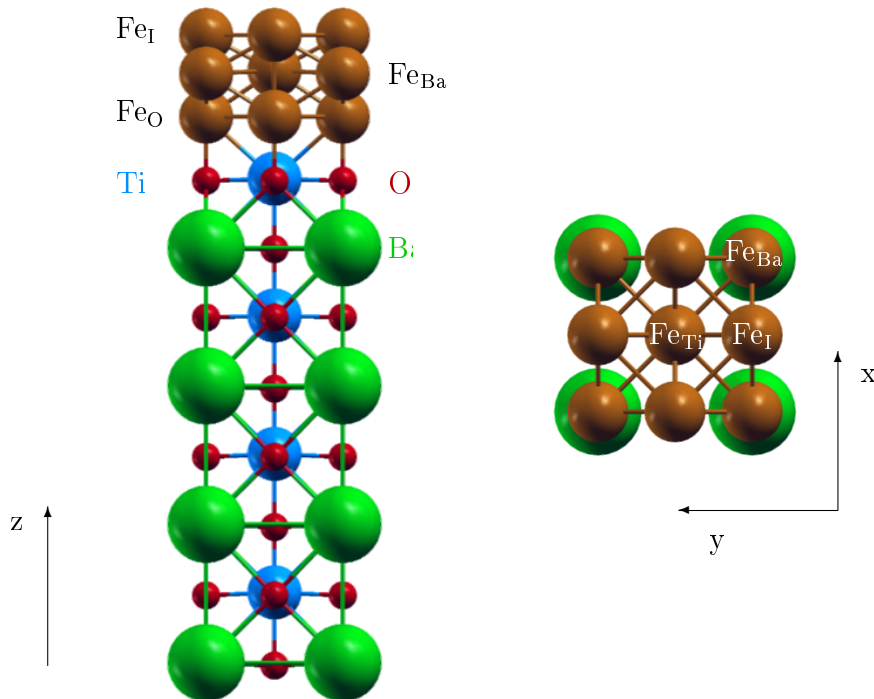


Abbildung 5.1.: Seitenansicht (links) und Aufsicht (rechts) eines Ausschnitts aus der Supercelle für 3 ML Fe/BTO.

## 5. XANES und XMCD an multiferroischen Systemen

Die [100]-Richtung der Eisenschichten in der krz-Struktur zeigt in die [110]-Richtung des BTO(001). In jeder Eisenlage gibt es zwei Eisenatome pro Einheitszelle. In der ersten Lage sitzen die Eisenatome ( $\text{Fe}_\text{O}$ ) direkt über den Sauerstoffatomen der  $\text{TiO}_2$ -terminierten BTO(001)-Oberfläche. In der zweiten Lage liegen zwei Atompositionen mit unterschiedlicher chemischer Umgebung vor. Ein Eisenatom ( $\text{Fe}_\text{Ba}$ ) sitzt über dem Bariumatom, das zweite Eisenatom ( $\text{Fe}_\text{Ti}$ ) nimmt die Position oberhalb des Titanatoms ein. In der dritten Lage sitzen die Eisenatome ( $\text{Fe}_\text{I}$ ) direkt über den Eisenatomen der ersten Lage, was eine tetragonal innenzentrierte Gitterstruktur ergibt. Die Superzellen wurden durch fünf Lagen leere ASA-Kugeln voneinander getrennt, welche das an die Eisenoberfläche anschließende Vakuum simulieren. Interessant ist die Tatsache, dass durch die Relaxation der Sauerstoff- und Titanatome an der Grenzfläche die tetragonale Verzerrung im Gegensatz zum BTO-Einkristall reduziert wird. Weiterhin beträgt das Volumen der Einheitszelle der Eisenschichten nur ca. 78% des Volumens der Einheitszelle des Eiseneinkristalls. In der Tab. 5.1 sind die senkrechten Abstände  $d$  der Atome der voll relaxierten Grenzfläche dargestellt.

$d$			1 ML Fe		2 ML Fe		3 ML Fe	
			$P_\uparrow$	$P_\downarrow$	$P_\uparrow$	$P_\downarrow$	$P_\uparrow$	$P_\downarrow$
$\text{Fe}_\text{I}$	-	$\text{Fe}_\text{Ba}$					1.114	1.134
$\text{Fe}_\text{Ba}$	-	$\text{Fe}_\text{O}$			1.054	1.049	1.241	1.218
$\text{Fe}_\text{Ti}$	-	Ti			2.918	2.971	3.121	3.214
$\text{Fe}_\text{O}$	-	O	1.781	1.774	1.855	1.856	1.849	1.843
Ti	-	O	0.068	-0.019	0.037	-0.046	0.062	-0.040

Tabelle 5.1.: Senkrechte Abstände  $d$  [ $\text{\AA}$ ] der Atome an der voll relaxierten Grenzfläche in Abhängigkeit von der Schichtdicke des Eisens und der Polarisation des BTO ( $P_\uparrow$ ,  $P_\downarrow$ ) [B14, 18].

Die Relaxation der Positionen von Titan und Sauerstoff an der Grenzfläche führen zu einer Verringerung der tetragonalen Verzerrung des BTO. Neben den relaxierten senkrechten Abständen ergibt sich für die Eisenatome an der Grenzfläche, aufgrund des Substrats, eine reduzierte Gitterkonstante in der Eisenebene ( $2.79 \text{ \AA}$ ) im Vergleich zum Eiseneinkristall ( $2.86 \text{ \AA}$ ) [B14]. Neben dem Einfluss der Oberfläche auf das Absorptionsverhalten der Eisenatome ergibt sich zusätzlich auch der Einfluss der Verzerrung (siehe Kap. 4).

Die Potentiale in [18] wurden spinpolarisiert skalar-relativistisch bestimmt. Die Absorptionsspektren wurden, ausgehend von diesen Potentialen, voll relativistisch berechnet [24]. Neben dem Absorptionskoeffizienten wurde die elektronische Struktur der Systeme ermittelt. Insbesondere das Spin- und Orbitalmoment als auch die Zustandsdichte wurden zur Charakterisierung berechnet.

Die Magnetisierungsrichtung wurde in die kristallographische  $z$ -Richtung der Superzelle gelegt und die Polarisation der Röntgenstrahlung für die Berechnung des XMCD geändert. Die Normale der Schwingungsebene des Polarisationsvektors ist hierbei parallel

zur Magnetisierungsrichtung der Superzelle ausgerichtet. Der für die  $L_{2,3}$ -Kanten berechnete Absorptionskoeffizient und der zirkulare magnetische Dichroismus wurden auf die Anzahl der Absorber normiert, um einen Vergleich der verschiedenen Fe/BTO-Systeme zu ermöglichen. Alle Spektren unterliegen einer Verbreiterung durch die Lebensdauer des Rumpfloches sowie einer energieabhängigen Verbreiterung, die von der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen abhängt [103]. Für den Einfluss der endlichen Lebensdauer wurde für die  $L_2$ -Kante 0.37 eV und für die  $L_3$ -Kante 0.2 eV gewählt [59]. Der gerätetechnische Einfluss auf die Verbreiterung wurde vernachlässigt, um vorerst Aussagen unabhängig vom Experiment treffen zu können.

### 5.2.2. Elektronische Eigenschaften

Im Nachfolgenden soll auf die Berechnung der Zustandsdichte zur Charakterisierung der Elektronenstruktur eingegangen werden. Die Zustandsdichten sind für die Interpretation der berechneten XANES-Spektren von wesentlicher Bedeutung, da gemäß der Einteilchennäherung der Röntganabsorption (IPA - independent particle approximation) die Spektren als, nach den Dipolauswahlregeln, projizierte Zustandsdichte der unbesetzten Zustände interpretiert werden können. Hier bietet sich die Darstellung der nach der magnetischen Quantenzahl  $m_l$  aufgelösten Zustandsdichte an, um die Feinstrukturen der XANES-Spektren auf die im Festkörper vorliegende Elektronenkonfiguration zurückführen zu können. Die Auswahlregeln lauten dann  $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta m_l = \pm 1$ ,  $\Delta m_s = 0$ . Mit der Darstellung über reelle Kugelflächenfunktionen kann eine anschauliche Interpretation im Orbitalbild erfolgen, wobei die Bindungsverhältnisse im Festkörper durch die Wechselwirkung zwischen der Ausrichtung der einzelnen Orbitale und deren chemischer Umgebung interpretiert werden können. In der Abb. 5.2 sind die orbitalaufgelösten Zustandsdichten für 1 ML, 2 ML und 3 ML Fe/BTO dargestellt. Im Anhang findet man die entsprechenden  $m_l$ -aufgelösten Zustandsdichten (siehe Abb. A.1). In allen nachfolgenden Abbildungen in denen die Ordinatenwerte für eine bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt wurden, handelt es sich um einen rein qualitativen Vergleich der gezeigten Kurvenverläufe.

Die Eisenatome an der Grenzfläche ( $\text{Fe}_O$ ) zeigen deutliche Unterschiede in der Zustandsdichte zwischen den betrachteten Systemen. Sie reagieren sehr empfindlich auf die unterschiedlichen Relaxationen an den Grenzflächen bei Änderung der Anzahl der Eisenlagen.

Das System 2 ML Fe/BTO befindet sich im Gegensatz zu 1 ML und 3 ML Fe/BTO im ferrimagnetischen Zustand mit besonderer Konfiguration der magnetischen Momente der Eisenatome. Charakteristisch für diesen ferrimagnetischen Zustand ist die Richtungsänderung des magnetischen Momentes zwischen  $\text{Fe}_{\text{Ti}}$  und  $\text{Fe}_{\text{Ba}}$ .

Für 3 ML Fe/BTO sind die Unterschiede in der Zustandsdichte zwischen  $\text{Fe}_{\text{Ti}}$  und  $\text{Fe}_{\text{Ba}}$  geringer. Der differenzierende Einfluss der Grenzfläche auf die zweite Eisenlage ergibt sich aus den verschiedenen atomaren Nachbarn Barium und Titan in der ersten und zweiten atomaren Lage des BTO. Interessant ist, dass sowohl für 2 ML als auch für 3 ML in der zweiten Eisenlage die orbitalaufgelösten Zustände  $d_{yz}$  und  $d_{xz}$  entartet sind.



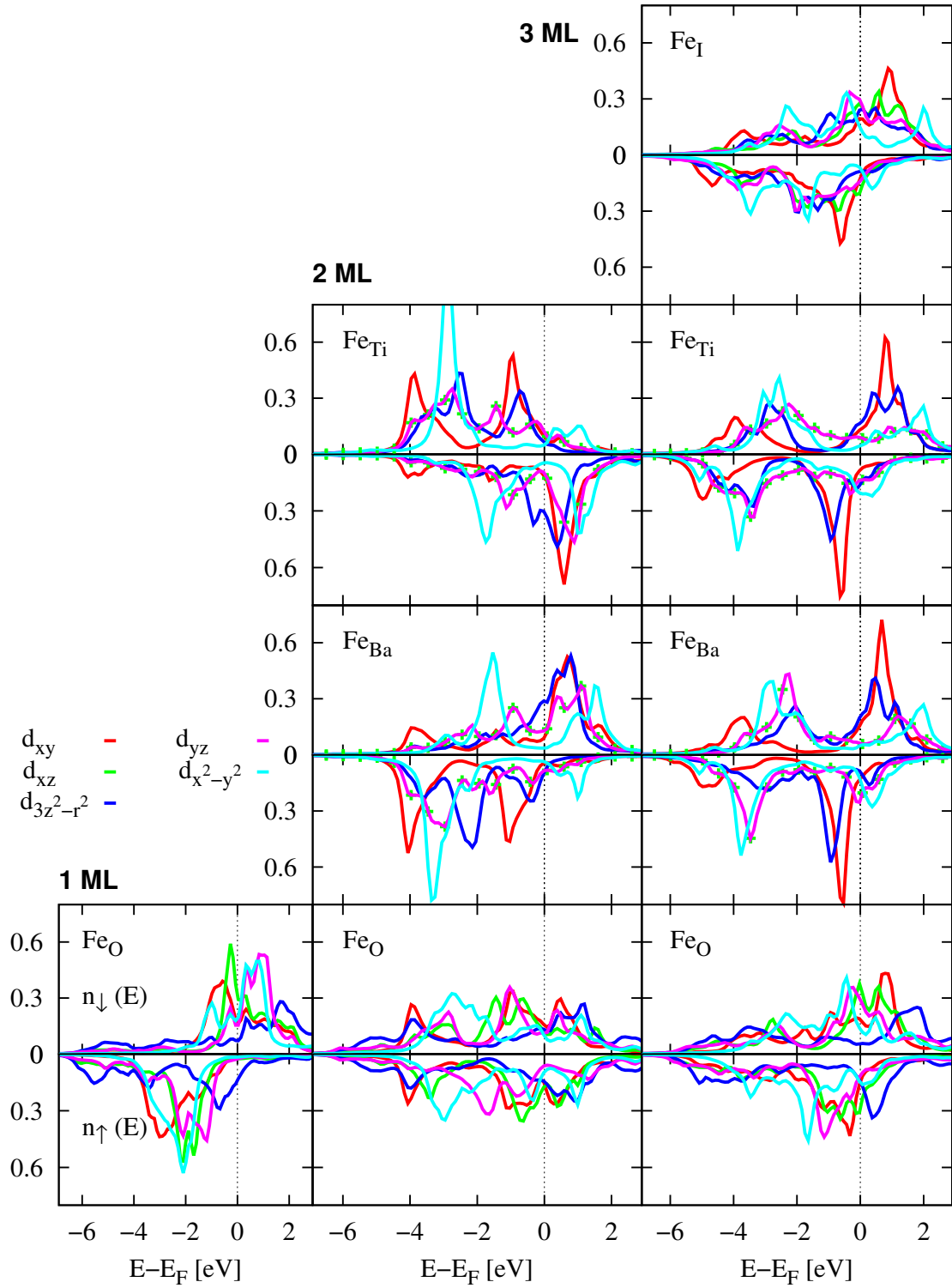


Abbildung 5.2.: Orbitalaufgelöste Zustandsdichten der  $d$ -Zustände für 1 ML, 2 ML und 3 ML Fe/BTO. Polarisation des BTO  $P_{\uparrow}$ . Einheit der Ordinate [Zustände $\cdot$ eV $^{-1}$ ].

Im Orbitalbild (siehe Abb. 5.3) kann dies darauf zurückgeführt werden, dass sich die entsprechenden Orbitale ( $d_{xz}$  und  $d_{yz}$ ) in der gleichen chemischen Umgebung befinden. An der Grenzfläche ist die Entartung dieser Zustände bei allen Systemen aufgehoben, was unmittelbar durch den Einfluss des Substrates hervorgerufen wird. Eines der Orbitale besitzt als unmittelbaren Nachbarn Titan, während das andere Orbital in Richtung des Bariums ausgerichtet ist. Bei 3 ML Fe/BTO ist die Entartung dieser Zustände an der Oberfläche ( $\text{Fe}_I$ ) ebenfalls aufgehoben. Wie bei den Grenzflächenatomen ( $\text{Fe}_O$ ), ist dies auf die Unterschiede in den Nachbaratomen ( $\text{Fe}_{\text{Ba}}$  und  $\text{Fe}_{\text{Ti}}$ ) zurückzuführen.

Die Grenzfläche zwischen Eisen und BTO zeigt somit einen wesentlichen Einfluss auf die sich unmittelbar anschließende Eisenlage. Der direkte Einfluss der Grenzfläche ist auch in der zweiten Eisenlage erkennbar, was später ebenfalls im lagen aufgelösten XMCD für 2 ML Fe/BTO zu sehen ist.

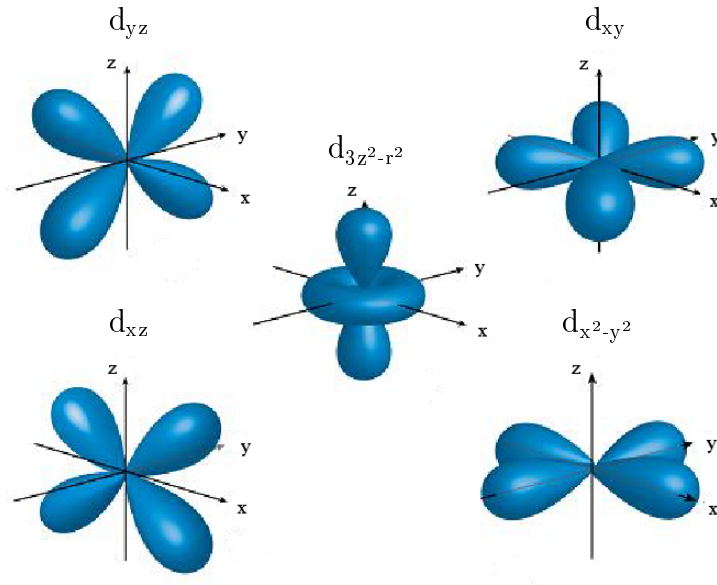


Abbildung 5.3.: Darstellung der  $d$ -Zustände im Orbitalbild [144].

Um den Einfluss der Grenzfläche auf die Zustandsdichte an der FERMI-Energie zu ermitteln, wurde in der Abb. 5.4 der Vergleich mit dem Eiseneinkristall und einer freistehenden Eisenlage dargestellt. Die Zustandsdichte an der FERMI-Energie wird beim Eiseneinkristall sowie bei 1 ML Eisen (freistehend) und 1 ML Fe/BTO durch die  $d$ -Zustände dominiert. Sowohl für 1 ML Eisen als auch für 1 ML Fe/BTO tritt eine stärkere Lokalisation der Elektronenzustände auf. Die Lokalisation der  $d$ -Zustände betrifft beide Spinkanäle und wirkt sich auch auf die unbesetzten Bandzustände aus. Die Unterschiede in den Zustandsdichten resultieren aus der Symmetriebrechung durch die Oberfläche bzw. durch die reduzierte Koordinationszahl [145–148].

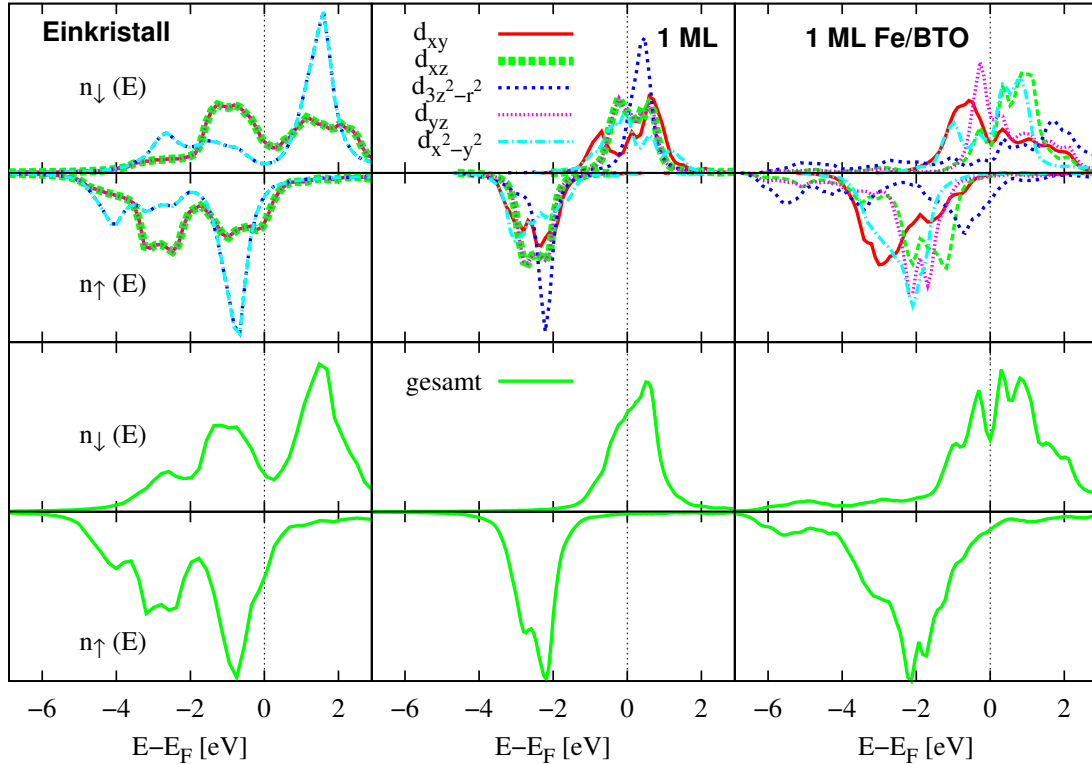


Abbildung 5.4.: Orbitalaufgelöste Zustandsdichte der  $d$ -Zustände für den Eiseneinkristall, 1 ML freistehender Eisenlage und für 1 ML Fe/BTO (Polarisation des BTO  $P_{\uparrow}$ ).

Ausserdem kann der Abb. 5.4 entnommen werden, dass die orbitalaufgelösten Zustandsdichten bzgl.  $d_{xz}$ -Orbital und  $d_{yz}$ -Orbital für die freistehende Eisenlage entartet sind, die Aufhebung der Entartung bei 1 ML Fe/BTO also einen reinen Grenzflächeneffekt darstellt.

Ein weiterer interessanter Aspekt betrifft die Zustandsdichte der Grenzflächenatome Sauerstoff und Titan. In Abb. 5.5 ist zu erkennen, dass die Zustandsdichten des Majoritäts- und Minoritätskanals unterhalb der FERMI-Energie des jeweiligen Atoms verschieden sind. Hieraus resultiert ein magnetisches Moment für die Grenzflächenatome. Im Gegensatz zu einer freien BTO-Oberfläche ohne Störstellen, bei welcher Titan und Sauerstoff kein magnetisches Moment aufweisen. Die Induzierung der magnetischen Momente an den Grenzflächenatomen verweist somit auf die Wechselwirkung zwischen Eisen und BTO und wurde ebenfalls in anderen theoretischen Arbeiten zum Multiferroika Fe/BTO festgestellt [18, 149]. Mit der Reproduktion der, an den Grenzflächenatomen induzierten, magnetischen Momenten konnte nochmals die Genauigkeit der verwendeten transformierten Potentiale verifiziert werden.

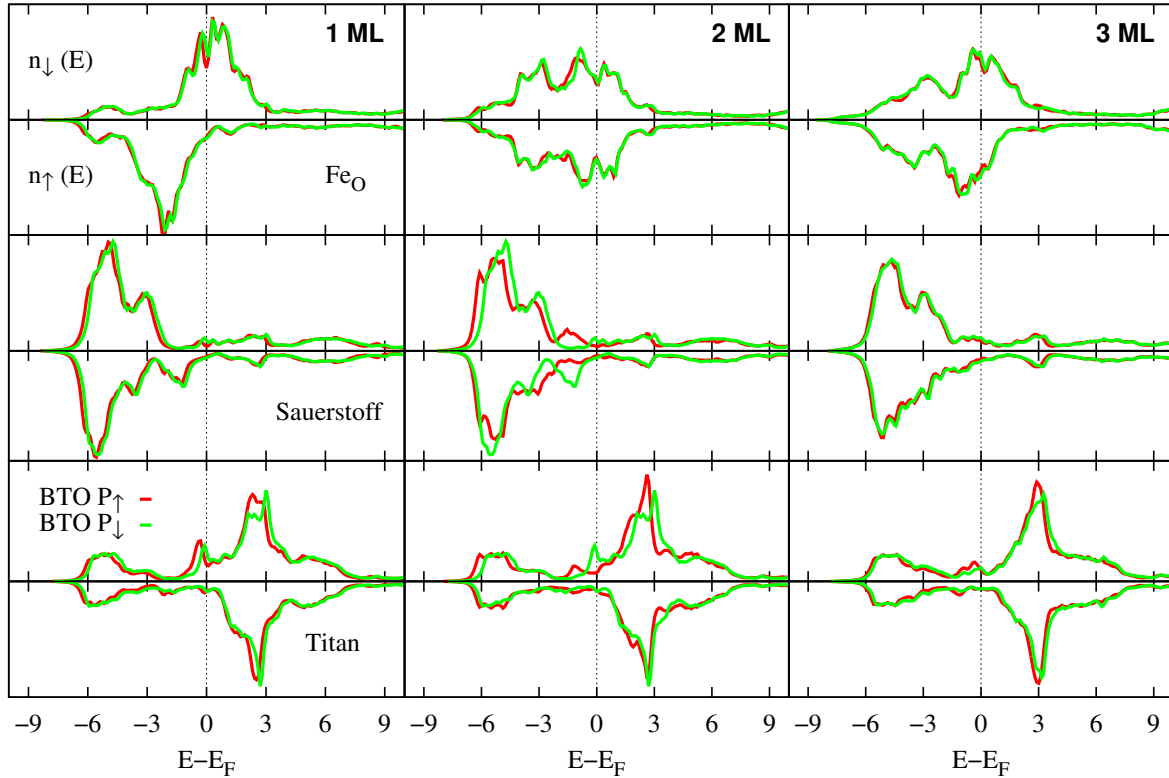


Abbildung 5.5.: Spinpolarisierte Zustandsdichten der Grenzflächenatome Fe<sub>O</sub> (*d*-Zustände), Titan (*d*-Zustände) und Sauerstoff (*p*-Zustände) für 1 ML, 2 ML und 3 ML Fe/BTO. Es wurden beide Polarisation des BTO dargestellt ( $P_{\uparrow}$ ,  $P_{\downarrow}$ ).

Im Folgenden soll auf die magnetischen Momente der Eisenatome der Fe/BTO-Systeme eingegangen werden. In der Tab. 5.2 sind die Spinnmomente und in der Tab. 5.3 die Orbitalmomente einer voll relativistischen Rechnung dargestellt. Die Ergebnisse für die Spinnmomente zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Resultaten anderer Arbeiten (siehe [18]).

Die voll relativistische Rechnung ergibt eine Zunahme des Spin- und Orbitalmomentes beim Übergang vom Eiseneinkristall ( $m_s = 2.25 \mu_B$ ,  $m_o = 0.05 \mu_B$ ) zur Monolage. Die Erhöhung des magnetischen Momentes wird durch die reduzierte Koordinationszahl der Eisenatome an der Oberfläche hervorgerufen. Die hieraus resultierende stärkere Lokalisation der *d*-Zustände an der FERMI-Energie führt zu einem größeren Unterschied in der Besetzungszahl von Majoritäts- und Minoritätskanal. Neben diesem Oberflächeneffekt ist der Einfluss der Grenzfläche zu berücksichtigen. Das Wechselspiel zwischen reduzierter Koordinationszahl und der Relaxation an der Grenzfläche ist ebenso bestimmend für die magnetischen Eigenschaften der Eisenatome. Hierdurch wird die Hybridisierung zwischen den Eisen 3*d*- und den Titan 3*d*-Zuständen sowie zwischen den Eisen 3*d*- und den Sauerstoff 2*p*-Zuständen festgelegt, was wiederum den Betrag des magnetischen Momentes bestimmt [16–18]. Ein Resultat hiervon ist die Zunahme des magnetischen

## 5. XANES und XMCD an multiferroischen Systemen

Momentes für 1 ML Fe/BTO, bei Änderung der Polarisation des BTO. Für  $P_{\downarrow}$  ist der Abstand zwischen Eisen und Titan kleiner als für  $P_{\uparrow}$ , wodurch sich ein größerer Überlapp der  $d$ -Zustände beider Atome ergibt. Dies führt zu einer Zunahme der Ladungsdichte im Minoritätskanal des Eisens, was zu einem größeren magnetischen Moment führt [18]. Für  $P_{\downarrow}$  erhält man sowohl aus der spinpolarisierten [18] als auch aus der voll relativistischen Rechnung [B14] ein höheres Spinmoment als für  $P_{\uparrow}$ . Ebenso nimmt das orbitale Moment zu.

$m_s$	1 ML Fe		2 ML Fe		3 ML Fe	
	$P_{\uparrow}$	$P_{\downarrow}$	$P_{\uparrow}$	$P_{\downarrow}$	$P_{\uparrow}$	$P_{\downarrow}$
$Fe_I$					1.77	1.87
$Fe_{Ti}$			-2.13	-1.94	1.50	1.51
$Fe_{Ba}$			2.28	2.17	1.27	1.23
$Fe_O$	2.83	2.84	0.0	0.0	1.09	1.00
Ti	-0.21	-0.07	0.0	-0.01	-0.09	-0.01
O	0.09	0.10	0.0	-0.01	0.02	0.02

Tabelle 5.2.: Spinmomente  $m_s$  [ $\mu_B$ ] für 1 ML, 2 ML und 3 ML Fe/BTO einer voll relativistischen Rechnung, selbstkonsistente Potentiale mittels spinpolarisierter skalar-relativistischer ASA-Rechnung.

$m_o$	1 ML Fe		2 ML Fe		3 ML Fe	
	$P_{\uparrow}$	$P_{\downarrow}$	$P_{\uparrow}$	$P_{\downarrow}$	$P_{\uparrow}$	$P_{\downarrow}$
$Fe_I$					0.08	0.09
$Fe_{Ti}$			-0.05	-0.04	0.02	0.02
$Fe_{Ba}$			0.05	0.05	0.0	0.01
$Fe_O$	0.11	0.13	0.0	0.0	0.05	0.05
Ti	0.0	-0.01	0.0	0.0	0.0	-0.01
O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Tabelle 5.3.: Orbitalmomente  $m_o$  [ $\mu_B$ ] für 1 ML, 2 ML und 3 ML Fe/BTO einer voll relativistischen Rechnung, selbstkonsistente Potentiale mittels spinpolarisierter skalar-relativistischer ASA-Rechnung.

Zur weiterführenden Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften der Eisenatome kann die Differenz der spinpolarisierten Potentiale verwendet werden. Diese Differenz wird hierbei als Magnetisierungsdichte  $m(\mathbf{r})$  interpretiert, aus der sich im Rahmen des STONER-Modells das magnetische Spinmoment berechnen lässt [150].

Das magnetische Spinmoment eines Atoms kann über die Differenzen der Zustandsdichten der beiden Spinkanäle definiert werden. Mit der GREEN-Funktion lässt sich die

Gleichung umschreiben und mit den spinpolarisierten Potentialen  $V^{\uparrow(\downarrow)} = V^0 + \Delta V^{\uparrow(\downarrow)}$  in Beziehung setzen [150].

$$m_s = \mu_B \int_{-E_F}^{E_F} dE \left( n_0^{\uparrow}(E) - n_0^{\downarrow}(E) \right) \quad (5.1)$$

$$= -\frac{\mu_B}{\pi} \Im \int_{-E_F}^{E_F} dE \int_{V_{WS}} d^3r \left[ G_{00}^{\uparrow}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E) - G_{00}^{\downarrow}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E) \right] \quad (5.2)$$

$$= -\frac{\mu_B}{\pi} \Im \int_{-E_F}^{E_F} dE \int_{V_{WS}} d^3r \left[ G_{00}^0 (\Delta V^{\uparrow} - \Delta V^{\downarrow}) G_{00}^0 \right] + O(\Delta V^3) \quad (5.3)$$

Hierbei bezeichnet  $n_0^{\uparrow(\downarrow)}$  die lokale Dichte im jeweiligen Spinkanal des Absorbers und  $G_{00}^{\uparrow(\downarrow)} = G_{00}^0 + G_{00}^0 V^{\uparrow(\downarrow)} G_{00}^{\uparrow(\downarrow)}$  die GREEN-Funktion am Absorber, welche die Streuung am spinpolarisierten Potential beschreibt. Im Rahmen der ASA sind die Potentiale nur vom Betrag des Atomradius abhängig, was ebenso für die Differenz der Potentiale gilt (siehe Abb. 5.6). Die Differenz der spinpolarisierten Potentiale ist für beide Polarisationen des BTO fast identisch, d.h. der Einfluss der Änderung der Polarisation des BTO auf den Verlauf der Magnetisierungsdichte ist gering. Im Vergleich zum Eiseneinkristall erhält man für 1 ML Fe/BTO quantitativ höhere Werte, was zur beschriebenen Erhöhung des magnetischen Momentes führt. Qualitativ entspricht die Magnetisierungsdichte für 1 ML Fe/BTO der des Eiseneinkristalls.

In der oberen Eisenlage des Systems 2 ML Fe/BTO spiegelt der Verlauf der Magnetisierungsdichte für  $\text{Fe}_{\text{Ti}}$  und  $\text{Fe}_{\text{Ba}}$  den ferrimagnetischen Systemzustand wieder. Aus der Änderung im Betrag und Vorzeichen resultiert das alternierende magnetische Spinmoment für  $\text{Fe}_{\text{Ti}}$  und  $\text{Fe}_{\text{Ba}}$ . Für die Eisenatome an der Grenzfläche ( $\text{Fe}_{\text{O}}$ ) ist die Magnetisierungsdichte über den gesamten Radius der WIGNER-SEITZ-Zelle kaum von null verschieden. Es existiert somit eine unmagnetische Eisenlage unmittelbar an der Grenzfläche [18]. Der größte Unterschied, bei einer Änderung der Polarisation des BTO, tritt für 2 ML beim Eisenatom  $\text{Fe}_{\text{Ti}}$  in der obersten Lage auf. Die Kopplung an die Grenzfläche ist für dieses Atom offensichtlich am stärksten ausgeprägt. Der qualitative Verlauf der Magnetisierungsdichte für 2 ML entspricht der beim Eiseneinkristall und 1 ML Fe/BTO.

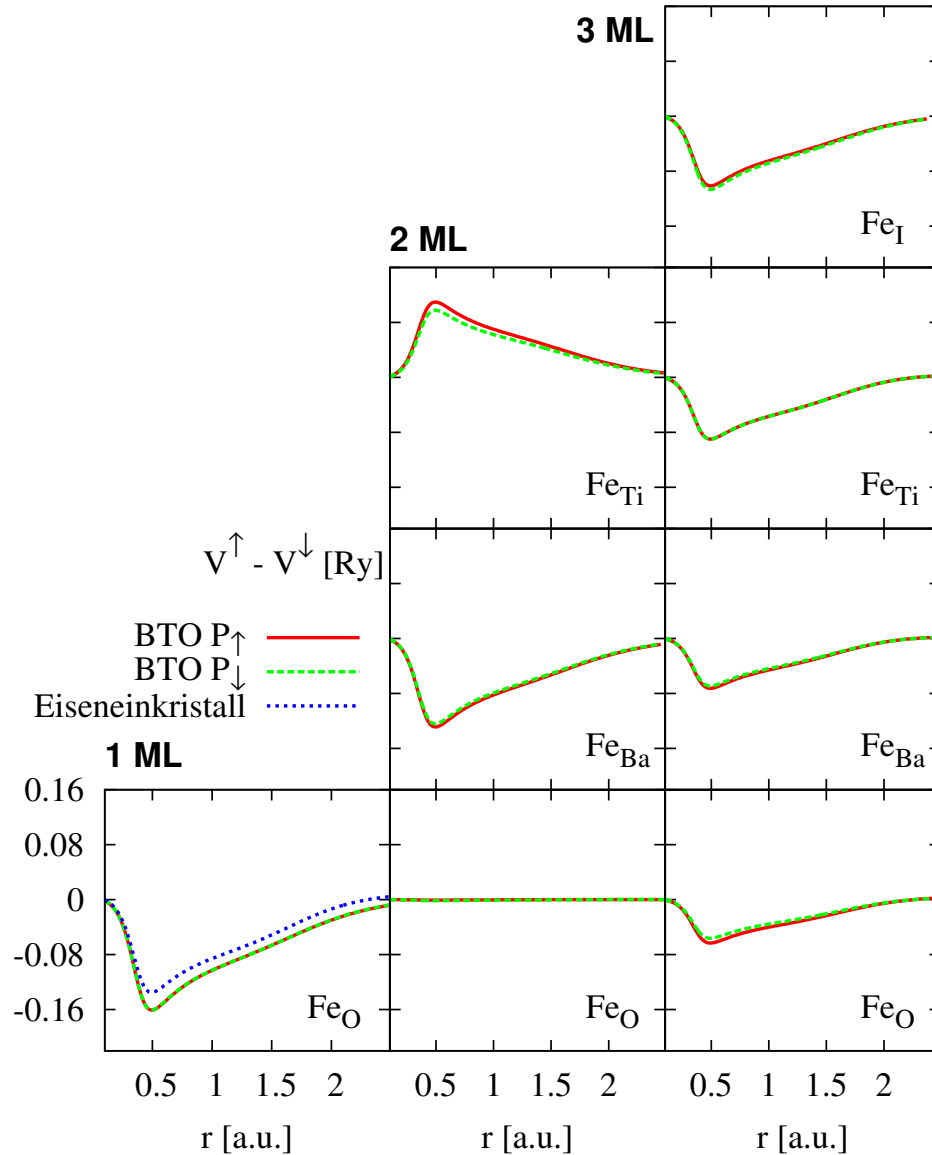


Abbildung 5.6.: Differenz der spinpolarisierten ASA-Potentiale der Eisenatome für den Eiseneinkristall sowie für 1 ML, 2 ML und 3 ML Fe/BTO. Es wurden beide Polarisations des BTO dargestellt ( $P_{\uparrow}$ ,  $P_{\downarrow}$ ).

Für 3 ML Fe/BTO erhält man das typische Verhalten für einen ferromagnetischen Zustand. Die Maxima in den einzelnen Kurvenverläufen sind kleiner als bei 1 ML und 2 ML Fe/BTO. Hieraus resultieren die kleineren magnetischen Spinmomente (siehe Tab. 5.2). Der Verlauf der Differenzen der spinpolarisierten Potentiale innerhalb der ASA-Sphären entspricht im Wesentlichen dem des Eiseneinkristalls.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der qualitative Verlauf der Magnetisierungsdichte innerhalb der WIGNER-SEITZ-Kugeln bei allen Systemen durch den Einfluss der Grenzfläche und der Relaxation des Systems nicht geändert wird. Quantitativ gibt

es Unterschiede im Vorzeichen und in den Maxima der Kurvenverläufe.

Die Magnetisierungsdichte wird gemäß Gl. (2.41) über das Verhalten der Wellenfunktionen in der ASA-Sphäre bestimmt. Die Summe in Gl. (2.41) läuft hierbei über alle besetzten Zustände. Insofern soll im Folgenden exemplarisch ein Vergleich der Wellenfunktionen des Eisenatoms von 1 ML Fe/BTO und Eiseneinkristall durchgeführt werden. Da das magnetische Verhalten im Wesentlichen durch die  $d$ -Elektronen bestimmt wird, werden nur diese Bandfunktionen dargestellt. Die Bandfunktionen sind gegeben über

$$\Psi_{\Lambda}(\mathbf{r}, E) = \sum_{\Lambda'} \begin{pmatrix} g_{\Lambda'\Lambda}(r)\chi_{\Lambda'}(\hat{\mathbf{r}}) \\ i f_{\Lambda'\Lambda}(r)\chi_{-\Lambda'}(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix}, \quad (5.4)$$

und es gilt  $\Lambda = (\kappa, m_j)$  [64]. Aus den verschiedenen Wellenfunktionen, die gemäß der relativistischen Quantenzahlen und unter Berücksichtigung der Aufspaltung in eine kleine und große Komponente für die  $d$ -Zustände dargestellt werden können, soll nur auf die Wellenfunktion mit  $\kappa = 5/2$  und  $m_j = 1/2$  eingegangen werden. In der Abb. 5.7 ist der Verlauf der großen und kleinen Komponente in der Atomkugelnäherung (ASA) dargestellt. Die große Komponente dominiert das Verhalten und legt somit auch das Minimum in der Magnetisierungsdichte fest. Die energetische Position der Minima von großer Komponente und Magnetisierungsdichte stimmen nahezu überein.

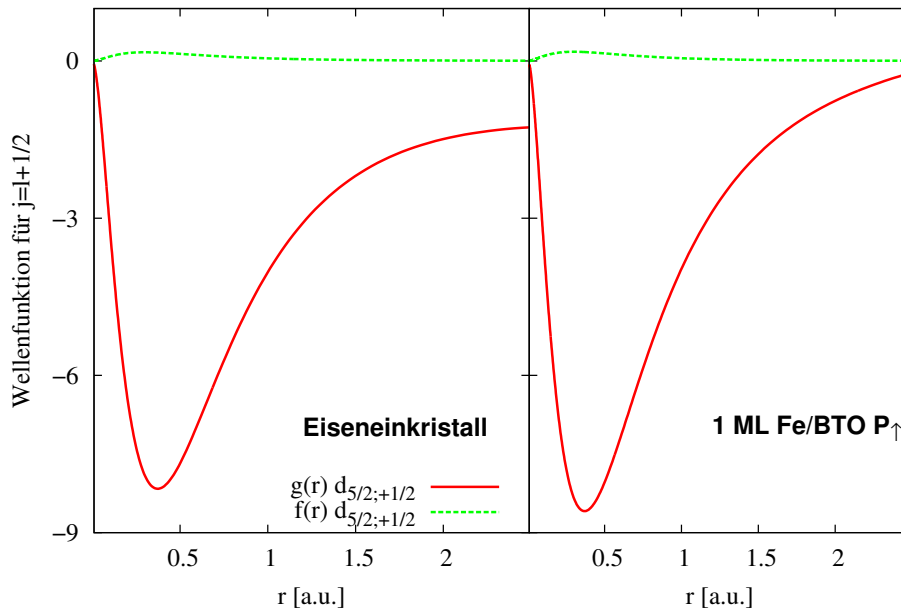


Abbildung 5.7.: Verlauf der Wellenfunktionen in der ASA-Sphäre für die große ( $g_{\Lambda}(r)$ ) und die kleine ( $f_{\Lambda}(r)$ ) Komponente für den Majoritätskanal. Es wird der Verlauf beim Eiseneinkristall (links) mit 1 ML Fe/BTO (rechts) verglichen.



## 5.2.3. XANES und XMCD

Bei der Berechnung des Absorptionskoeffizienten für dünne Eisenfilme auf BTO interessiert der prinzipielle Verlauf von XANES bzw. XMCD. In der Abb. 5.8 sind die XANES-Spektren sowie der XMCD für alle Fe/BTO-Systeme dargestellt. Treten Änderungen in den Feinstrukturen der Spektren auf, können diese, aufgrund der direkten Verknüpfung von Absorptionskoeffizient und GREEN-Funktion, auf systemspezifische Änderungen in der Elektronenstruktur zurückgeführt werden. Neben dem Vergleich der Systeme Fe/BTO und Eiseneinkristall sind Änderungen in der Röntgenabsorption in Abhängigkeit von der Schichtdicke des Eisenfilms, und der Einfluss einer Neuausrichtung der elektrischen Polarisation des BTO interessant. Insbesondere Änderungen im XMCD, welcher Aussagen zum magnetischen Moment des Absorbers ermöglicht, wurden untersucht.

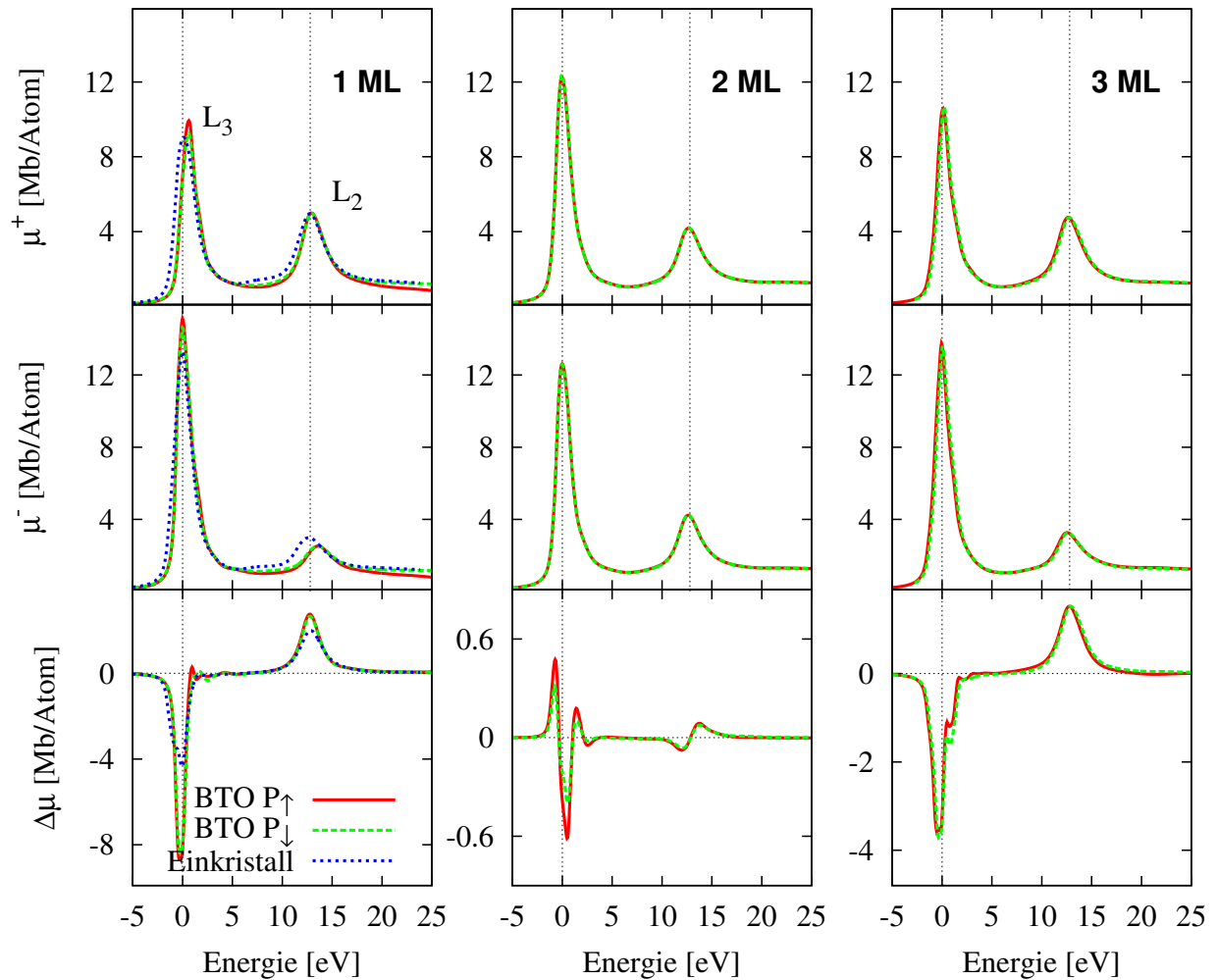


Abbildung 5.8.: XANES für links- und rechts-zirkular polarisiertes Licht sowie der XMCD für den Eiseneinkristall (krz-Struktur), 1 ML, 2 ML und 3 ML Fe/BTO. Es wurden beide Polarisationen des BTO ( $P_{\uparrow}$ ,  $P_{\downarrow}$ ) dargestellt. Die senkrechten Linien geben den energetischen Abstand der  $L_{2,3}$ -Kanten des Eiseneinkristalls an.

Die Bestimmung des XMCD erlaubt neben der Charakterisierung der elektronischen Struktur Aussagen zu den magnetischen Materialeigenschaften. Da bekannt ist, dass im Rahmen der Methode der KKR die Absolutwerte der Energien der Rumpfelektronen von den experimentellen Werten abweichen können, wurde der Nullpunkt der Abszisse willkürlich auf das Maximum der  $L_3$ -Absorptionskante für  $\mu^-$  gelegt, die Energiedifferenzen der Spektren innerhalb der Systeme ansonsten jedoch beibehalten. Im Spektrum für 1 ML Fe/BTO wurden XANES und XMCD für den Eiseneinkristall mit eingezeichnet. Für alle Systeme wurde das Absorptionsverhalten für beide Polarisierungen des BTO dargestellt.

Beim XANES für 1 ML Fe/BTO ergibt sich eine Änderung in der Energieposition der Absorptionskanten, bei Änderung der Polarisation der Röntgenstrahlung. Auch der energetische Abstand der  $L_3$ - und der  $L_2$ -Kante zeigt eine Abhängigkeit von der Polarisation des einfallenden Lichtes. Für den Einkristall und die anderen Fe/BTO-Systeme tritt dieser Effekt nicht auf. Einen Hinweis auf die Ursache hierfür geben die für Rump fzustand und Polarisation der Röntgenstrahlung dargestellten Komponenten des XANES-Spektrums. In der Abb. 5.9 sind die Beiträge des Rump fzustandes  $2p_{1/2}$ , d.h. für die  $L_2$ -Kante gezeigt. Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung erhält man, bei Berücksichtigung der Polarisation des einfallenden Lichtes, vier Beiträge.

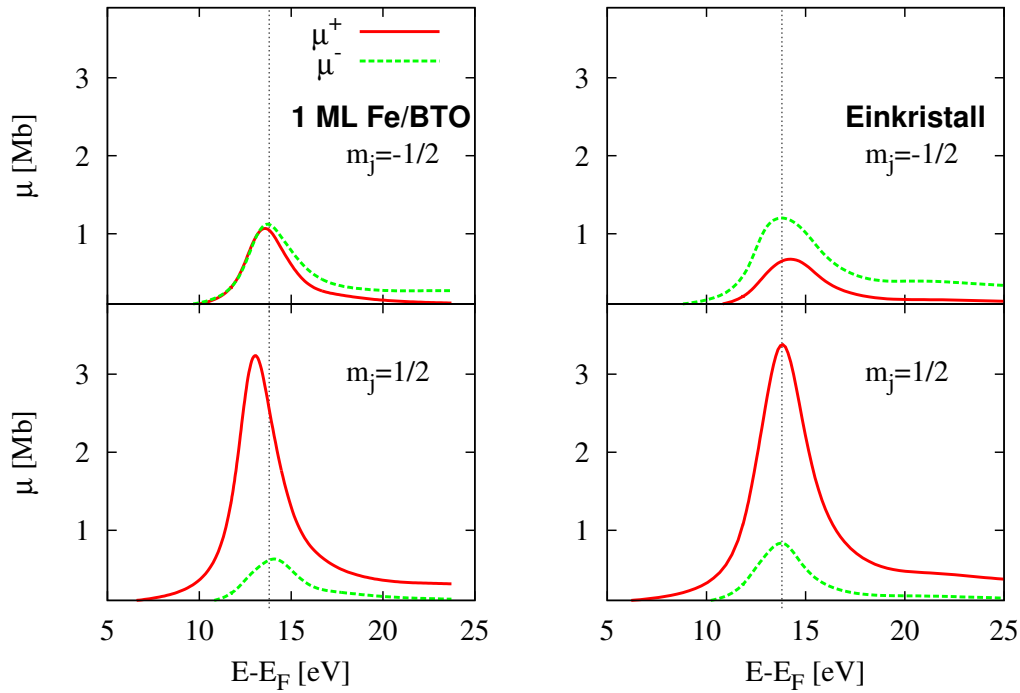


Abbildung 5.9.: Beiträge zum XANES-Spektrum des Rump fzustandes  $2p_{1/2}$ . Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung ergibt sich die Aufspaltung bzgl. der magnetischen Quantenzahlen  $m_j = -1/2$  und  $m_j = 1/2$ . Dargestellt sind 1 ML Fe/BTO (linke Abbildung) und Eiseneinkristall (rechte Abbildung) für links- und rechts-zirkular polarisiertes Licht.

Die Komponenten beinhalten sowohl die Übergangswahrscheinlichkeit, die als schwach energieabhängige Matrixelemente eingehen als auch den Einfluss der Zustandsdichte der unbesetzten Bandzustände. Die Intensität in der Absorption des Rump fzustandes mit der magnetischen Quantenzahl  $m_j=1/2$  beträgt ungefähr das dreifache des Rump fzustandes mit der magnetischen Quantenzahl  $m_j=-1/2$  und hat somit den wesentlichen Einfluss auf das resultierende Gesamtspektrum. Für 1 ML Fe/BTO ist die energetische Verschiebung, bei Änderung der Polarisation des einfallenden Lichtes, für den Zustand  $m_j=1/2$  deutlich ausgeprägt. Beim Eiseneinkristall tritt keine energetische Verschiebung auf.

### Energieverschiebung der $L_2$ -Absorptionskante für $\mu^+$ und $\mu^-$

Gemäß den Tabellen A.1 und A.2 ergeben sich für den  $|1/2, 1/2\rangle$ -Rump fzustand in Abhängigkeit von der Polarisation der Röntgenstrahlung die Übergänge in die Zustände

$$\begin{aligned}\mu^- &: \langle 2, -1, \uparrow |, \langle 2, 0, \downarrow | \\ \mu^+ &: \langle 2, 1, \uparrow |, \langle 2, 2, \downarrow |.\end{aligned}$$

Die für die Röntgenabsorption relevanten unbesetzten Zustände oberhalb der FERMI-Energie liegen im Minoritätskanal, wo Übergänge in die Zustände mit den magnetischen Quantenzahlen  $m_l=0$  und  $m_l=2$  bzw. in das Orbital  $d_{3z^2-r^2}$  und die Orbitale  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{xy}$  erlaubt sind. Aus dem Quotienten der Übergangswahrscheinlichkeiten ( $m_l=0$ ):( $m_l=2$ ) ergibt sich ein Verhältnis von 1:6. Gemäß der Gl. (2.81) kann der Absorptionskoeffizient näherungsweise als Produkt aus Übergangswahrscheinlichkeit und nach den Auswahlregeln projizierter Zustandsdichte der unbesetzten Zustände interpretiert werden. Da die Zustandsdichten der entsprechenden  $m_l$ -Komponenten (siehe Anhang Abb. A.1) bei ca. 2:1 liegt, ergibt sich somit, für die nach Rump fzustand und Polarisation der Röntgenstrahlung aufgelösten Beiträge zum XANES-Spektrum, ein Intensitätsverhältnis von ca. 1:3 (siehe Abb. 5.9). Für den Einkristall sind die orbitalaufgelösten Zustandsdichten bzgl.  $d_{3z^2-r^2}$  und  $d_{x^2-y^2}$  entartet (siehe Abb. 5.4). Für 1 ML Fe/BTO ist die Entartung in den  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Zuständen aufgehoben (siehe Abb. 5.4), wodurch eine Energiedifferenz zwischen den Maxima der betreffenden Bandzustände entsteht. Dadurch kommt es zur Verschiebung der Absorptionsmaxima für links und rechts zirkular-polarisierte Strahlung.

Im Vergleich der orbitalaufgelösten Komponenten der  $d$ -Zustände für 1 ML Fe/BTO mit denen der freistehenden Eisenlage soll der Einfluss der Grenzfläche dargestellt werden (siehe Abb. 5.4). Im Gegensatz zu 1 ML Fe/BTO wird bei der freistehenden Eisenlage die Entartung nur teilweise aufgehoben (siehe auch Abb. 4.2). Die Entartung der orbitalaufgelösten Zustandsdichten bzgl. der  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitale bleibt bei 1 ML Fe erhalten, da die chemische Umgebung für beide Orbitale gleich ist. Durch den Einfluss des Substrates wird auch diese Entartung aufgehoben, was zu deutlichen Änderungen der, für die XANES-Spektren wichtigen, Komponenten  $d_{3z^2-r^2}$  und  $d_{x^2-y^2}$  führt. Insofern ist die Energieverschiebung der Absorptionskanten, bei Änderung der Polarisation der einfallenden Röntgenstrahlung, ein oberflächenspezifischer Effekt, der eine Wechselwirkung

mit dem Substrat voraussetzt.

### Energieverschiebung der $L_3$ -Absorptionskante für $\mu^+$ und $\mu^-$

Eine vergleichbare Verschiebung, bei Änderung der Polarisation des einfallenden Lichtes, tritt auch an der  $L_3$ -Kante auf. Die erlaubten Übergänge für den  $2p_{3/2}$ -Rump fzustand sind in der Tab. A.3 und der Tab. A.4 dargestellt (siehe Kap. A.2). Aufgrund der geringen Zustandsdichte werden im Weiteren die Übergänge im Majoritätskanal vernachlässigt (siehe Abb. 5.4 und im Anhang die Abb. A.1). Für links-zirkular polarisiertes Licht dominieren im Minoritätskanal Übergänge in die Zustände  $\langle 2, -2, \downarrow |$  und  $\langle 2, -1, \downarrow |$ . Für rechts-zirkular polarisiertes Licht dominieren die Übergänge nach  $\langle 2, 1, \downarrow |$  und  $\langle 2, 2, \downarrow |$ . Durch die energetische Position der Maxima der wichtigsten Spektralbeiträge für  $\mu^+$  und  $\mu^-$  (siehe Anhang Abb. A.2) erhält man für links-zirkular polarisiertes Licht ( $\mu^-$ ) einen größeren Absorptionskoeffizienten an der  $L_3$ -Kante, der energetisch näher an der FERMI-Energie liegt. Für rechts-zirkular polarisiertes Licht ( $\mu^+$ ) hingegen liegt das Absorptionsmaximum weiter von der FERMI-Kante entfernt, was zu der beschriebenen Energiedifferenz an der  $L_3$ -Kante führt. Die energetische Position der Orbitalkomponenten führt in der Summe zu einer Aufspaltung der  $d$ -Zustände unmittelbar oberhalb der FERMI-Energie (siehe Abb. 5.4). Da die Aufspaltung der Gesamtzustandsdichte somit die gleiche Ursache wie die Energieverschiebung an der  $L_3$ -Kante bei Änderung der Polarisation des einfallenden Lichtes hat, sollte die Energiedifferenz der Aufspaltung in der Zustandsdichte der Energieverschiebung der XANES-Spektren entsprechen. Dies ist auch der Fall, wobei die Aufspaltung der Gesamtzustandsdichte und die Energieverschiebung der XANES-Spektren einen Betrag von ca. 0.6 eV aufweisen.

### Änderung der Energiedifferenz der $L_{2,3}$ -Kanten für $\mu^+$ und $\mu^-$

Anhand der Abbildungen 5.8 und 5.9 wird deutlich, dass die Energieverschiebungen an der  $L_2$ - und an der  $L_3$ -Kante entgegengesetzt verlaufen. Während die Energieposition der  $L_2$ -Kante bei einer Absorption von rechts-zirkular polarisiertem Licht ( $\mu^+$ ) unterhalb der Energieposition der  $L_2$ -Kante bei Absorption von links-zirkular polarisierter Strahlung ( $\mu^-$ ) ist (siehe Abb. 5.9), sind die Energiepositionen von  $\mu^+$  und  $\mu^-$  an der  $L_3$ -Kante genau umgekehrt (siehe Abb. 5.8). Hierdurch ist die Energiedifferenz der  $L_{2,3}$ -Kanten für rechts-zirkular polarisiertes Licht geringer als für links-zirkular polarisiertes Licht. Diese ungewöhnliche Eigenschaft ist unmittelbar auf den kombinierten Einfluss von Oberflächen- und Grenzflächeneffekt zurückzuführen. Er tritt am deutlichsten für 1 ML Fe/BTO auf, da für dieses System der Einfluss der Grenzfläche auf die Orbitalkomponenten der  $d$ -Zustände des Eisens am stärksten ausgeprägt ist.

### Zirkularer magnetischer Dichroismus

Der zirkulare Dichroismus für Einkristall und 1 ML Fe/BTO unterscheidet sich in der Amplitude der  $L_2$ - bzw.  $L_3$ -Kante und in einer Feinstruktur, die für das multiferroische System an der  $L_3$ -Kante auftritt. Diese Feinstruktur ist ebenfalls auf die oben beschriebene energetische Verschiebung der Maxima an der  $L_3$ -Absorptionskante, bei Änderung

der Polarisation der Röntgenstrahlung, zurückzuführen. Der Unterschied in der Amplitude des XMCD ergibt sich aus der Änderung der magnetischen Momente beim Übergang vom Einkristall zur 1 ML Fe/BTO.

Sowohl beim XANES als auch beim XMCD sind die quantitativen Unterschiede bei Änderung der elektrischen Polarisation des BTO sehr gering. Im XMCD ergibt sich eine Änderung der Feinstruktur an der  $L_3$ -Absorptionskante. Dies resultiert gemäß der Auswahlregel für die Drehimpulsquantenzahl  $l$  aus der unterschiedlichen energetischen Aufspaltung der orbitalaufgelösten Zustandsdichte der unbesetzten Bandzustände, bei Änderung der Polarisation des BTO.

### XANES und XMCD der Sauerstoff $K$ -Kante für 1 ML Fe/BTO

In Analogie zu den Berechnungen am BTO-Einkristall wurde das XANES-Spektrum der Sauerstoff  $K$ -Kante bestimmt (siehe Abb. 5.10). Des Weiteren wurde der aus dem induzierten magnetischen Moment am Sauerstoff resultierende XMCD berechnet.

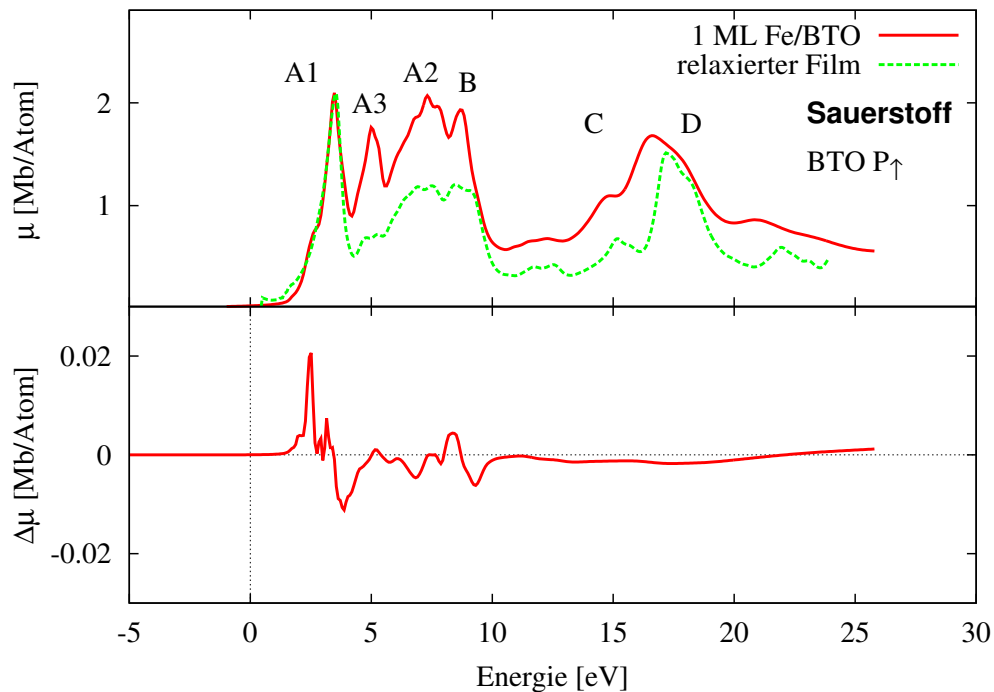


Abbildung 5.10.: XANES für **linear** polarisiertes Licht und XMCD der Sauerstoff  $K$ -Kante für 1 ML Fe/BTO ( $P_{\uparrow}$ ). Das Spektrum wurde willkürlich verschoben, sodass das Absorptionsmaximum (A1) mit dem entsprechenden Maximum aus dem Spektrum des relaxierten BTO-Films übereinstimmt.

Im Vergleich zur freien BTO-Oberfläche ist zu erkennen, dass im Bereich zwischen 0-5 eV ein zusätzliches Maximum (A3) vorliegt (siehe Abb. 5.10). In der lokalen Zustandsdichte des obersten Absorbers erhält man im entsprechenden Energiebereich zwei

deutlich voneinander getrennte Maxima in den  $p$ -Zuständen. Diese Doppelstruktur ist auf die erste Sauerstofflage beschränkt und kann somit direkt auf die Kopplungseigenschaften an der Grenzfläche zurückgeführt werden. Das Verhältnis der Maxima (A1) und (A2, B) nimmt bei 1 ML Fe/BTO ab. Dies resultiert aus einer Verringerung des Absorptionsmaximums (A1), während das Absorptionsmaximum (A2, B) in der Amplitude zunimmt. Die Vergrößerung des Maximums (A1) in der Abb. 3.14 hatte den Ursprung in der geringeren Koordinationszahl des Absorbers an der Oberfläche. Für 1 ML Fe/BTO ist die Koordinationszahl aufgrund des Eisens erhöht, wodurch das Maximum (A1) im Vergleich zur freien BTO-Oberfläche reduziert wird. Die Sauerstoff  $K$ -Kante eignet sich somit als Indikator für Grenzflächeneffekte am System Fe/BTO.

Die Amplitude des XMCD der Sauerstoff  $K$ -Kante beträgt ca. 1/100 der Amplitude des XMCD der  $L_{2,3}$ -Kante des Eiseneinkristalls. Dies resultiert aus den kleineren magnetischen Momenten am Sauerstoff ( $m_s = 0.09 \mu_B$ ,  $m_o = 0.001 \mu_B$ ).

## 2 ML Fe/BTO

Für 2 ML Fe/BTO ergibt sich das energetische Minimum des Systems für ferrimagnetisches Verhalten [18]. Die Ausrichtung der einzelnen magnetischen Momente ist in Abb. 5.11 dargestellt.

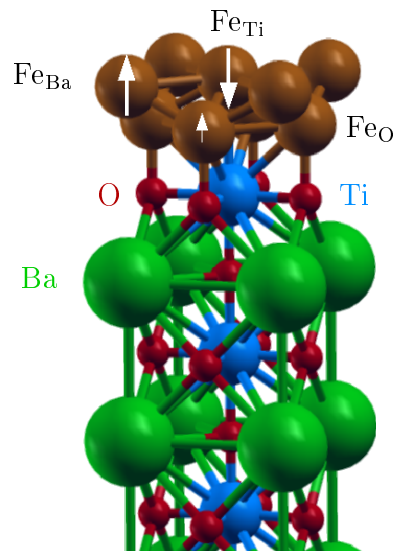


Abbildung 5.11.: Ausrichtung der magnetischen Momente für 2 ML Fe/BTO für den ferrimagnetischen Zustand. Ausschnitt aus der Superzelle.

Das XANES-Spektrum des ferrimagnetischen Systems ergibt ein ähnliches Signalverhalten wie für 1 ML Fe/BTO (siehe Abb. 5.8). Im prinzipiellen Verlauf stimmen beide Systeme annähernd überein. Allerdings führen die antiparallelen magnetischen Momente der obersten Eisenlage zu unterschiedlichen XANES-Spektren für  $Fe_{Ti}$  und  $Fe_{Ba}$ . Die energetische Position der Maxima für links- und rechts-zirkular polarisierte Röntgen-

strahlung sind in Abhängigkeit vom Absorber gegeneinander verschoben (siehe Abb. 5.12).

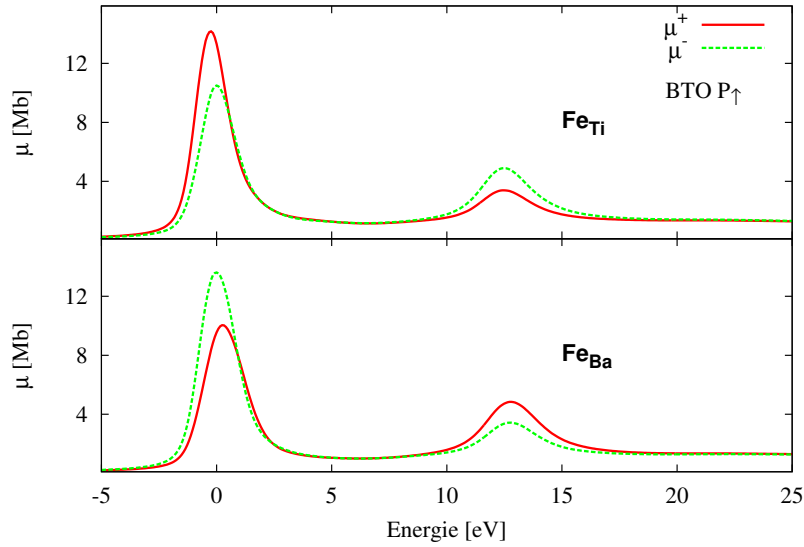


Abbildung 5.12.: Absorberaufgelöstes XANES-Spektrum für beide Polarisierungen ( $\mu^+$ ,  $\mu^-$ ) der Absorber  $\text{Fe}_{\text{Ti}}$ ,  $\text{Fe}_{\text{Ba}}$  (oberste Eisenlage) für das ferrimagnetische System 2 ML Fe/BTO. Die Energiepositionen der Spektren und deren Differenzen ergeben sich gemäß der Energiepositionen in Abb. 5.8. Polarisation des BTO  $P_{\uparrow}$ .

Eine Interpretation hierfür ergibt sich aus den Übergangsmatrixelementen und der nach der magnetischen Quantenzahl aufgelösten Zustandsdichte (siehe Anhang Abb. A.1). In der Tab. 5.4 wurden die erlaubten Übergänge in die unbesetzten Zustände nochmals kompakt für den  $2p_{3/2}$ -Rump fzustand zusammengefasst. Gemäß der Zustandsdichte in Abb. 5.2 dominieren für den Absorber  $\text{Fe}_{\text{Ti}}$  die Übergänge im  $n_{\uparrow}$ -Kanal. Für den Absorber  $\text{Fe}_{\text{Ba}}$  treten die wesentlichen Übergänge im  $n_{\downarrow}$ -Kanal auf.

Rump fzustand $ j, m_j\rangle$	$m_l$ Bandzustände			
	$\text{Fe}_{\text{Ti}} (n_{\uparrow})$		$\text{Fe}_{\text{Ba}} (n_{\downarrow})$	
	$\mu^+$	$\mu^-$	$\mu^+$	$\mu^-$
$ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$	-	-	$(\frac{1}{20};  2, 0, \downarrow\rangle)$	$(\frac{3}{10};  2, -2, \downarrow\rangle)$
$ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$(\frac{1}{60};  2, 0, \uparrow\rangle)$	$(\frac{1}{10};  2, -2, \uparrow\rangle)$	$(\frac{1}{10};  2, 1, \downarrow\rangle)$	$(\frac{1}{10};  2, -1, \downarrow\rangle)$
$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$(\frac{1}{10};  2, 1, \uparrow\rangle)$	$(\frac{1}{10};  2, -1, \uparrow\rangle)$	$(\frac{1}{10};  2, 2, \downarrow\rangle)$	$(\frac{1}{60};  2, 0, \downarrow\rangle)$
$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$	$(\frac{3}{10};  2, 2, \uparrow\rangle)$	$(\frac{1}{20};  2, 0, \uparrow\rangle)$	-	-

Tabelle 5.4.: Erlaubte Übergänge für die Absorber  $\text{Fe}_{\text{Ti}}$  und  $\text{Fe}_{\text{Ba}}$  für den Rump fzustand  $2p_{3/2}$ . Aufgrund des ferrimagnetischen Verhaltens in der obersten Eisenlage bei 2 ML Fe/BTO dominieren für  $\text{Fe}_{\text{Ti}}$  Übergänge im  $n_{\uparrow}$ -Kanal, während für  $\text{Fe}_{\text{Ba}}$  die Übergänge im  $n_{\downarrow}$ -Kanal überwiegen.

Die Klammerausdrücke in Tab. 5.4 sind eine Kombination aus Übergangswahrscheinlichkeit (erster Term) und den betreffenden Bandzustand (zweiter Term). Die Zustände mit  $\langle l, m_l, m_s | = \langle 2, -1, m_s |$  und  $\langle 2, 1, m_s |$  sind entartet und die Übergangswahrscheinlichkeiten sind gleich. Für den Zustand  $\langle 2, 0, m_s |$  gibt es Übergänge für links- und rechts-zirkular polarisiertes Licht mit geringer Übergangswahrscheinlichkeit. Dieser Beitrag kann für  $\mu^+$  und für  $\mu^-$  näherungsweise als gleich angesehen werden. Der wesentliche Unterschied der XANES-Spektren bei einer Polarisationsänderung der Röntgenstrahlung ergibt sich durch die Übergänge in die  $\langle 2, -2, m_s |$ - und  $\langle 2, 2, m_s |$ -Zustände. Für  $\text{Fe}_{\text{Ti}}$  liegt das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten in die Zustände  $\langle 2, -2, \uparrow |$  und  $\langle 2, 2, \uparrow |$  bei 1:3. Für  $\text{Fe}_{\text{Ba}}$  ist das Verhältnis der Übergänge in die Bandzustände  $\langle 2, -2, \downarrow |$  und  $\langle 2, 2, \downarrow |$  3:1. Da die  $\langle 2, -2, m_s |$ -Zustände nur für links-zirkular polarisiertes Licht und die  $\langle 2, 2, m_s |$ -Zustände nur für rechts-zirkular polarisiertes Licht zur Verfügung stehen, ergibt sich, bei Änderung der Polarisation der Röntgenstrahlung, für die Absorber  $\text{Fe}_{\text{Ti}}$  und  $\text{Fe}_{\text{Ba}}$  ein komplementäres Absorptionsverhalten.

Gemäß der Abb. 5.2 sind die Zustände  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{xy}$  um ca. 1 eV energetisch getrennt. Diese Energiedifferenz ergibt sich auch für die polarisationsaufgelösten Absorptionsspektren der Absorber  $\text{Fe}_{\text{Ti}}$  und  $\text{Fe}_{\text{Ba}}$  (siehe Abb. 5.12). Hieraus resultiert der in der Abb. 5.13 dargestellte absorberaufgelöste XMCD, der für  $\text{Fe}_{\text{Ti}}$  und  $\text{Fe}_{\text{Ba}}$  entgegengesetzt verläuft.

### Zirkularer magnetischer Dichroismus

Aufgrund des ferrimagnetischen Verhaltens kompensiert sich in der Addition zum Gesamtsignal teilweise der XMCD in der obersten Eisenlage. Der Unterschied in der chemischen Umgebung der beiden Absorber  $\text{Fe}_{\text{Ti}}$  und  $\text{Fe}_{\text{Ba}}$  hat zur Folge, dass der resultierende XMCD nicht vollständig null ist. Der Einfluss der Grenzfläche ist somit in der obersten Eisenlage erkennbar und charakterisiert in der Summe das Gesamtspektrum des XMCD, dessen Feinstruktur charakteristisch für die ferrimagnetische Phase ist [B14]. Mit der Darstellung der orbitalaufgelösten Zustandsdichte (vgl. Kap. 5.2.2) und dem absorberaufgelösten XMCD kann davon ausgegangen werden, dass die Kopplung zwischen BTO und den Eisenlagen auch in der zweiten Monolage ( $\text{Fe}_{\text{Ti}}$  und  $\text{Fe}_{\text{Ba}}$ ) erfolgt.

Verglichen mit der Eisenlage an der Grenzfläche ( $\text{Fe}_{\text{O}}$ ) erhält man für  $\text{Fe}_{\text{Ti}}$  und  $\text{Fe}_{\text{Ba}}$  ein ausgeprägtes Maximum an der  $L_3$ -Kante. Dies ist auf die größeren magnetischen Momente in der obersten Eisenlage zurückzuführen, was sich aus der reduzierten Koordinationszahl an der Oberfläche ergibt.



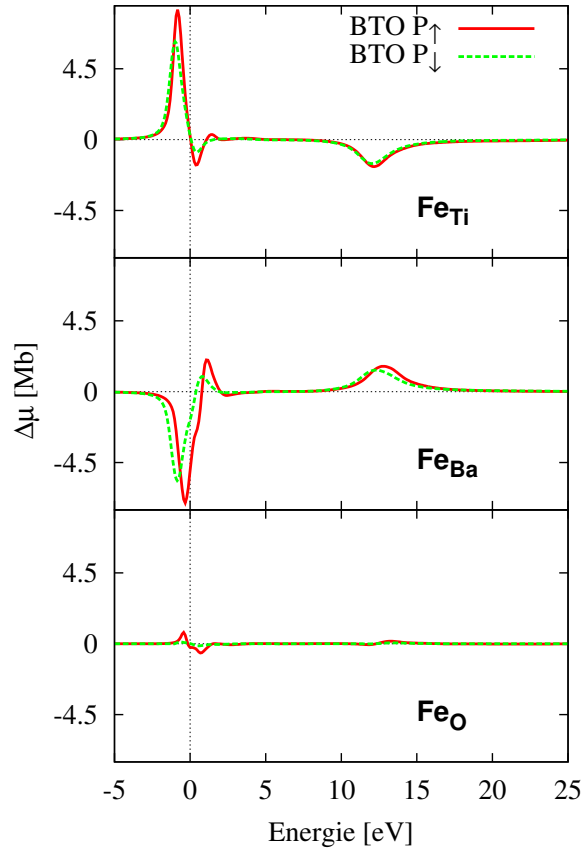


Abbildung 5.13.: Absorberaufgelöster XMCD für 2 ML Fe/BTO für beide Polarisationen des BTO ( $P_{\uparrow}$ ,  $P_{\downarrow}$ ). Die Energiepositionen der Maxima und Minima ergeben sich gemäß der Abb. 5.8 aus dem aufsummierten XMCD.

An der Grenzfläche weisen die Absorber ( $\text{Fe}_O$ ) sehr geringe magnetische Momente auf (siehe Tab. 5.2 und Tab. 5.3). Verglichen mit der obersten Eisenlage resultiert hieraus ein geringerer XMCD. Diese annähernd unmagnetische Schicht an der Grenzfläche verringert die magnetoelektrische Wechselwirkung zwischen Ferroelektrikum und Ferromagnetikum und reduziert somit die Möglichkeit einer Kopplung zwischen beiden Untersystemen. Dies hat zur Folge, dass bei Änderung der Polarisation des BTO nur geringe Unterschiede im XMCD auftreten. Aufgrund der magnetischen Eigenschaften der einzelnen Absorber ergibt sich für den ferrimagnetischen Zustand, verglichen mit denen der anderen Fe/BTO-Systeme, das XMCD mit der kleinsten Amplitude.

### 3 ML Fe/BTO

Das Resultat der Rechnungen an 3 ML Fe/BTO ist in der Abb. 5.8 dargestellt. Es wurde ebenfalls die elektrische Polarisation des BTO variiert, um den Einfluss auf XANES und XMCD zu ermitteln.

Charakteristisch für dieses System ist die Entstehung einer Schulter an der  $L_3$ -Kante.

## 5. XANES und XMCD an multiferroischen Systemen

Die Ursache hierfür lässt sich mit dem absorberaufgelösten XMCD in der Abb. 5.14 und der orbitalaufgelösten Zustandsdichte in der Abb. 5.2 verstehen.

Die Unterschiede im absorberaufgelösten XMCD ergeben sich aus der energetischen Trennung der orbitalaufgelösten Komponenten der unbesetzten Bandzustände. Da die Auswahlregeln unabhängig vom vorliegenden System und dem betrachteten Energiebereich sind, entstehen die wesentlichen Unterschiede zwischen links- und rechts-zirkular polarisierter Strahlung, wie bei 2 ML Fe/BTO, durch Übergänge in die  $\langle l, m_l, m_s | = \langle 2, -2, \downarrow |$  und  $\langle 2, 2, \downarrow |$ -Zustände. Wie man der Abb. 5.14 entnehmen kann, weist die Eisenlage an der Grenzfläche ( $\text{Fe}_\text{O}$ ) keine Doppelstruktur auf. Für die mittlere Eisenlage ( $\text{Fe}_\text{Ba}$ ,  $\text{Fe}_\text{Ti}$ ) entsteht eine starke Aufspaltung im XMCD der  $L_3$ -Absorptionskante und die oberste Eisenlage weist eine geringe Aufspaltung auf. Dies führt in der Summation der Einzelspektren zu einer geringen Doppelstruktur an der  $L_3$ -Absorptionskante (siehe Abb. 5.2). Hierbei gilt, desto größer die energetische Trennung der orbitalaufgelösten Komponenten der unbesetzten Bandzustände, desto ausgeprägter ist die Doppelstruktur im XMCD des jeweiligen Absorbers.

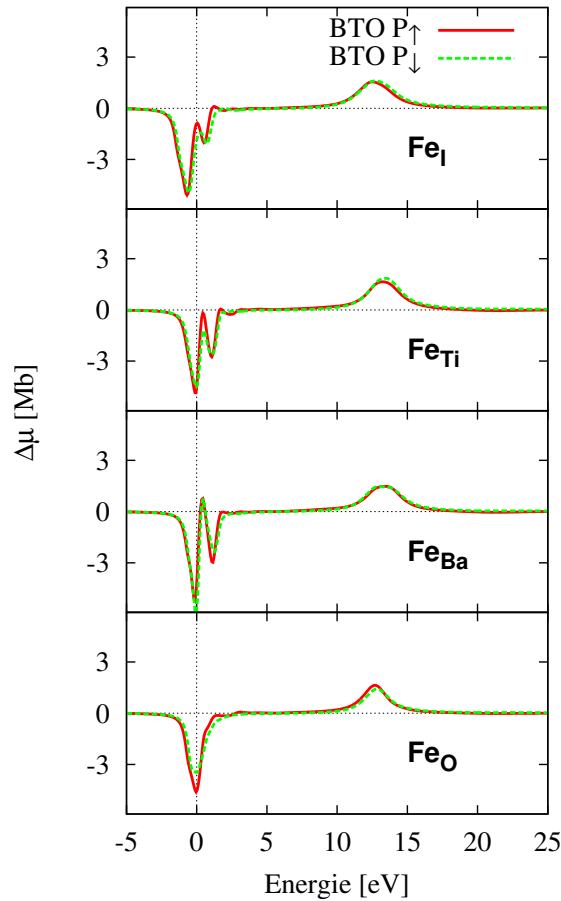


Abbildung 5.14.: Absorberaufgelöster XMCD für 3 ML Fe/BTO für beide Polarisierungen des BTO ( $P_\uparrow$ ,  $P_\downarrow$ ). Die Energiepositionen der Spektren und deren Differenzen ergeben sich gemäß der Energiepositionen in Abb. 5.8.

### 5.3. Anisotropieeffekte in der Röntgenabsorption

Die Anisotropie legt fest, wie die Ausrichtung der Magnetisierung im feldfreien Fall erfolgt und welche Arbeit aufgebracht werden muss, um die Magnetisierungsrichtung durch ein externes Feld zu ändern [27]. Sie ist der Beitrag zur freien Energie, der u.a. von der Raumrichtung des magnetischen Moments abhängt.

Die Anisotropie kann grob in die Beiträge Formanisotropie und magnetokristalline Anisotropie unterteilt werden. Die Formanisotropie ergibt sich aus der makroskopischen geometrischen Beschaffenheit des Materials und kann in Folge dazu führen, dass kristallographische Achsen, die im Volumen äquivalente Richtungen darstellen, Unterschiede im magnetischen Verhalten aufweisen. Die magnetokristalline Anisotropie tritt bereits im Volumenmaterial auf und ist somit ein für das jeweilige Kristallgitter charakteristischer intrinsischer Effekt.

Der Ursprung beider Effekte ergibt sich aus einer voll relativistischen Beschreibung des vorliegenden Problems. Während die Formanisotropie auf der klassischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung beruht, entsteht die magnetokristalline Anisotropie aus der Anisotropie der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Beide Effekte sind implizit in der DIRAC-KOHN-SHAM-Gleichung enthalten [151]. Im Rahmen des hier verwendeten Formalismus wird jedoch nur der Beitrag der Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt und die klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung vernachlässigt [24, 152]. Insofern sind die anisotropen Eigenschaften der untersuchten Observablen als reine magnetokristalline Anisotropieeffekte zu verstehen. Die Spin-Bahn-Kopplung entsteht aus der Kopplung des aus dem Elektronenspin resultierenden magnetischen Moments mit dem Magnetfeld, das durch den Kreisstrom der Bahnbewegung des Elektrons um den Atomkern hervorgerufen wird [151].

In der Arbeit von Fechner *et al.* [18] ergab sich aus der Berechnung der magnetokristallinen Anisotropie, dass für 1-3 ML Fe/BTO eine Orientierung der magnetischen Momente senkrecht zur Oberfläche gegenüber einer Orientierung innerhalb der Eisenschicht favorisiert wird. Um die Auswirkung dieser Anisotropie auf die spektroskopischen Observablen zu ermitteln, wurden XANES und XMCD für eine Orientierung der Magnetisierung entlang der (1,0,0)-Richtung berechnet (siehe Abb. 5.15). Die Orientierung der Magnetisierung bezieht sich hierbei auf die kristallographischen Achsen der BTO-Einheitszelle (siehe Abb. 5.1). Experimentell ist dies so zu verstehen, dass nach einer Magnetisierung der Eisenschicht in (1,0,0)-Richtung das XANES-Spektrum und der XMCD, mit fast streifendem Einfall der Röntgenstrahlung bezogen auf die Oberfläche des Eisenfilms, gemessen werden. Bei der Berechnung des XANES und des XMCD ist die Magnetisierungsrichtung aus programmtechnischen Gründen stets parallel zur Einfallrichtung der Röntgenstrahlung.

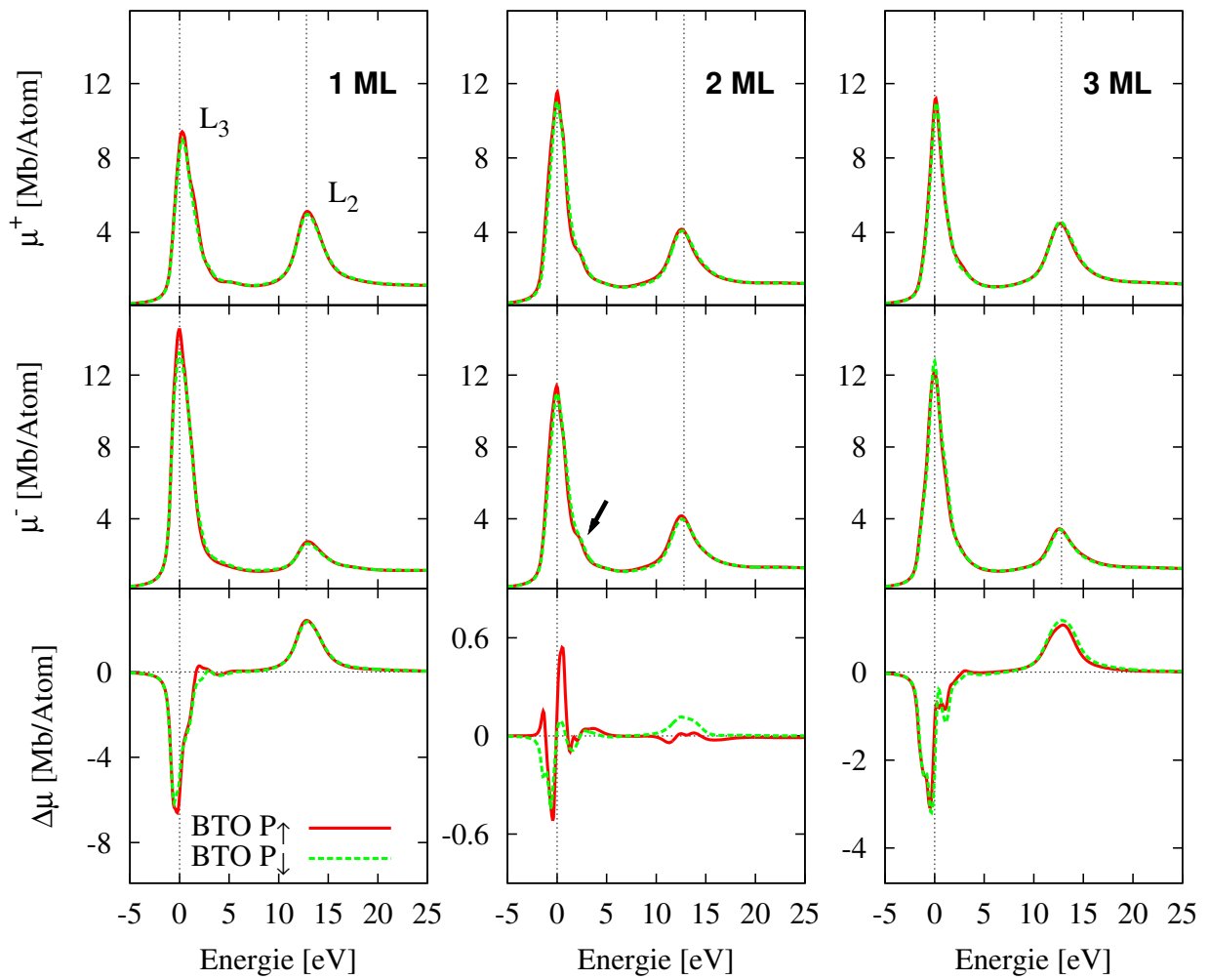


Abbildung 5.15.: XANES für links- und rechts-zirkular polarisiertes Licht sowie XMCD für 1 ML, 2 ML und 3 ML Fe/BTO. Die Magnetisierung ist parallel zur Eisenoberfläche ausgerichtet ((1,0,0)-Richtung). Es wurden beide Polarisationsrichtungen des BTO ( $P_{\uparrow}$ ,  $P_{\downarrow}$ ) dargestellt. Die senkrechten Linien geben den energetischen Abstand der  $L_{2,3}$ -Kanten des Eiseneinkristalls an.

Im Vergleich der Abb. 5.15 mit der Abb. 5.8 ist erkennbar, dass bei einer Drehung der Magnetisierung Änderungen der Feinstrukturen des XMCD auftreten. Neben Abweichungen im Verlauf der XANES-Spektren, ist dies auf eine Änderung der relativen Energiepositionen der Spektren für links- und rechts-zirkular polarisiertes Licht zurückzuführen. Für alle Systeme wird die energetische Verschiebung zwischen links- und rechts-zirkular polarisiertem Licht geringer. Dieser Effekt ist für 1 ML Fe/BTO am deutlichsten ausgeprägt. Die energetische Verschiebung liegt für dieses System für ei-

ne Magnetisierungsrichtung senkrecht zur Oberfläche bei ca. 0.6 eV, während bei einer Magnetisierungsrichtung parallel zur Oberfläche eine Energieverschiebung von ca. 0.3 eV auftritt. Wie in Kap. 5.2.3 gezeigt wurde, wird die Verschiebung der Absorptionsspektren, bei Änderung der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes, durch den Einfluss der Oberfläche und der Grenzfläche auf die  $d$ -Zustände des Eisens hervorgerufen. Dieser für die multiferroischen Systeme charakteristische Einfluss auf die XANES-Spektren erzeugt die Feinstrukturen im XMCD. Da die Auswahlregeln unabhängig vom vorliegenden System sind, bedeutet dies, dass die energetische Aufspaltung, der gemäß den Dipolauswahlregeln erlaubten Bandzustände, für eine Magnetisierung innerhalb der Eisenebene verringert ist. Der gleiche Effekt ist auch bei 2 ML und 3 ML Fe/BTO festzustellen. Der Einfluss der Grenzfläche auf die Eisenatome verringert sich somit für die betreffenden Orbitale, sobald die Magnetisierung parallel zur Eisenebene ausgerichtet wird.

Für 2 ML Fe/BTO entsteht eine Schulter an der  $L_3$ -Kante, was ebenfalls auf die veränderte Interaktion der Grenzflächenatome zurückzuführen ist. Hierdurch wird die Feinstruktur des resultierenden XMCD geändert. Es ergeben sich, bei Änderung der Polarisation des BTO, im Vergleich zu einer senkrecht zur Oberfläche orientierten Magnetisierung deutlichere Unterschiede im XMCD.

Bei 3 ML Fe/BTO entsteht eine ausgeprägte Feinstruktur an der  $L_3$ -Absorptionskante, bei Drehung der Magnetisierungsrichtung in die Eisenebene. Dies lässt sich auf geringfügige Änderungen im prinzipiellen Verlauf der XANES-Spektren an der  $L_3$ -Kante zurückführen. Im lagen aufgelösten XANES entsteht für die Eisenatome über dem Sauerstoff ebenfalls eine Schulter. Im Gegensatz zu 2 ML Fe/BTO wird dies jedoch durch das Absorptionsverhalten der anderen Eisenatome überlagert, sodass die Schulter im Gesamtspektrum unterdrückt wird. Der Einfluss der Grenzfläche auf die Elektronenstruktur der Eisenatome ( $\text{Fe}_O$ ) ist vergleichbar zu 2 ML Fe/BTO. Für alle Fe/BTO-Systeme verringert sich der Dichroismus, sobald die Einfallrichtung der Röntgenstrahlung parallel zur Oberfläche des Eisenfilms ausgerichtet ist.

Da der XMCD eng mit den magnetischen Momenten der Absorber verknüpft ist, wurden die magnetischen Momente für die (0,0,1)- und (1,0,0)-Richtung bestimmt. In den Tabellen 5.5 und 5.6 sind die Spin- und Orbitalmomente zusammengefasst. Die orbitalen Momente zeigen hierbei eine sehr gute Übereinstimmung mit anderen Arbeiten zum multiferroischen System Fe/BTO [31].

Die Spinmomente weisen entweder keine Richtungsabhängigkeit bei Drehung der Magnetisierung in die Eisenebene auf oder die Änderungen sind in ihrer Größenordnung vernachlässigbar. Die Orbitalmomente sind hingegen deutlich von der Orientierung der Magnetisierung abhängig. Für 1 ML Fe/BTO vergrößert sich das orbitale Moment beim Übergang von (0,0,1)- zur (1,0,0)-Richtung. Ab zwei Monolagen treten größere Orbitalmomente bei einer Magnetisierungsrichtung senkrecht zur Oberfläche auf. Dieses Verhalten wurde ebenfalls für Eisenmehrfachlagen auf Gold theoretisch bestimmt [153]. Neben den theoretischen Arbeiten wurden die Eigenschaften der Eisenmehrfachlagen auf Gold experimentell verifiziert [154].

5. XANES und XMCD an multiferroischen Systemen

$m_s$	1 ML Fe		2 ML Fe				3 ML Fe	
	$P_\uparrow$	$P_\downarrow$	$P_\uparrow$	$P_\downarrow$	$P_\uparrow$	$P_\downarrow$	$P_\uparrow$	$P_\downarrow$
Fe <sub>Ia</sub>							1.78 (1.77)	1.87 (1.87)
Fe <sub>Ib</sub>							1.78 (1.77)	1.87 (1.87)
Fe <sub>Ti</sub>			-2.13 (-2.13)	-1.94 (-1.94)			1.50 (1.50)	1.51 (1.51)
Fe <sub>Ba</sub>			2.28 (2.28)	2.17 (2.17)			1.28 (1.27)	1.23 (1.23)
Fe <sub>Oa</sub>	2.83 (2.83)	2.84 (2.84)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)			1.10 (1.09)	1.00 (1.00)
Fe <sub>Ob</sub>	2.83 (2.83)	2.84 (2.84)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)			1.10 (1.09)	1.00 (1.00)

Tabelle 5.5.: Spinmomente  $m_s$  [ $\mu_B$ ] für 1 ML, 2 ML und 3 ML Fe/BTO einer voll relativistischen Rechnung für die Magnetisierungsrichtung (1,0,0) bezogen auf die BTO-Einheitszelle. Selbstkonsistente Potentiale mittels spinpolarisierter skalar-relativistischer ASA-Rechnung. Die Werte in Klammern beziehen sich auf die Magnetisierungsrichtung (0,0,1). Die kristallographischen Positionen der nicht-äquivalenten Atompositionen bei der Magnetisierungsrichtung (1,0,0): Fe<sub>Ia</sub> (0.0, 0.5, z), Fe<sub>Ib</sub> (0.5, 0.0, z), Fe<sub>Oa</sub> (0.0, 0.5, z), Fe<sub>Ob</sub> (0.5, 0.0, z) (Erläuterung siehe Text).

$m_o$	1 ML Fe		2 ML Fe				3 ML Fe	
	$P_\uparrow$	$P_\downarrow$	$P_\uparrow$	$P_\downarrow$	$P_\uparrow$	$P_\downarrow$	$P_\uparrow$	$P_\downarrow$
Fe <sub>Ia</sub>							0.09 (0.08)	0.09 (0.09)
Fe <sub>Ib</sub>							0.08 (0.08)	0.09 (0.09)
Fe <sub>Ti</sub>			-0.07 (-0.05)	-0.07 (-0.04)			0.03 (0.02)	0.03 (0.02)
Fe <sub>Ba</sub>			0.08 (0.05)	0.08 (0.05)			0.03 (0.0)	0.03 (0.01)
Fe <sub>Oa</sub>	0.05 (0.11)	0.05 (0.13)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)			0.03 (0.05)	0.03 (0.05)
Fe <sub>Ob</sub>	0.08 (0.11)	0.09 (0.13)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)			0.03 (0.05)	0.04 (0.05)

Tabelle 5.6.: Orbitalmomente  $m_o$  [ $\mu_B$ ] für 1 ML, 2 ML und 3 ML Fe/BTO einer voll relativistischen Rechnung für die Magnetisierungsrichtung (1,0,0) bezogen auf die BTO-Einheitszelle. Selbstkonsistente Potentiale mittels spinpolarisierter skalar-relativistischer ASA-Rechnung. Die Werte in Klammern beziehen sich auf die Magnetisierungsrichtung (0,0,1). Die kristallographischen Positionen der nicht-äquivalenten Atompositionen bei der Magnetisierungsrichtung (1,0,0): Fe<sub>Ia</sub> (0.0, 0.5, z), Fe<sub>Ib</sub> (0.5, 0.0, z), Fe<sub>Oa</sub> (0.0, 0.5, z), Fe<sub>Ob</sub> (0.5, 0.0, z) (Erläuterung siehe Text).

Liegt die Magnetisierungsrichtung innerhalb der Eisenebene, ergeben sich aufgrund des Substrats zwei nicht äquivalente Atompositionen Fe<sub>Oa</sub> und Fe<sub>Ob</sub>. Durch die unterschiedliche chemische Umgebung erhält man für beide Atome verschiedene orbitale Momente, wie sie in der Tab. 5.6 zusammengefasst wurden. Für die dickeren Eisenlagen wird der Unterschied in den orbitalen Momenten von Fe<sub>Oa</sub> und Fe<sub>Ob</sub> geringer, d.h. die Bindungsverhältnisse beim Übergang zu dickeren Eisenlagen ändern sich.

Gleiches gilt für die Oberflächenatome der Eisenschicht bei 3 ML Fe/BTO, wo für eine Magnetisierung entlang der (1,0,0)-Richtung, zwei nicht äquivalente Atompositionen  $\text{Fe}_{\text{Ia}}$  und  $\text{Fe}_{\text{Ib}}$  entstehen. Da der Unterschied in der chemischen Umgebung des Substrats in der obersten Eisenlage jedoch relativ gering ist, sind die Unterschiede der Orbitalmomente vernachlässigbar.

Offensichtlich werden die Änderung der Amplitude und der Feinstrukturen im XMCD im Wesentlichen durch die Anisotropie der orbitalen Momente hervorgerufen. Dieser Effekt kann mit einem anschaulichem Modell erklärt werden [155, 156].

Für die Bandzustände der Übergangsmetalle ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung im Vergleich zur Austauschwechselwirkung und zur energetischen Aufspaltung aufgrund des Ligandenfeldes klein. Aufgrund dessen kann der Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung im Rahmen der Störungstheorie untersucht werden [155, 157].

Den Energiebeitrag der Spin-Bahn-Wechselwirkung erhält man über den Erwartungswert des Hamiltonian  $\hat{H}_{so} = \zeta(\mathbf{r})\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$

$$E_{so}^\alpha = \zeta \langle \Psi_i^\alpha | \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | \Psi_i^\alpha \rangle. \quad (5.5)$$

Die Größe  $\zeta$  ist die Spin-Bahn-Kopplungskonstante,  $\hat{\mathbf{L}}$  der Bahndrehimpulsoperator und  $\hat{\mathbf{S}}$  der Spinoperator für ein Vielelektronensystem [156]. Die Wellenfunktionen  $|\Psi_i^\alpha\rangle$  sind ein Produkt aus dem Radial- und dem Winkelanteil der  $d$ -Orbitale, die durch das Ligandenfeld erzeugt werden sowie dem Spinanteil der aus der Austauschwechselwirkung heraus resultiert. Die Variable  $\alpha$  gibt die explizite Abhängigkeit von der Quantisierungsachse des Spins an, die im Experiment durch ein externes magnetisches Feld festgelegt wird. Der Index  $i$  kennzeichnet die verschiedenen Orbitale der  $d$ -Zustände.

Das Spinmoment, in Abhängigkeit von der Magnetisierungsrichtung, ist über den Erwartungswert des Spinoperators in Richtung der Spinquantisierungsachse  $\tilde{z}$  definiert

$$m_s^\alpha = -2\mu_B \sum_n^N \langle \Psi_n^\alpha | \hat{S}_{\tilde{z}} | \Psi_n^\alpha \rangle. \quad (5.6)$$

Hierbei läuft die Summe über alle besetzten Zustände des  $n^\uparrow$ -Kanals ( $N^\uparrow$ ) und  $n^\downarrow$ -Kanals ( $N^\downarrow$ ). Gemäß [156] erhält man für den Erwartungswert des Spins den Ausdruck

$$m_s^\alpha \approx \mu_B (N^\downarrow - N^\uparrow) + \mathcal{O}((\zeta/\Delta_{LF})^2, (\zeta/\Delta_{ex})^2). \quad (5.7)$$

Die Größe  $\Delta_{LF}$  ist die energetische Aufspaltung der Zustände durch das Ligandenfeld und  $\Delta_{ex}$  die Energieaufspaltung durch die Austauschwechselwirkung. Die Größenordnung der Beiträge aus der Mischung der Zustände mit parallelem Spin  $(\zeta/\Delta_{LF})^2$  und antiparallelem Spin  $(\zeta/\Delta_{ex})^2$  liegt bei ca. 1% [156]. In erster Störungsordnung kann das anisotrope Verhalten des Spins, aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung somit vernachlässigt werden. Dies entspricht den Ergebnissen aus Tab. 5.5 und Tab. 5.6.

Der Erwartungswert des orbitalen Momentes ist gegeben über [156]

$$m_o^\alpha = -\mu_B \zeta \sum_n^N \langle \Psi_n^\alpha | \hat{L}_\alpha | \Psi_n^\alpha \rangle. \quad (5.8)$$

Die Größe des orbitalen Momentes hängt somit von der Stärke der Spin-Bahn-Kopplung  $\zeta$  und von der Symmetrie der Bindungsverhältnisse  $|\Psi_n^\alpha\rangle$  ab. Gemäß [156] ergibt sich

$$\langle \hat{L}_\alpha \rangle = \langle \hat{L}_\alpha^\uparrow \rangle - \langle \hat{L}_\alpha^\downarrow \rangle. \quad (5.9)$$

Das resultierende Orbitalmoment ist somit über die Differenz der Orbitalmomente beider Spinkanäle gegeben. Für die Energie der Spin-Bahn-Wechselwirkung kann über einen störungstheoretischen Ansatz der Wellenfunktionen  $|\Psi_n^\alpha\rangle$  beider Spinkanäle eine Gleichung abgeleitet werden, mit der sowohl die Wechselwirkungen zwischen parallelen Spins, als auch die Wechselwirkungen zwischen antiparallelen Spins beschrieben wird [156]. Ist die Austauschaufspaltung sehr viel größer als die Bandbreite der  $d$ -Zustände, kann der Term, der die Wechselwirkung zwischen antiparallelen Spins beschreibt, vernachlässigt werden. Dies gilt im Allgemeinen nicht für die  $d$ -Zustände von Atomen im Volumen, wird allerdings bei ultradünnen Filmen oder Drähten mit hinreichender Genauigkeit erfüllt [151]. Dann erhält man für die Energie der Spin-Bahn-Wechselwirkung [155, 156, 158]

$$E_{so}^\alpha = \frac{\zeta}{4} (\langle \hat{L}_\alpha^\uparrow \rangle + \langle \hat{L}_\alpha^\downarrow \rangle). \quad (5.10)$$

Bei fast voll besetztem Majoritätsband ( $n^\uparrow$ ) kann der Beitrag des orbitalen Momentes  $\langle \hat{L}_\uparrow \rangle$  vernachlässigt werden und es ergibt sich ein direkter Zusammenhang zwischen dem orbitalen Moment und der Energie der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Der magnetokristalline Anisotropiebeitrag ergibt sich dann über die Differenz der Energie  $E_{so}^\alpha$  für zwei Raumrichtungen

$$\Delta E_{so} = E_{so}^{\alpha_1} - E_{so}^{\alpha_2} \approx -\frac{\zeta}{4} (\langle \hat{L}_{\alpha_1}^\downarrow \rangle - \langle \hat{L}_{\alpha_2}^\downarrow \rangle). \quad (5.11)$$

In der vorliegenden Arbeit wurde für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante der energetische Mittelwert des Spin-Bahn-Kopplungsparameters  $\xi_\kappa(E)$  verwendet [159]. Mit Gl. (3.1) erhält man

$$\zeta \approx \frac{1}{E_F - E_{VB}} \int_{E_{VB}}^{E_F} dE \xi_\kappa(E). \quad (5.12)$$

Die Mittelung wird vom Valenzbandboden  $E_{VB}$  bis zur FERMI-Energie ausgeführt. Die Spin-Bahn-Kopplungskonstante wurde für die  $d$ -Zustände des Eisens bestimmt und die Quantenzahl  $\kappa$  im Folgenden nicht explizit aufgeschrieben.

Mit der Gl. (5.12) wurde der Spin-Bahn-Kopplungsparameter für 1 ML und 3 ML Fe/BTO bestimmt. Der Beitrag zur magnetokristallinen Anisotropie resultiert gemäß Gl. (5.11) aus Zuständen, die einen Beitrag zum Erwartungswert des Bahndrehimpulsoperators liefern. Dies betrifft jedoch nur Bänder, die nicht voll besetzt sind [156]. Insofern wurde der Spin-Bahn-Kopplungsparameter für die  $d$ -Zustände des Valenzbandes des jeweiligen Systems berechnet. Da somit, neben den orbitalen Momenten, auch  $\zeta$  aus einem *ab initio* Formalismus stammt, kann die magnetokristalline Anisotropie über Gl. (5.11)



parameterfrei bestimmt werden. In der Abb. 5.16 sind exemplarisch die  $d$ -Zustände und der hierfür berechnete Spin-Bahn-Kopplungsparameter für 1 ML Fe/BTO dargestellt.

Aufgrund der geringen Verschiebung des Valenzbandbodens, bei Änderung der Polarisation des BTO, erhält man für beide Systeme einen geringen Unterschied für den mittleren Spin-Bahn-Kopplungsparameter. Für  $P_{\uparrow}$  ( $P_{\downarrow}$ ) ergeben sich für  $\bar{\xi}$  die Werte 47.3 meV (46.7 meV). Die hieraus resultierenden Anisotropieenergien wurden in der Tab. 5.7 zusammengefasst und mit anderen Arbeiten verglichen [18, 31].

	eigene Rechnung	Duan <i>et al.</i> [31]	Fechner <i>et al.</i> [18]
$P_{\uparrow}$	0.54	0.62	0.54
$P_{\downarrow}$	0.70	0.36	0.72

Tabelle 5.7.: Anisotropieenergien [meV] für 1 ML Fe/BTO für beide Polarisationen des BTO ( $P_{\uparrow}$ ,  $P_{\downarrow}$ ).

Hierbei wurde mit  $\alpha_1 = (0, 0, 1)$  und  $\alpha_2 = (1, 0, 0)$  gerechnet, d.h. es muss Energie aufgebracht werden, um die orbitalen Momente in die  $(1, 0, 0)$ -Richtung zu drehen. Die Richtung der leichten Magnetisierung liegt für 1 ML Fe/BTO somit senkrecht zur Oberfläche [18, 31]. Bei den Werten aus [31] wurde berücksichtigt, dass für die  $(1, 0, 0)$ -Richtung zwei nicht äquivalente Eisenatome vorliegen. Die Werte aus [18] wurden mit einem anderen relativistischen KKR-Programm im Rahmen einer Berechnung der totalen Energie bestimmt [160]. Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten aus [18], was die Voraussetzungen zur Anwendbarkeit der Störungsrechnung verifiziert [155–157]. Eine größere Diskrepanz mit [31] ergibt sich bzgl. der Änderung der Anisotropieenergie bei Änderung der Polarisation des BTO. Die Ursache des gegenteiligen Verhaltens konnte nicht ermittelt werden.

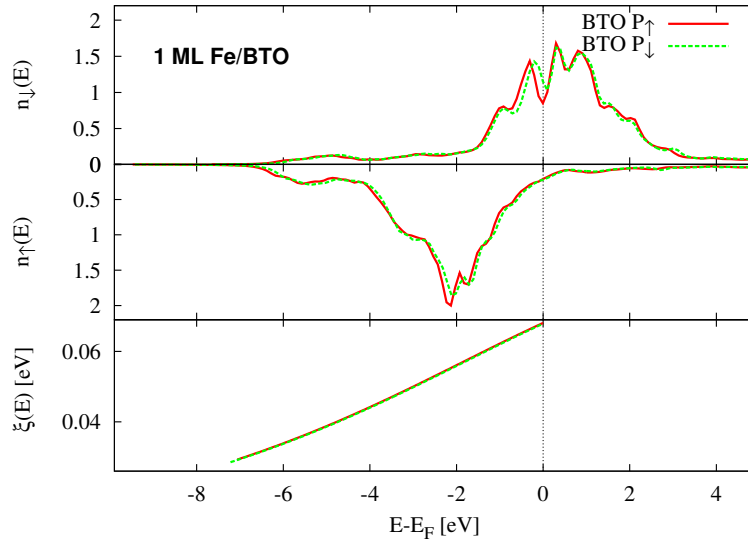


Abbildung 5.16.: Zustandsdichte der  $d$ -Zustände und Spin-Bahn-Kopplungsparameter für 1 ML Fe/BTO für beide Polarisationen des BTO ( $P_{\uparrow}$ ,  $P_{\downarrow}$ ).

Für 3 ML Fe/BTO, das sich ebenfalls im ferromagnetischen Zustand befindet, ergibt sich für die magnetokristalline Anisotropieenergie für  $P_{\uparrow}$  ( $P_{\downarrow}$ )  $-0.145$  meV ( $-0.02$  meV). Hierbei wurde über die Beiträge der Absorber gemittelt. Für 3 ML Fe/BTO liegt die leichte Magnetisierungsrichtung somit parallel zur Eisenoberfläche. Diese Aussage steht im Widerspruch zu den Ergebnissen aus [18], wo für 3 ML Fe/BTO ebenfalls eine Magnetisierungsrichtung senkrecht zur Oberfläche bestimmt wurde. Da die berechneten Werte  $\xi(E)$  für alle Eisenatome im System 3 ML Fe/BTO positiv sind, wird das Vorzeichen der Anisotropieenergie durch die Differenz der orbitalen Momente für die beiden betrachteten Magnetisierungsrichtungen festgelegt. In der Tab. 5.6 ist zu erkennen, dass nur die Eisenatome unmittelbar an der Grenzfläche zum BTO eine Ausrichtung der magnetischen Momente senkrecht zur Oberfläche favorisieren. Für die sich anschliessenden Eisenlagen ergibt sich, aufgrund der Differenz der orbitalen Momente eine Anisotropieenergie, die durch das resultierende Vorzeichen eine Magnetisierung innerhalb der Eisenlagen favorisiert. In der Summe ist der Beitrag der Eisenatome  $Fe_{Ti}$ ,  $Fe_{Ba}$  und  $Fe_I$  größer, wodurch eine Magnetisierung innerhalb der Eisenlagen für das Gesamtsystem energetisch günstiger ist.

## 5.4. Dispersiver Anteil, Faraday- und Kerr-Rotationsspektren

Die magnetooptischen Effekte können vollständig über den komplexen Brechungsindex  $n(\omega)$  dargestellt werden. Wird die polare Geometrie vorausgesetzt, in der die Einfallsrichtung der Röntgenstrahlung und die Magnetisierung stets parallel zueinander ausgerichtet sind und zirkular polarisiertes Licht verwendet wird, erhält man für den Dichroismus des komplexen Brechungsindex (siehe Kap. 2.4.4)

$$\Delta n(\omega) = -\Delta\delta + i\Delta\beta. \quad (5.13)$$

Neben dem absorptiven Anteil  $\Delta\beta$  des komplexen Brechungsindex, der dem Dichroismus in der Röntgenabsorption proportional ist, soll der dispersive Anteil  $\Delta\delta$  exemplarisch für 3 ML Fe/BTO untersucht werden. Die Berechnung erfolgte für jeden Absorber separat und ist in der Abb. 5.17 dargestellt.

Die dispersiven Anteile der einzelnen Absorber entsprechen dem Verhalten im Eiseneinkristall. Die Feinstruktur an der  $L_3$ -Kante weist eine Abhängigkeit von der Position des Absorbers auf und ist somit sensitiv für Änderungen in der chemischen Umgebung. Dies entspricht dem Auftreten der beschriebenen Feinstrukturen im XMCD für dünne Eisenlagen auf BTO, die ebenfalls auf die  $L_3$ -Kante beschränkt sind. Wird bei der Bestimmung des Gesamtverhaltens des Systems von einer ungestörten Überlagerung der dispersiven Anteile der verschiedenen Absorber ausgegangen, ergibt sich für den Verlauf die Darstellung in Abb. 5.18.

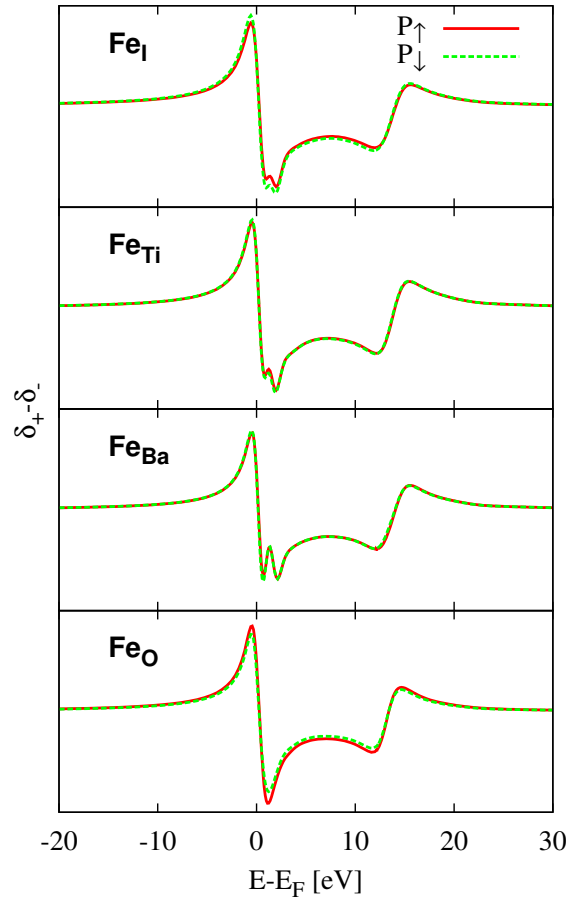


Abbildung 5.17.: Absorberaufgelöster dispersiver Anteil  $\Delta\delta$  des komplexen Brechungsindex (dimensionslos) für 3 ML Fe/BTO für beide Polarisierungen des BTO ( $P_{\uparrow}, P_{\downarrow}$ ).

Für 3 ML Fe/BTO liegen die Intensitäten ca. zwei Größenordnungen unter der des Eiseneinkristalls, nehmen dabei aber noch Werte an, die typisch für den Bereich der harten Röntgenstrahlung sind [161]. Bis auf das Auftreten einer Feinstruktur bei ca. 1 eV wird für 3 ML Fe/BTO der Verlauf des Eiseneinkristalls reproduziert. Im Bereich der Absorptionskanten tritt eine ausgeprägte anormale Dispersion auf, d.h. sowohl der absorbtive als auch der dispersive Anteil nehmen mit steigender Frequenz ab. Trotz Abweichungen in den absorberaufgelösten dispersiven Anteilen (siehe Abb. 5.17) sind die aufsummierten Kurvenverläufe für beide Polarisierungen des BTO identisch. Analog zum XMCD der Fe/BTO-Systeme wurde bei der Addition der dispersiven Anteile der einzelnen Absorber von einer Überlagerung mit gleicher Wichtung ausgegangen. Im Experiment können je nach Materialbeschaffenheit Abweichungen hiervon auftreten. Für den Eiseneinkristall erhält man, mit dem in dieser Arbeit verwendeten Formalismus, eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment [24, 60].

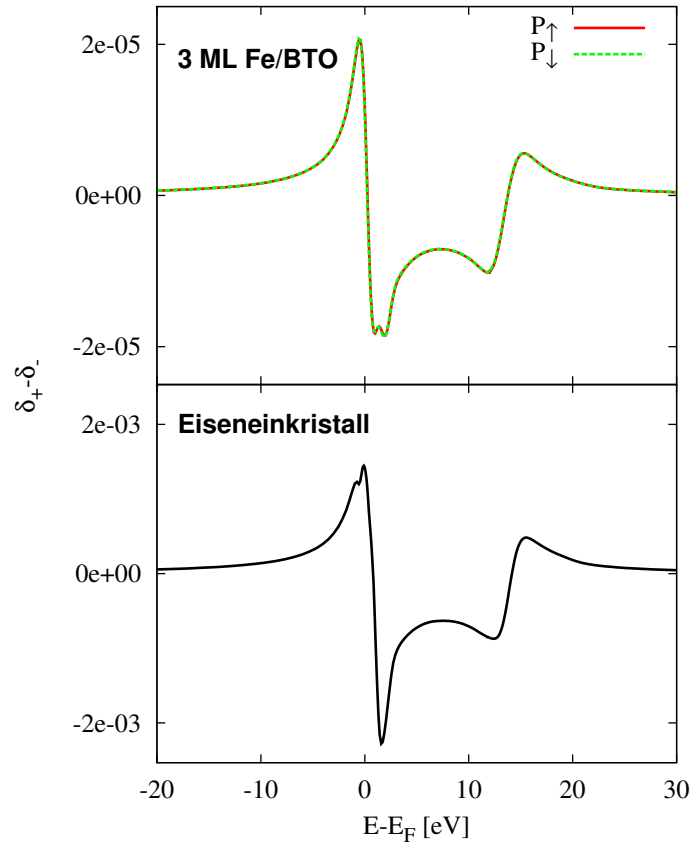


Abbildung 5.18.: Dispersiver Anteil  $\Delta\delta$  des komplexen Brechungsindex (dimensionslos) für 3 ML Fe/BTO für beide Polarisationen des BTO ( $P_{\uparrow}, P_{\downarrow}$ ) sowie für den Eiseneinkristall (siehe auch [60]).

Die FARADAY- und KERR-Rotation sind weitere magnetooptische Effekte, die durch das Auftreten einer Magnetisierung der Materialprobe hervorgerufen werden. Beide Effekte basieren auf der Spin-Bahn-Kopplung und sind sensitiv bzgl. der magnetischen Ordnung im Material. Im Rahmen der KKR wurde die Berechnung der FARADAY- und der KERR-Rotation erfolgreich auf Systeme wie Cobalt und Eisen angewandt [24, 60]. Aber auch für Legierungen wie  $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$  wurde der FARADAY-Effekt in der Theorie erfolgreich beschrieben [60]. Während der FARADAY-Effekt die Drehung der Polarisationssebene bei Transmission durch die Materialprobe beschreibt, ist die KERR-Rotation die Drehung des Polarisationsvektors bei Reflektion von einer magnetisierten Materialprobe.

In diesem Abschnitt wurden die Ergebnisse zur Berechnung der FARADAY- und der KERR-Rotation für 3 ML Fe/BTO zusammengefasst. Die Berechnung erfolgte separat für alle nicht-äquivalenten Atompositionen in den Eisenlagen. Es gibt verschiedene Anordnungen, in welcher die Rotationsspektren bestimmt werden können. Für die in dieser Arbeit berechneten Rotationsspektren wurde die polare Geometrie vorausgesetzt. Bei

dieser Anordnung ist die Magnetisierung senkrecht zur betrachteten Oberfläche ausgerichtet, und liegt parallel zur Einfallsebene des Lichtes. In der Abb. 5.19 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt.

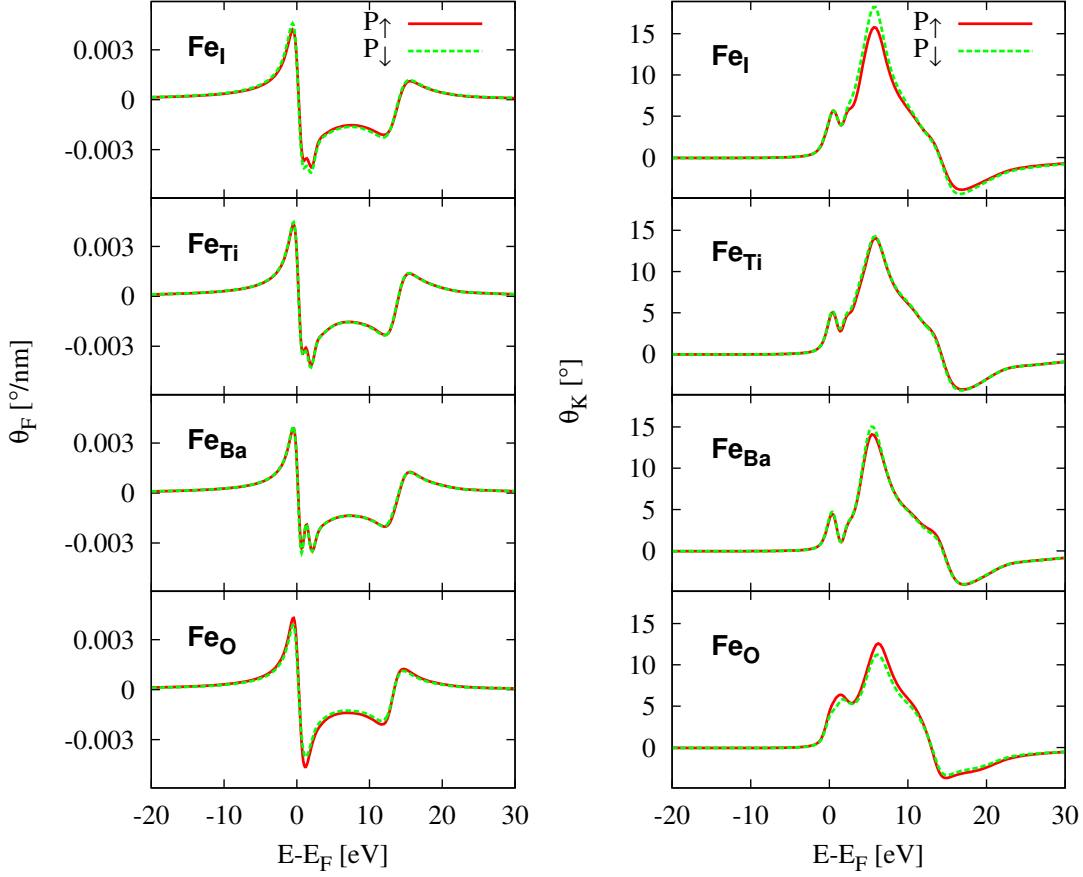


Abbildung 5.19.: Absorberaufgelöste FARADAY-Rotation (linke Abbildung) und KERR-Rotation (rechte Abbildung) für die nicht-äquivalenten Atompositionen in 3 ML Fe/BTO für beide Polarisierungen des BTO ( $P_{\uparrow}, P_{\downarrow}$ ).

Die FARADAY-Rotation wird qualitativ durch den dispersiven Anteil des komplexen Brechungsindex beschrieben und zeigt somit ebenfalls anormale Dispersion. Dies ergibt sich aus der Relation [60]

$$\Theta_F = \frac{\omega d}{2c}(n_+ - n_-), \quad (5.14)$$

die mit der Gl. (2.86) umgeschrieben werden kann in

$$\Theta_F = \frac{\omega d}{c}(-\Delta\delta + i\Delta\beta). \quad (5.15)$$

Die explizite Abhängigkeit der Größen von der Photonenenergie der einfallenden Strahlung wurde nicht mit aufgeschrieben. Im Experiment wird der Realteil der Gl. (5.15) gemessen. Für den jeweiligen Absorber treten zwei Maxima in der Rotation des Polarisationsvektors der einfallenden Strahlung auf. Diese Maxima liegen im Energiebereich der  $L_{2,3}$ -Absorptionskanten und sind durch ein Minimum im Verlauf  $\Theta_F(E)$  getrennt. Den deutlichsten Einfluss auf das Rotationsverhalten bei Transmission erhält man im Energiebereich der  $L_3$ -Kante, was durch den dispersiven Anteil des komplexen Brechungsindex vorgegeben ist. Die Ordinatenwerte wurden auf die Dicke der Materialprobe bezogen und weisen somit eine Abhängigkeit von der durchlaufenen Distanz auf. In der Gl. (5.15) wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der Länge des optischen Weges in Transmission und dem Rotationswinkel vorausgesetzt, wobei in der Raumrichtung senkrecht zur Probenoberfläche (polare Geometrie) von einem isotropen Material ausgegangen wird. Es kann davon ausgegangen werden, dass der funktionale Zusammenhang  $\Theta_F(\omega, d)$  für das reale multiferroische System komplexer ist. Dies ist jedoch für die dargestellten FARADAY-Rotationsspektren nicht relevant, da die berechneten Spektren den lokalen atomaren Beitrag zur FARADAY-Rotation widerspiegeln. Die Änderung der Rotationsspektren, aufgrund unterschiedlicher chemischer Umgebung, ist für die FARADAY-Rotation deutlicher ausgeprägt. Die größeren Unterschiede, bei Änderung der Polarisation des BTO, erhält man hingegen für die KERR-Rotationsspektren im Energiebereich um 5 eV. Dabei weisen die Absorber in der obersten Eisenlage, im Vergleich zu den Absorbern an der Grenzfläche, gegenteiliges Verhalten auf. Dies ist auf die Spinmomente zurückzuführen (siehe Tab. 5.2), die für 3 ML Fe/BTO ebenfalls gegenteiliges Verhalten, bei Änderung der Polarisation des BTO, aufweisen (siehe [18]).

## 5.5. Relativistische selbstkonsistente Potentiale

Die bisherigen Ergebnisse zu den multiferroischen Systemen Fe/BTO resultieren aus einer Kombination zweier KKR-Programme. Während die Potentiale selbstkonsistent mit einer spinpolarisiert skalar-relativistischen Formulierung der KOHN-SHAM-Gleichungen (HUTSEPOT) berechnet wurden, erfolgten die Elektronenstrukturechnungen und die Bestimmung der spektroskopischen Größen voll relativistisch (SPRKKR) [24, 100]. Nach Erweiterungen am Programm SPRKKR wurde eine voll relativistische Berechnung der multiferroischen Systeme ermöglicht [162]. Ausgangspunkt blieben jedoch die transformierten spinpolarisierten Potentiale aus HUTSEPOT. Die Rechtfertigung für eine voll relativistische Bestimmung der Potentiale der Superzelle liegt in der hohen Kernladungszahl des Bariums sowie in den ermittelten Unterschieden in der Zustandsdichte beim BTO-Einkristall. Im Folgenden wurde exemplarisch für 1 ML und 3 ML Fe/BTO der Vergleich zwischen spinpolarisierter und voll relativistischer Berechnung der selbstkonsistenten Potentiale dargestellt (siehe Abb. 5.20).

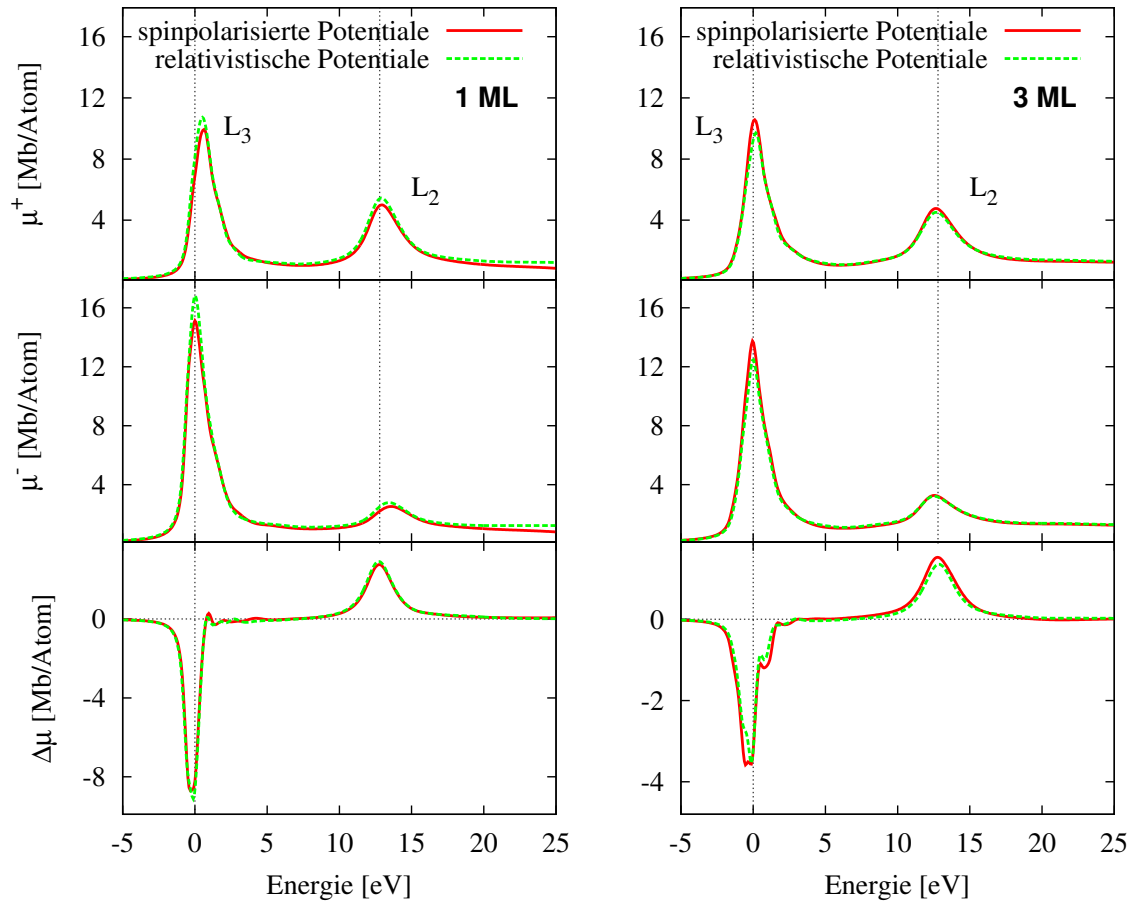


Abbildung 5.20.: Vergleich von XANES und XMCD die an Potentialen einer spinpolarisierten und voll relativistischen selbstkonsistenten Rechnung für 1 ML und 3 ML Fe/BTO bestimmt wurden (Polarisation des BTO  $P_\uparrow$ ). Die senkrechten Linien geben den energetischen Abstand der  $L_{2,3}$ -Kanten des Eiseneinkristalls an.

Die  $L_3$ -Kante für  $\mu^-$  wurde willkürlich auf den Nullpunkt der Abszisse gelegt, die Energiedifferenzen ansonsten jedoch beibehalten. Bei der Berechnung der Absorptionsspektren an voll relativistischen Potentialen ändern sich die Maxima der  $L_3$ -Kante und der  $L_2$ -Kante. Die Abweichungen in den energetischen Positionen der  $L_{2,3}$ -Kanten zwischen  $\mu^-$  und  $\mu^+$  treten ebenfalls bei einem voll relativistischen selbstkonsistenten Zyklus auf. Hierbei ist die Energiedifferenz für 1 ML und 3 ML Fe/BTO genauso groß, wie bei einer Rechnung an spinpolarisierten Potentialen, wodurch die Feinstruktur nach der  $L_3$ -Kante im XMCD auch in der voll relativistischen Rechnung reproduziert wird.

Im Gegensatz zu 1 ML Fe/BTO verringert sich bei 3 ML Fe/BTO das Maximum der  $L_3$ -Kante im XANES-Spektrum der voll relativistischen Rechnung. Da im kantennahen Bereich der Röntgenabsorption die Übergangsmatrixelemente nur gering in der Energie

variieren, ist dieser Effekt auf eine Änderung der unbesetzten Zustände zurückzuführen. Sowohl für 1 ML als auch für 3 ML Fe/BTO sind bereits alle Feinstrukturen im XMCD bei einer Rechnung an spinpolarisierten Potentialen vorhanden. Insofern spielt der Einfluss, welcher sich durch die hohe Kernladungszahl des Bariums ergibt, für die unbesetzten  $d$ -Zustände des Eisens keine Rolle.

Die Auswirkung einer voll relativistischen Berechnung der Potentiale der Fe/BTO-Systeme auf die anisotropen Effekte wurde ebenfalls bestimmt. Hierfür wurden nach einer voll relativistischen Berechnung der selbstkonsistenten Potentiale die XANES-Spektren und der XMCD mit einer Magnetisierungsrichtung in der Eisenlage berechnet (siehe Abb. 5.21).

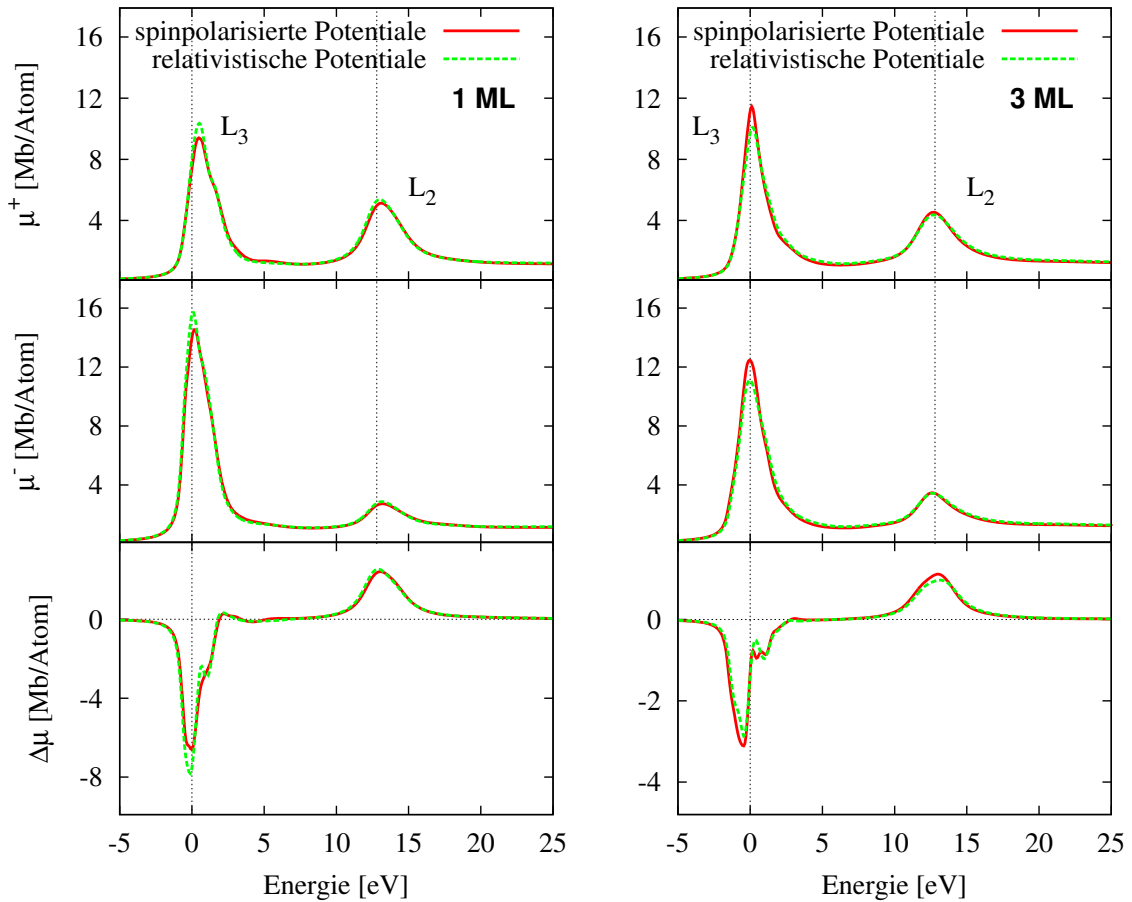


Abbildung 5.21.: Vergleich von XANES und XMCD, die an Potentialen einer spinpolarisierten und voll relativistischen selbstkonsistenten Rechnung für 1 ML und 3 ML Fe/BTO bestimmt wurden (Polarisation des BTO  $P_{\uparrow}$ ). Die Magnetisierungsrichtung liegt in  $(1,0,0)$ -Richtung (siehe Abb. 5.1). Die senkrechten Linien geben den energetischen Abstand der  $L_{2,3}$ -Kanten des Eiseneinkristalls an.



Die Unterschiede in den Absorptionsspektren zwischen spinpolarisiert und voll relativistisch bestimmten Potentialen entsprechen den Unterschieden, die bei einer Orientierung der Magnetisierung in Richtung der kristallographischen  $z$ -Achse entstanden. Es treten sowohl die Energieverschiebung zwischen links- und rechts-zirkular polarisiertem Licht als auch eine Änderung der Intensität in den XANES-Spektren auf. Für beide Systeme besitzt der XMCD eine ausgeprägtere Feinstruktur an der  $L_3$ -Kante.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine voll relativistische selbstkonsistente Berechnung der Potentiale für die multiferroischen Systeme Fe/BTO nicht notwendige Voraussetzung ist. Auch die Anisotropieeffekte die im Absorptionsverhalten auftreten, können auf der Grundlage von spinpolarisierten Potentialen reproduziert werden.

## 5.6. Cobalt auf BaTiO<sub>3</sub>

### 5.6.1. Konstruktion der Supercellen und Details der Rechnungen

Die Supercellen für Co/BTO wurden in anderen Vorarbeiten analog zu den Supercellen für Fe/BTO konstruiert [163]. Bezüglich der Bezeichnung der atomaren Positionen muss in der Abb. 5.1 nur Fe durch Co ersetzt werden. Die erste Lage der Cobaltatome ( $\text{Co}_\text{O}$ ) wurde direkt über die Sauerstoffatome der  $\text{TiO}_2$ -terminierten Grenzfläche des BTO platziert [17]. Für die Gitterkonstante des BTO wurde der theoretisch ermittelte Wert ( $a = 3.943 \text{ \AA}$ ) verwendet. Die Verzerrung in Richtung der kristallographischen  $z$ -Achse ergibt sich über  $c/a = 1.0126$  (siehe Kap. 3.5). In der Tab. 5.8 wurden die senkrechten Abstände der Atome an der Grenzfläche zusammengefasst.

$d$		1 ML Co		2 ML Co		3 ML Co		
		$P_\uparrow$	$P_\downarrow$	$P_\uparrow$	$P_\downarrow$	$P_\uparrow$	$P_\downarrow$	
$\text{Co}_\text{I}$	-	$\text{Co}_\text{Ba}$				1.153	1.154	
$\text{Co}_\text{Ba}$	-	$\text{Co}_\text{O}$		1.107	1.116	1.179	1.183	
$\text{Co}_\text{Ti}$	-	Ti		2.927	3.022	3.014	3.094	
$\text{Co}_\text{O}$	-	O	1.784	1.778	1.853	1.856	1.829	1.827

Tabelle 5.8.: Senkrechte Abstände  $d$  [ $\text{\AA}$ ] der Atome an der voll relaxierten Grenzfläche in Abhängigkeit von der Schichtdicke des Cobalt und der Polarisation des BTO ( $P_\uparrow, P_\downarrow$ ) [163].

Die Relaxationen an der Oberfläche der Co/BTO-Systeme zeigen die gleiche Tendenz wie für die Fe/BTO-Systeme. So hat die Polarisationsrichtung des BTO wesentlichen Einfluss auf den atomaren Abstand von Cobalt und Sauerstoff an der Grenzfläche. In der zweiten Cobaltlage ergeben sich zwei nicht äquivalente Atompositionen des Cobalts. Zum Einen wird der Gitterplatz über dem Titan ( $\text{Co}_\text{Ti}$ ) besetzt, zum Anderen wird die Position unmittelbar oberhalb des Bariums durch ein Cobaltatom ( $\text{Co}_\text{Ba}$ ) besetzt. Beide Atome sehen, aufgrund der Grenzfläche des BTO, eine unterschiedliche chemische Umgebung. Die größten Änderungen, die beim Wechsel der Polarisationsrichtung des

BTO auftreten, ergeben sich für das Titanatom in der Grenzfläche [163]. Hierdurch erfolgt auch die größte Positionsänderung in den Cobaltlagen für das Cobaltatom über dem Titan ( $\text{Co}_{\text{Ti}}$ ). Die Cobaltatome in der abschließenden Lage zum Vakuum ( $\text{Co}_{\text{I}}$ ) favorisieren wiederum die Positionen unmittelbar oberhalb der  $\text{Co}_{\text{O}}$ -Atome [163]. Für 2 ML und 3 ML Co/BTO ergibt sich eine für Cobalt untypische tetragonal innenzentrierte Kristallstruktur. Die Ähnlichkeiten im kristallographischen Aufbau von Fe/BTO und Co/BTO spiegeln sich in den elektronischen Eigenschaften der Systeme wieder.

### 5.6.2. Elektronische Eigenschaften

Wie bereits für die Systeme Fe/BTO wurden für Co/BTO, die nach den Orbitalen aufgelösten Zustandsdichten berechnet (siehe Abb. 5.22). Die Cobaltatome direkt an der Grenzfläche ( $\text{Co}_{\text{O}}$ ) zeigen deutliche Unterschiede bei Änderung der Eisenlagenanzahl. Dies resultiert aus der direkten Nachbarschaft zum BTO und ist auf die unterschiedliche Relaxation der Grenzfläche bei den drei Co/BTO-Systemen zurückzuführen. Insbesondere die Orbitale  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  sind ein Indikator für die chemische Umgebung in der nächsten Nachbarschaft (siehe Abb. 5.3). Während die Entartung der Zustände an der Grenzfläche, aufgrund der unterschiedlichen chemischen Umgebung aufgehoben ist, sind die Zustände für  $\text{Co}_{\text{Ti}}$  und  $\text{Co}_{\text{Ba}}$  wieder entartet. An der Oberfläche für 3 ML ( $\text{Co}_{\text{I}}$ ) ist die Entartung durch die darunterliegenden verschiedenen Absorber  $\text{Co}_{\text{Ti}}$  und  $\text{Co}_{\text{Ba}}$  wieder aufgehoben.

Die Zustandsdichten in der zweiten Eisenlage weisen sowohl für 2 ML als auch für 3 ML Unterschiede in der Feinstruktur zwischen  $\text{Co}_{\text{Ti}}$  und  $\text{Co}_{\text{Ba}}$  auf. D.h. der Einfluss der Grenzfläche reicht auch für die Co/BTO-Systeme bis in die zweite Cobaltlage.

Die  $d_{xy}$ -Orbitale besitzen eine starke Abhängigkeit vom vorliegenden System. Die Orbitale zeigen in die Richtung der benachbarten Cobaltatome in ein und derselben Cobaltlage (siehe Abb. 5.3). Beim Übergang von 1 ML zu 3 ML Co/BTO wird die Zustandsdichte dieser Orbitale unmittelbar unterhalb der FERMI-Energie größer. Die Bandbreite bleibt hierbei gleich. Hierdurch nimmt die Anzahl der Zustände in diesem Energiebereich zu. Dieser Effekt kann zu einer Stabilisierung oder Destabilisierung der Bindungsverhältnisse in den  $d_{xy}$ -Orbitalrichtungen führen.

Die  $d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale zeigen ebenfalls eine Abhängigkeit von der Lagendicke. Beim Übergang von 2 ML zu 3 ML Co/BTO kommt es für  $\text{Co}_{\text{Ti}}$  und  $\text{Co}_{\text{Ba}}$  zu einer Lokalisierung der Zustände bei ca. -1.5 eV. Dies ist auf eine Vergrößerung des Abstandes zwischen den Atomen  $\text{Co}_{\text{Ti}}$ -Ti und  $\text{Co}_{\text{Ba}}$ -Ba, beim Übergang von 2 ML zu 3 ML, zurückzuführen. Hierdurch verringert sich der Überlapp der Wellenfunktionen der  $d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale der Cobaltatome mit den entsprechenden Wellenfunktionen der Titan- und Bariumgrenzflächenatome, wodurch es zu einer Lokalisation dieser Zustände kommt (siehe auch [164]). Zusammenfassend zeigen die orbitalaufgelösten Zustandsdichten der Co/BTO-Systeme einen nachweislichen Einfluss der BTO-Grenzfläche sowohl für die erste als auch für die zweite Cobaltlage. Die unterschiedliche Relaxation der Grenzfläche, bei Änderung der Lagenanzahl, kann somit zu charakteristischen Feinstrukturen in den XANES-Spektren führen, wodurch im absorberaufgelösten und im summierten XMCD systemabhängige Strukturen entstehen können.

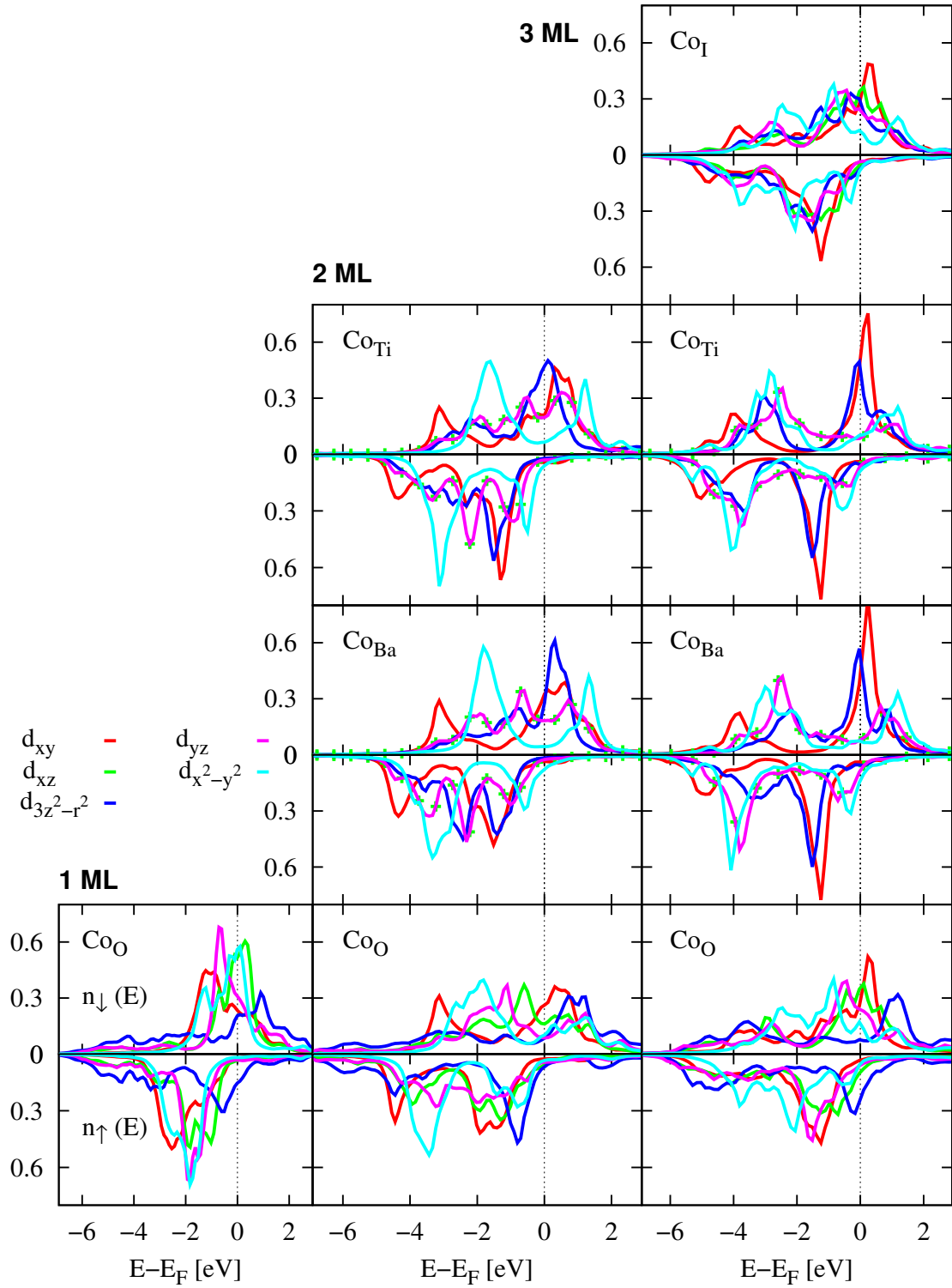


Abbildung 5.22.: Nach den Orbitalen aufgelöste Zustandsdichten der  $d$ -Zustände für 1 ML, 2 ML und 3 ML Co/BTO. Polarisation des BTO  $P_\uparrow$ . Einheit der Ordinate [Zustände $\cdot$ eV $^{-1}$ ].

## 5. XANES und XMCD an multiferroischen Systemen

Die magnetischen Momente verhalten sich für dünne Cobaltlagen tendenziell genauso wie beim multiferroischen System Fe/BTO. In der Tab. 5.9 sind die Spinmomente und in der Tab. 5.10 die orbitalen Momente der voll relativistischen Rechnung angegeben.

$m_s$	1 ML Co		2 ML Co		3 ML Co	
	P <sub>↑</sub>	P <sub>↓</sub>	P <sub>↑</sub>	P <sub>↓</sub>	P <sub>↑</sub>	P <sub>↓</sub>
Co <sub>I</sub>					1.42	1.39
Co <sub>Ti</sub>			1.93	1.89	1.47	1.45
Co <sub>Ba</sub>			2.03	2.00	1.64	1.60
Co <sub>O</sub>	1.71	1.71	1.62	1.62	1.37	1.42
Ti	-0.18	-0.11	-0.16	-0.12	-0.08	-0.03
O	0.08	0.08	0.03	0.03	0.05	0.06

Tabelle 5.9.: Spinmomente  $m_s$  [ $\mu_B$ ] für 1 ML, 2 ML und 3 ML Co/BTO einer voll relativistischen Rechnung, selbstkonsistente Potentiale mittels spinpolarisierter skalar-relativistischer ASA-Rechnung.

$m_o$	1 ML Co		2 ML Co		3 ML Co	
	P <sub>↑</sub>	P <sub>↓</sub>	P <sub>↑</sub>	P <sub>↓</sub>	P <sub>↑</sub>	P <sub>↓</sub>
Co <sub>I</sub>					0.08	0.09
Co <sub>Ti</sub>			0.08	0.09	0.07	0.07
Co <sub>Ba</sub>			0.08	0.08	0.07	0.07
Co <sub>O</sub>	0.17	0.17	0.06	0.07	0.09	0.09
Ti	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Tabelle 5.10.: Orbitalmomente  $m_o$  [ $\mu_B$ ] für 1 ML, 2 ML und 3 ML Co/BTO einer voll relativistischen Rechnung, selbstkonsistente Potentiale mittels spinpolarisierter skalar-relativistischer ASA-Rechnung.

Für 1 ML besitzt Co<sub>O</sub> mit ca.  $1.7 \mu_B$  ein größeres Spinmoment als beim Cobaltein-kristall ( $m_s = 1.62 \mu_B$ ,  $m_o = 0.09 \mu_B$ ). Wie beim System Fe/BTO ist dies auf die reduzierte Koordinationszahl für Cobalt an der Oberfläche zurückzuführen. Dies hat eine Lokalisierung der  $d$ -Zustände an der FERMI-Energie zur Folge, wodurch die Differenz in der Zustandsdichte zwischen Majoritäts- und Minoritätskanal erhöht wird [165]. Bei Änderung der Polarisation des BTO tritt für das Atom Co<sub>O</sub> eine Änderung des magnetischen Momentes  $< 0.01 \mu_B$  auf und liegt damit in der Größenordnung für Fe<sub>O</sub> bei 1 ML Fe/BTO. Sowohl an den Titan- als auch an den Sauerstoffgrenzflächenatomen wird ein magnetisches Moment induziert [163]. Das induzierte magnetische Moment am Titan ist auf eine Hybridisierung der  $d$ -Zustände von Cobalt und Titan zurückzuführen. Dies ergibt sich aus der Zustandsdichte für 1 ML Co/BTO, die in der Abb. 5.23 dargestellt ist.

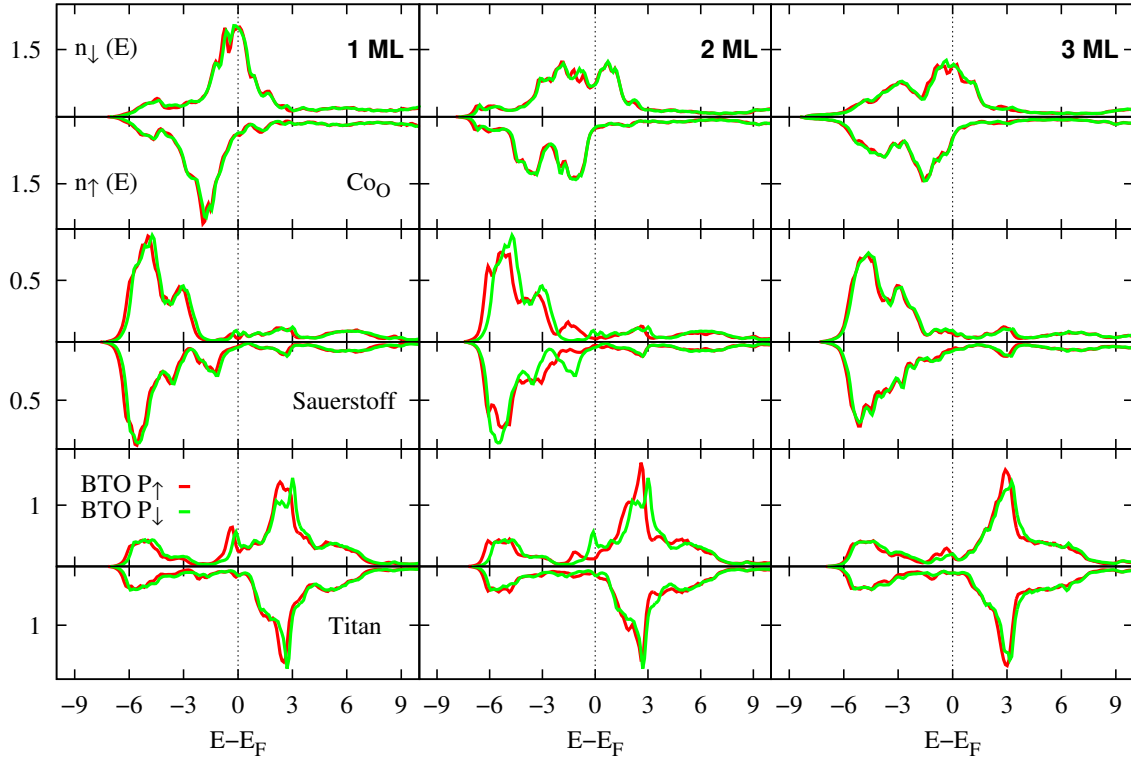


Abbildung 5.23.: Spinpolarisierte Zustandsdichten der Grenzflächenatome Co<sub>O</sub> (*d*-Zustände), Titan (*d*-Zustände) und Sauerstoff (*p*-Zustände). Einheit der Ordinate [Zustände·eV<sup>-1</sup>].

Die Hybridisierung der *d*-Zustände von Cobalt und Titan ist bei ca. -1 eV und -2.5 eV zu erkennen. Der Zustandsdichte ist zu entnehmen, dass das magnetische Moment von Titan antiparallel zum magnetischen Moment des Cobalts und des Sauerstoffs ausgerichtet ist [163]. Dies ist auf die unterschiedliche Hybridisierung zwischen den beiden Spinkanälen des Titans und des Cobalts zurückzuführen. Die Wechselwirkung zwischen den *n*<sub>↓</sub>-Kanälen von Titan und Cobalt ist stärker ausgeprägt als zwischen den *n*<sub>↑</sub>-Kanälen. Daraus resultiert eine Lokalisierung der Valenzelektronen des Titans bei ca. -1 eV im *n*<sub>↓</sub>-Kanal, wodurch dieser zum Majoritätskanal wird. Im Gegensatz zum Cobalt, für welches der Majoritätskanal der *n*<sub>↑</sub>-Kanal ist. Die Änderung des induzierten magnetischen Momentes am Titan ist größer als bei Cobalt und Sauerstoff. Die Ursache ist eine stärkere Änderung der Zustände im VB des Titans, bei Änderung der Polarisation des BTO.

Die zwei nicht äquivalenten Atompositionen in der zweiten Monolage für 2 ML und 3 ML Co/BTO spiegeln sich auch in den Spinnmomenten von Co<sub>Ti</sub> und Co<sub>Ba</sub> wieder. Die orbitalen Momente werden hingegen nicht geändert. Die Unterschiede resultieren aus der unterschiedlichen chemischen Umgebung und der hieraus resultierenden unterschiedlichen Hybridisierung der Zustände mit den Nachbaratomen [163]. Im Gegensatz zu 2 ML Fe/BTO, wo das energetische Minimum des Systems für den ferrimagnetischen Zustand bestimmt wurde, liegt für das System 2 ML Co/BTO ein ferromagnetischer Zustand vor [18, 163]. Hierdurch sind die magnetischen Momente von Co<sub>Ti</sub> und Co<sub>Ba</sub> in

der zweiten Cobaltlage parallel ausgerichtet. Die  $\text{Co}_O$ -Atome besitzen ein Spinmoment, vergleichbar dem des Co-Einkristalls in der hcp-Struktur.

Für 3 ML Co/BTO nimmt der Betrag der magnetischen Spinmomente in der  $\text{Co}_O$ -Lage ab, was mit anderen Resultaten gut übereinstimmt [163]. Die Änderung der Polarisation des BTO induziert in dieser Lage mit ca.  $0.05 \mu_B$  die deutlichste Änderung des magnetischen Momentes im Vergleich mit den anderen Co/BTO-Systemen. Die Hybridisierung bzw. Interaktion der  $\text{Co}_O$ -Lage mit dem BTO ist offensichtlich für dieses System am deutlichsten ausgeprägt. Auch die Spinmomente in der obersten Cobaltlage ( $\text{Co}_I$ ) zeigen noch eine Abhängigkeit von der Polarisation des BTO. Dies entspricht den Ergebnissen für die Spinmomente bei 3 ML Fe/BTO.

### 5.6.3. XANES und XMCD

Wie für Fe/BTO wurden zur spektroskopischen Charakterisierung der Co/BTO-Systeme die XANES-Spektren und der XMCD berechnet. In der Abb. 5.24 sind die Röntgenabsorptionsspektren und der XMCD der Co/BTO-Systeme dargestellt.

Es wurde eine Verbreiterung der  $L_{2,3}$ -Kanten, aufgrund der Lebensdauer des Elektronen-Loch-Paares, durchgeführt und die gerätetechnische Verbreiterung vernachlässigt. Für die  $L_3$ -Kante wurde eine energetische Verbreiterung von 0.3 eV und für die  $L_2$ -Kante von 0.43 eV gewählt [59]. Da die Energien der betrachteten Rumpfstände im Rahmen der DFT keine wirklichen Rumpfergien darstellen, wurde die  $L_3$ -Kante für links-zirkular polarisierte Röntgenstrahlung ( $\mu^-$ ) willkürlich auf den Koordinatenursprung der Abszisse gelegt.

#### 1 ML Co/BTO

In Analogie zu 1 ML Fe/BTO entsteht für 1 ML Co/BTO im XMCD nach der  $L_3$ -Kante eine Feinstruktur, die auf eine geringe Energieverschiebung der XANES-Spektren für links- bzw. rechts-zirkular polarisierte Röntgenstrahlung zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu Fe/BTO entsteht eine Schulter in den XANES-Spektren. Da für den Cobalt-einkristall keine Schultern auftreten, ist dieser Effekt auf eine Kombination der Symmetriebrechung durch die Oberfläche und somit auf die Aufhebung der Zustandsentartung bestimmter Komponenten der orbitalaufgelösten Zustandsdichte und der Interaktion der  $\text{Co}_O$ -Atome mit der Grenzfläche des BTO zurückzuführen. Ausserdem ergibt sich eine größere Amplitude für die  $L_3$ - und  $L_2$ -Kante im XMCD, was aus dem erhöhten magnetischen Spinmoment hervorgeht. Die Energieverschiebung zwischen links- und rechts-zirkular polarisierter Röntgenstrahlung ist im Vergleich zu Fe/BTO geringer ausgeprägt. Daraus ergibt sich, dass die Wechselwirkung zwischen den Eisenatomen und der Grenzfläche, welche die energetische Trennung der Zustände der orbitalaufgelösten Zustandsdichte festlegt, für das System 1 ML Co/BTO geringer als für 1 ML Fe/BTO ist. Hierfür spricht auch, dass für das System Fe/BTO, bei Änderung der Polarisation des BTO, eine Änderung sowohl des Spin- als auch des Orbitalmomentes auftritt, während die magnetischen Momente für 1 ML Co/BTO keine Abhängigkeit von der Polarisation des BTO zeigen.

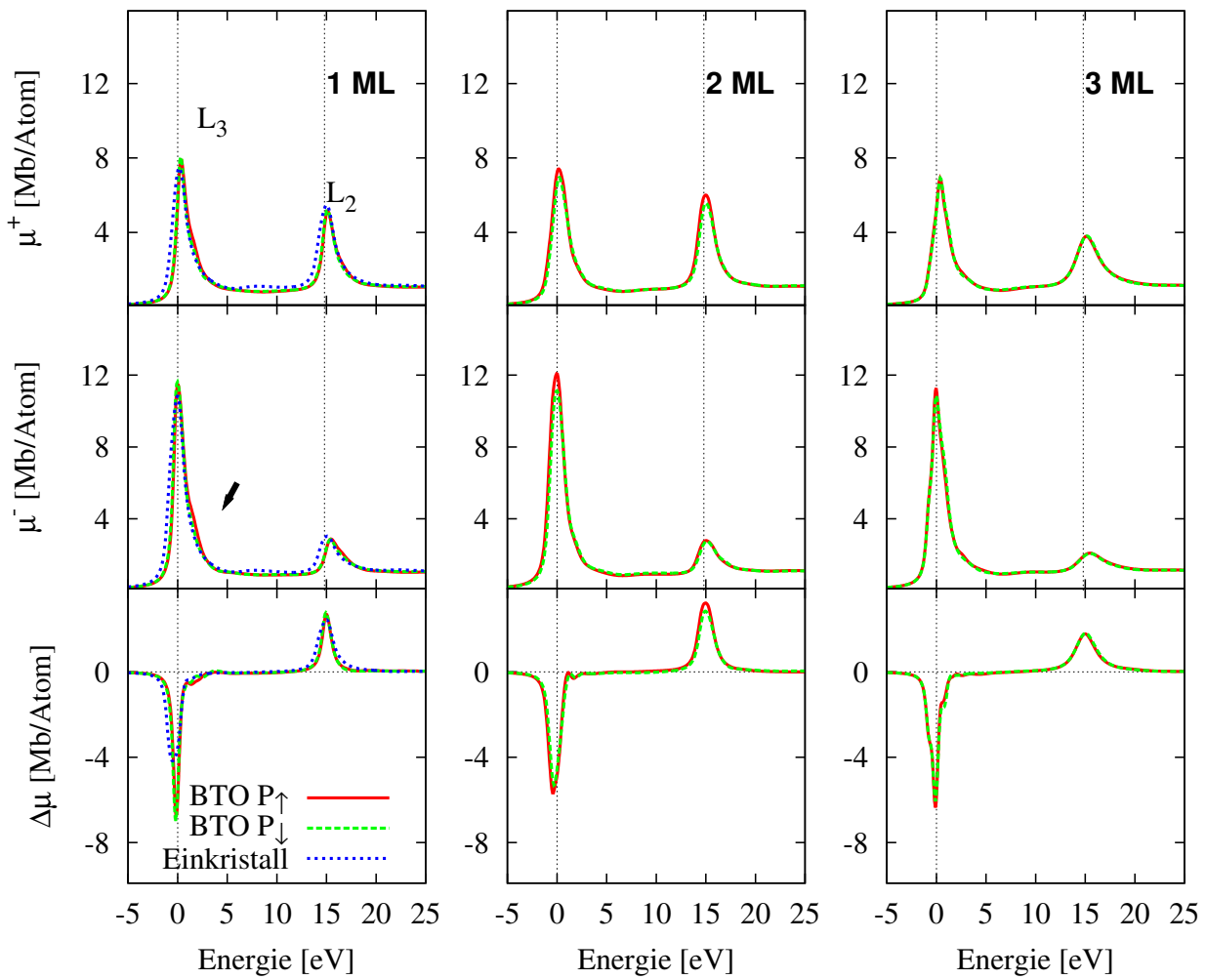


Abbildung 5.24.: XANES für links- und rechts-zirkular polarisiertes Licht sowie der XMCD für den Cobalteinkristall (hcp-Struktur), 1 ML, 2 ML und 3 ML Co/BTO. Es wurden beide Polarisierungen des BTO ( $P_{\uparrow}$ ,  $P_{\downarrow}$ ) dargestellt. Die senkrechten Linien geben den energetischen Abstand der  $L_{2,3}$ -Kanten des Cobalteinkristalls an. Der Pfeil in der linken Abbildung kennzeichnet die Schulter im XANES die für 1 ML Co/BTO entsteht.

## 2 ML Co/BTO

Für das System 2 ML Co/BTO erhält man den für ferromagnetische Systeme charakteristischen XMCD. Der wesentliche Unterschied zu Fe/BTO ist die Änderung des XMCD, aufgrund der ferromagnetischen Ordnung des Systems. Die Feinstruktur im XMCD nach der  $L_3$ -Kante bleibt beim Übergang von 1 ML zu 2 ML erhalten und wird bei 2 ML

Co/BTO durch eine Energieverschiebung der XANES-Spektren, bei Änderung der Polarisation des einfallenden Lichtes, hervorgerufen. Bei den XANES-Spektren tritt keine Schulter an den Absorptionskanten auf. Sowohl für links- als auch für rechts-zirkular polarisierte Röntgenstrahlung existieren Übergänge in den Zustand mit der magnetischen Quantenzahl  $m_l = 0$ . Für 1 ML Co/BTO ergibt sich hierdurch ein Beitrag im XANES an der  $L_3$ -Kante in Form einer Schulter, während dieser Beitrag bei 2 ML Co/BTO durch die Absorption an  $\text{Co}_{\text{Ti}}$  und  $\text{Co}_{\text{Ba}}$  überlagert wird.

### 3 ML Co/BTO

Für das System 3 ML Co/BTO entsteht im XMCD an der  $L_3$ -Kante eine Schulter. Dieser Effekt tritt auch für 3 ML Fe/BTO auf. Die Ursache hierfür ist, wie für die anderen Co/BTO-Systeme, die Energieverschiebung zwischen  $\mu^+$  und  $\mu^-$ . Des Weiteren ist die Energiedifferenz zwischen der  $L_2$ - und der  $L_3$ -Kante für  $\mu^+$  geringer als für  $\mu^-$ . Dieses Absorptionsverhalten tritt auch bei 1 ML und 2 ML Co/BTO auf. Die Ursache hierfür sind ebenfalls die, durch den Einfluss der Grenzfläche festgelegten, energetischen Positionen der Komponenten der orbitalaufgelösten Zustandsdichte, die zu charakteristischen Feinstrukturen in den drehimpuls aufgelösten Zustandsdichten führen (siehe Kap. 5.2.3).

## 5.7. Zusammenfassung

Es wurde erstmalig eine spektroskopische Charakterisierung des multiferroischen Systems Fe/BTO mithilfe eines voll relativistischen Formalismus durchgeführt. Für die ultradünnen Eisenlagen wurden XMCD-Spektren berechnet, die sich deutlich von dem des Eiseneinkristalls unterscheiden. Es treten dabei charakteristische Feinstrukturen im XANES und im XMCD auf, die durch den Einfluss der Oberfläche, der Verzerrung des Eisens auf dem BTO und der Wechselwirkung zwischen Eisenfilm und Substrat hervorgerufen werden. Der elektronische Ursprung der systembedingten spektralen Feinstrukturen konnte mit der orbitalaufgelösten Zustandsdichte ermittelt werden. Diese Oberflächen- und Grenzflächeneffekte wirken sich auch auf andere magneto-optische Phänomene, wie die KERR- und die FARADAY-Rotation, aus. Es wurde gezeigt, dass die Absorptionsspektren, der XMCD und die anderen betrachteten magneto-optischen Effekte in nur sehr geringem Maße von einer Änderung der Polarisation des BTO beeinflusst werden.

Weiterhin wurde aus den Rechnungen ersichtlich, dass eine Änderung der Magnetisierungsrichtung von senkrechter zur paralleler Orientierung bezogen auf die Eisenoberfläche, wesentliche Änderungen sowohl im XMCD als auch in den magnetischen Spin- und Orbitalmomenten hervorruft. Das multiferroische System Fe/BTO besitzt somit bzgl. der magnetischen Eigenschaften ein starkes anisotropes Verhalten.

Es wurde weiterhin gezeigt, dass eine voll relativistische Berechnung der selbstkonsistenten Potentiale der multiferroischen Systeme keine wesentlichen Änderungen in den Absorptionsspektren der  $L_{2,3}$ -Kanten des Eisens hervorrufen. Somit werden bereits im Rahmen einer spinpolarisierten selbstkonsistenten Rechnung alle Eigenschaften des Systems, die das absorptive Verhalten und den Dichroismus der betrachteten Kanten cha-



## 5. XANES und XMCD an multiferroischen Systemen

rakterisieren, vollständig beschrieben.

Für das multiferroische System Co/BTO ergab sich, dass ebenfalls charakteristische Feinstrukturen im XANES und XMCD entstehen, die durch Oberfläche und Grenzfläche hervorgerufen werden. Auch hier wurde der elektronische Ursprung ermittelt.

# 6. Dynamische Wechselwirkung zwischen Photoelektron und Rumpfloch

## 6.1. Einleitung

Die bisherige Ableitung der Gleichung für den Absorptionskoeffizienten basiert auf den Grundzustandseigenschaften des quantenmechanischen Systems (siehe Kap. 2.4). Es hat sich gezeigt, dass im Rahmen der Einteilchennäherung der Röntgenabsorption (IPA - independent particle approximation) gewisse Absorptionskanten nicht reproduziert werden können [34]. Insbesondere bei den  $3d$ -Übergangsmetallen wurde festgestellt, dass das Intensitätsverhältnis der  $L_{2,3}$ -Kanten vom Verhältnis, das von der IPA vorausgesagt wurde, abweicht [166]. Ein kritischer Einfluss liegt hierbei in den Wellenfunktionen der freien Bandzustände, welche Einteilchenwellenfunktionen des KOHN-SHAM-Systems darstellen. Wie bereits angedeutet, ist dieses Bild der wechselwirkungsfreien Teilchen im Prinzip exakt, erfährt allerdings eine Approximation durch die Wahl des Austausch-Korrelations-Funktional  $E_{xc}$  (siehe Kap. 2.1). Bereits für die Zustände des VB ergeben sich, trotz der Entwicklung verschiedener Austausch-Korrelations-Funktionale, immer wieder Abweichungen in Abhängigkeit vom betrachteten Problem [55]. Die Auswirkung der Approximationen für  $E_{xc}$  auf die unbesetzten Bandzustände ist hierbei weitestgehend unbekannt. Weiterhin liegt beim Absorptionsvorgang, entgegen dem bisherigen Ansatz, ein angeregtes quantenmechanisches System vor. Die Entstehung eines Rumpflochs und die Anregung eines Photoelektrons in das LB sowie deren Wechselwirkung sind Effekte, die bisher nicht berücksichtigt wurden.

Im Verlauf der Weiterentwicklung der Theorie der Röntgenabsorption wurden verschiedene Ansätze zur Verbesserung der Beschreibung der Absorptionsspektren entwickelt. Semiempirische Theorien wie Multiplet-Berechnungen gehen von einem atomaren Bild des Absorbers aus, bei welchem der äußere Einfluss durch ein Kristallfeld-Potential beschrieben wird [167, 168]. Der Multiplet-Effekt, der diesem Ansatz den Namen gibt, resultiert aus einem ausgeprägtem Überlapp der Rumpf- und der Valenzbandwellenfunktion der betreffenden Absorptionskante [169]. Er hat wesentlichen Einfluss auf das Intensitätsverhältnis der  $L_{2,3}$ -Kanten der Übergangsmetalle. Bei den Rechnungen werden COULOMB- und Austauschwechselwirkung sowie die Spin-Bahn-Kopplung in den Rumpf- und Valenzbandzuständen berücksichtigt. Die Aufspaltung der unbesetzten Bandzustände durch das Kristallfeld wird mit frei wählbaren Parametern beschrieben.

Parallel zu den semiempirischen Ansätzen wurde versucht, ausgehend von *ab initio*-

Formalismen, eine Verbesserung der Berechnung der Absorptionsspektren zu erzielen. Ein ad-hoc-Ansatz, der als  $(Z+1)$ -Näherung bezeichnet wird, ersetzt das Potential des Absorbers mit der Kernladungszahl  $Z$  durch ein Potential mit der Kernladungszahl  $Z+1$ . Dies soll die zusätzliche positive Ladung des Kerns durch die Entstehung des Rumpflochs simulieren [170, 171].

Die Weiterentwicklung dieses Ansatzes wird als *Final-State-Rule* bezeichnet. Hierbei wird der Endzustand des Absorptionsvorganges im selbstkonsistenten Zyklus simuliert, indem ein Rumpfloch berücksichtigt wird. Zur Erhaltung der Ladungsneutralität wird das betreffende Elektron in den ersten unbesetzten Zustand oberhalb des Valenzbandes verschoben. Mit dieser Elektronenkonfiguration des Absorbers wird mit dem KKR-Formalismus im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) das Energieminimum des Systems bestimmt [123, 124]. Beide Ansätze gehen insofern von einem statischen Bild aus, bei dem die Wechselwirkung zwischen Rumpfloch und Photoelektron nicht berücksichtigt wird. Es wurde nachgewiesen, dass beide Ansätze unzureichend sind, um die Abweichung im Intensitätsverhältniss der  $L_{2,3}$ -Kanten der  $3d$ -Übergangsmetalle zu simulieren [32]. Im Gegensatz dazu wurde unter Berücksichtigung der dynamischen Wechselwirkung zwischen Photoelektron und Rumpfloch eine verbesserte Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Spektren erzielt [172]. Hierfür wurde durch ZAAENEN *et al.* ein parametrisiertes Modell entwickelt, was jedoch auf  $3d$ -Übergangsmetalle beschränkt ist.

## 6.2. Erweiterung der IPA durch TDDFT und linearer Antworttheorie

Eine Weiterentwicklung des Ansatzes von ZAAENEN *et al.* geht von der linearen Antworttheorie im Rahmen der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TDDFT - time dependent density functional theory) aus. In [34] wurde gezeigt, dass dieser Ansatz zu einer Änderung des Intensitätsverhältnisses der  $L_{2,3}$ -Kanten führt. Hierbei wird vom System im Grundzustand ausgegangen und die Interaktion zwischen Rumpfloch und Photoelektron bei der Berechnung des Absorptionskoeffizienten berücksichtigt. Auf diesen Formalismus wird im Folgenden eingegangen. Dieser entspricht hierbei dem aus der vorhergehenden Arbeit von J. SCHWITALLA und H. EBERT [32, 34].

Den Ausgangspunkt bildet der Zusammenhang zwischen Absorptionskoeffizient  $\mu$  und der linearen Antwortfunktion (Viererstrom-Korrelationsfunktion) des wechselwirkenden Systems  $\chi$

$$\mu^q(\omega) = \frac{4\pi c e^2}{\omega V} \Im \iint d^3r d^3r' A^{i*}(\mathbf{r}) \chi_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) A^j(\mathbf{r}). \quad (6.1)$$

Hierbei stellt  $A^i(\mathbf{r}) = a^i \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})$  das Viererpotential dar, wobei  $a^0 = 0$  gilt, und  $a^i$  für  $i = \{1, 2, 3\}$  die Komponenten des Polarisationsvektors sind [34]. In der IPA wird die volle Antwortfunktion des wechselwirkenden Systems  $\chi$  durch die Antwortfunktion eines Systems nicht wechselwirkender Teilchen  $\chi^0$  ersetzt. Aus dem relativistischen KKR-

## 6. Dynamische Wechselwirkung zwischen Photoelektron und Rumpfloch

Formalismus erhält man  $\chi^0$  über [34]

$$\chi_{ij}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \frac{1}{\pi} \sum_k \sum_{\Lambda \Lambda'} \int_{E_F}^{\infty} dE \frac{\Psi_k^\dagger(\mathbf{r}) \alpha_i Z_\Lambda(\mathbf{r}, E) \Im(\tau_{\Lambda \Lambda'}(E)) Z_{\Lambda'}^\times(\mathbf{r}', E) \alpha_j \Psi_k(\mathbf{r}')}{\omega - (E - E_k) + i\epsilon}. \quad (6.2)$$

Wird diese Antwortfunktion in Gl. (6.1) eingesetzt, erhält man einen Ausdruck für den Absorptionskoeffizienten, welcher dem entspricht, der sich aus 'FERMI's Goldene Regel' für die wechselwirkungsfreien Teilchen eines KOHN-SHAM-Systems ergibt (siehe Gl. (2.78)) [88]. Für eine Implementation muss Gl. (6.2) weiter vereinfacht werden. Problematisch ist hierbei die Abhängigkeit der Bandfunktion  $Z_\Lambda$  von Ort und Energie. Unter der Berücksichtigung, dass die Ableitung der Bandfunktionen nur einen wesentlichen Beitrag um  $E \approx \omega + E_k$  besitzt, gilt

$$\left. \frac{\partial}{\partial E} Z_\Lambda(\mathbf{r}, E) \right|_{E=E_k+\omega} \approx Z_\Lambda(\mathbf{r}, E) \delta(E_k + \omega). \quad (6.3)$$

Hieraus erhält man für die Bandfunktion

$$Z_\Lambda(\mathbf{r}, E) \approx Z_\Lambda(\mathbf{r}, E_k + \omega). \quad (6.4)$$

Da der Hauptbeitrag zum Energieintegral bei der Energie  $E \approx \omega + E_k$  liegt, kann die Antwortfunktion mit der normierten Bandfunktion

$$\tilde{Z}_\Lambda(\mathbf{r}; \omega + E_k) = \frac{Z_\Lambda(\mathbf{r}; \omega + E_k)}{\|Z_\Lambda(\omega + E_k)\|} \quad (6.5)$$

umgeschrieben werden [32]. Man erhält für die Antwortfunktion des ungestörten Systems

$$\chi_{ij}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \approx \sum_{k, k'} \sum_{\Lambda \Lambda'} \Psi_k^\dagger(\mathbf{r}) \alpha_i \tilde{Z}_\Lambda(\mathbf{r}, E_k + \omega) \tilde{\chi}_{k\Lambda; k'\Lambda'}^0 \tilde{Z}_{\Lambda'}^\times(\mathbf{r}', E_k + \omega) \alpha_j \Psi_{k'}(\mathbf{r}'). \quad (6.6)$$

Der Term  $\tilde{\chi}_{k\Lambda; k'\Lambda'}^0$  enthält die Energieintegration und ist gegeben über

$$\tilde{\chi}_{k\Lambda; k'\Lambda'}^0 = \frac{1}{\pi} \int_{E_F}^{\infty} dE \frac{\|Z_\Lambda(E)\| \Im(\tau_{\Lambda \Lambda'}(E)) \|Z_{\Lambda'}(E)\|}{\omega - (E - E_k) + i\epsilon} \delta_{kk'}. \quad (6.7)$$

Um die IPA bzgl. der Wechselwirkung von Photoelektron und Rumpfloch zu erweitern, verwendet man die lineare Antworttheorie im Rahmen der TDDFT [173]. Bei diesem Ansatz wird die Antwortfunktion des Systems mit Wechselwirkung  $\chi$  mit der Antwortfunktion des wechselwirkungsfreien Systems  $\chi_0$  über die nachfolgende Integralgleichung in Beziehung gesetzt

## 6. Dynamische Wechselwirkung zwischen Photoelektron und Rumpfloch

$$\begin{aligned} \chi_{\mu\nu}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = & \chi_{\mu\nu}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \\ & + \iint d^3r'' d^3r''' \chi_{\mu\mu'}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) K^{\mu'\nu'}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''', \omega) \chi_{\nu'\nu}(\mathbf{r}''', \mathbf{r}', \omega). \end{aligned} \quad (6.8)$$

Essentiell ist hierbei der Integralkern  $K$  in Gl. (6.8), welcher die Wechselwirkung zwischen Photoelektron und Rumpfloch beschreibt. Er setzt sich aus einem COULOMB- und einem Austausch-Korrelations-Anteil zusammen.

$$K^{\mu\nu}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \delta^{\mu 0} \delta^{\nu 0} \left( \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \right) \quad (6.9)$$

Für den Austausch-Korrelations-Anteil wurde von GROSS u. KOHN für die Grenzbedingung  $\omega \rightarrow \infty$  die Gültigkeit des folgenden Ausdrucks gezeigt, der als adiabatische lokale Dichtenäherung (ALDA - adiabatic local density approximation) bezeichnet wird [173]

$$f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \approx \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') f_{xc}^{hom}(\mathbf{q} = 0, \omega, n)|_{n=n_0(\mathbf{r})}. \quad (6.10)$$

Es wird somit der Austausch-Korrelations-Anteil des homogenen Elektronengases mit der lokalen Dichte  $\rho_0(\mathbf{r})$  verwendet. Aufgrund der hohen Photonenenergien in der Röntgenabsorption kann für  $f_{xc}^{hom}$  mit hinreichender Genauigkeit der Grenzwert  $\omega \rightarrow \infty$  gebildet werden [32]. Für diesen Fall kann ein analytischer Zusammenhang mit der Austausch-Korrelations-Energiedichte angegeben werden [174]

$$\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} f_{xc}^{hom}(\mathbf{q}, \omega = \infty) = -\frac{4}{5} n^{\frac{2}{3}} \frac{d}{dn} \left[ \frac{\epsilon_{xc}^{hom}(n)}{n^{2/3}} \right] + 6n^{\frac{1}{3}} \frac{d}{dn} \left[ \frac{\epsilon_{xc}^{hom}(n)}{n^{1/3}} \right]. \quad (6.11)$$

Mit der Annahme, dass für die Antwortfunktion des wechselwirkenden Systems die gleiche Approximation wie für das wechselwirkungsfreie System gilt (siehe Gl. (6.4)), erhält man [32]

$$\chi_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \approx \sum_{k, k'} \sum_{\Lambda, \Lambda'} \Psi_k^\dagger(\mathbf{r}) \alpha_i \tilde{Z}_\Lambda(\mathbf{r}, E_k + \omega) \tilde{\chi}_{k\Lambda; k'\Lambda'} \tilde{Z}_{\Lambda'}^\times(\mathbf{r}', E_{k'} + \omega) \alpha_j \Psi_{k'}(\mathbf{r}'). \quad (6.12)$$

Mit der Einführung des Kerns  $K_{k\Lambda; k'\Lambda'}$  gemäß

$$K_{k\Lambda; k'\Lambda'} = \iint d^3r d^3r' \Psi_k^\dagger(\mathbf{r}) \tilde{Z}_\Lambda(\mathbf{r}, E_k + \omega) K(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \tilde{Z}_{\Lambda'}^\times(\mathbf{r}', E_{k'} + \omega) \Psi_{k'}(\mathbf{r}'), \quad (6.13)$$

erhält man die Matrixgleichung

$$\tilde{\chi}_{k\Lambda; k'\Lambda'} = \tilde{\chi}_{k\Lambda; k'\Lambda'}^0 + \sum_{k''\Lambda''; k'''\Lambda'''} \tilde{\chi}_{k\Lambda; k''\Lambda''}^0 K_{k''\Lambda''; k'''\Lambda'''} \tilde{\chi}_{k'''\Lambda'''; k'\Lambda'} \quad (6.14)$$

## 6. Dynamische Wechselwirkung zwischen Photoelektron und Rumpfloch

Wird die Gl. (6.14) nach  $\chi$  umgestellt, ergibt sich in Matrixnotation

$$\tilde{\chi} = (1 - \tilde{\chi}^0 K)^{-1} \tilde{\chi}^0, \quad (6.15)$$

aus der die Antwortfunktion des gestörten Systems berechnet werden kann. Für den Absorptionskoeffizienten erhält man mit den Gln. (6.1) und (6.12) in der Dipolnäherung ( $\exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \approx 1$ )

$$\mu(\omega) \approx \frac{4\pi c e^2}{\omega V} \Im \sum_{k\Lambda, k'\Lambda'} M_{k\Lambda}^i(\omega) \tilde{\chi}_{k\Lambda; k'\Lambda'}(\omega) N_{k'\Lambda'}^j(\omega), \quad (6.16)$$

mit

$$M_{k\Lambda}^i(\omega) = \int d^3r \Psi_k^\dagger(\mathbf{r}) a^{i*} \alpha_i \hat{Z}_{\Lambda'}(\mathbf{r}, \omega + E_k) \quad (6.17)$$

$$N_{k'\Lambda'}^j(\omega) = \int d^3r' \hat{Z}_{\Lambda'}^\times(\mathbf{r}', \omega + E_{k'}) \alpha_j a^j \Psi_{k'}(\mathbf{r}'). \quad (6.18)$$

Die Antwortfunktionen des ungestörten und gestörten Systems sind komplexe Größen, besitzen also Real- und Imaginärteil. In vorhergehenden Implementationen zur Berechnung der Antwortfunktion des ungestörten Systems  $\tilde{\chi}^0$  wurde die KRAMERS-KRONIG-Transformation verwendet, um den Realteil von  $\tilde{\chi}^0$  zu bestimmen [32]. Die derzeitige Implementation geht von einem Analogon der KUBO-Formel für den Leitfähigkeitstensor aus, mit der es möglich ist, den Real- und Imaginärteil von  $\tilde{\chi}^0$  in einem Schritt zu berechnen [60, 162]. Dies bringt Vorteile mit sich, da die Integrale, die bei einer KRAMERS-KRONIG-Transformation ausgewertet werden müssen, eine langsame Konvergenz aufweisen [60]. Der COULOMB-Anteil des Integralkerns ergibt sich mit Gl. (6.9) und Gl. (6.13) zu [32]

$$K_{k\Lambda, k'\Lambda'}^C(\omega) = \iint_{V_{WS}} d^3r d^3r' \Psi_k^\dagger(\mathbf{r}) \tilde{Z}_\Lambda(\mathbf{r}; \omega + E_k) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \tilde{Z}_{\Lambda'}^\times(\mathbf{r}'; \omega + E_{k'}) \Psi_{k'}(\mathbf{r}'). \quad (6.19)$$

Das Integrationsvolumen ist die WIGNER-SEITZ-Kugel. Für eine Implementation wird die Gl. (6.19) umgeschrieben [32]. Über eine Drehimpulsentwicklung mit komplexen Kugelflächenfunktionen kann die Ortsabhängigkeit des COULOMB-Potentials dargestellt werden als [175]

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = 4\pi \sum_L \frac{1}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}'). \quad (6.20)$$

Mit den Definitionen der Wellenfunktionen

6. Dynamische Wechselwirkung zwischen Photoelektron und Rumpfloch

$$\Psi_k(\mathbf{r}, E) = \sum_{\Lambda'} \begin{pmatrix} g_{\Lambda'k}(r)\chi_{\Lambda'}(\hat{\mathbf{r}}) \\ i f_{\Lambda'k}(r)\chi_{-\Lambda'}(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix} \quad (6.21)$$

$$Z_{\Lambda}(\mathbf{r}, E) = \sum_{\Lambda'} \begin{pmatrix} g_{\Lambda'\Lambda}(r)\chi_{\Lambda'}(\hat{\mathbf{r}}) \\ i f_{\Lambda'\Lambda}(r)\chi_{-\Lambda'}(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix}, \quad (6.22)$$

wobei  $-\Lambda = (-\kappa, m_j)$  gilt und den modifizierten GAUNT-Koeffizienten

$$C_{\Lambda\Lambda'}^L = \int d\Omega \chi_{\Lambda}^{\dagger}(\hat{\mathbf{r}})\chi_{\Lambda'}(\hat{\mathbf{r}})Y_L(\hat{\mathbf{r}}), \quad (6.23)$$

erhält man für den COULOMB-Anteil des Integralkerns [32]

$$\begin{aligned} K_{k\Lambda, k'\Lambda'}^C(\omega) = & \|Z_{\Lambda}\|^{-1}\|Z_{\Lambda'}\|^{-1} \sum_{\Lambda_1\Lambda_2\Lambda_3\Lambda_4} \sum_L \frac{4\pi e^2}{2l+1} \iint dr dr' r^2 r'^2 \\ & \times (g_{\Lambda_1k}(r)g_{\Lambda_2\Lambda}(r)C_{\Lambda_1\Lambda_2}^L + f_{\Lambda_1k}(r)f_{\Lambda_2\Lambda}(r)C_{-\Lambda_1-\Lambda_2}^L) \frac{r^l_{<}}{r^l_{>}+1} \\ & \times (g_{\Lambda_4k'}(r')g_{\Lambda_3\Lambda'}(r')C_{\Lambda_4\Lambda_3}^L + f_{\Lambda_4k'}(r')f_{\Lambda_3\Lambda'}(r')C_{-\Lambda_4-\Lambda_3}^L). \end{aligned} \quad (6.24)$$

Hierbei sind  $g(r)$  die große und  $f(r)$  die kleine radiale Komponente der Wellenfunktion  $\Psi_{\Lambda}$  mit den Spin-Winkelfunktionen  $\chi_{\Lambda}(\hat{\mathbf{r}})$ . Die Spin-Winkelfunktionen können mit den CLEBSCH-GORDON-Koeffizienten  $C(l\frac{1}{2}j; m_j - m_s, m_s)$ , den komplexen Kugelflächenfunktionen  $Y_L(\hat{\mathbf{r}})$  und dem PAULI-Spinor  $\chi_{m_s}$  ausgedrückt werden [60]

$$\chi_{\Lambda}(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{m_s=\pm 1/2} C(l\frac{1}{2}j; m_j - m_s, m_s)Y_l^{m_j - m_s}(\hat{\mathbf{r}})\chi_{m_s}. \quad (6.25)$$

Für den Austausch-Korrelationsanteil des Integralkerns wird analog vorgegangen. Schreibt man die Delta-Funktion in Gl. (6.10) in der Form

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{\delta(r - r')}{r^2} \sum_L Y_L(\hat{\mathbf{r}})Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}'), \quad (6.26)$$

ergibt sich für den Austausch-Korrelations-Anteil des Integralkerns [32]

$$\begin{aligned} K_{k\Lambda, k'\Lambda'}^{xc}(\omega) = & \|Z_{\Lambda}\|^{-1}\|Z_{\Lambda'}\|^{-1} \sum_{\Lambda_1\Lambda_2\Lambda_3\Lambda_4} \sum_L \int dr r^2 f_{xc}(r) \\ & \times (g_{\Lambda_1k}(r)g_{\Lambda_2\Lambda}(r)C_{\Lambda_1\Lambda_2}^L + f_{\Lambda_1k}(r)f_{\Lambda_2\Lambda}(r)C_{-\Lambda_1-\Lambda_2}^L) \frac{r^l_{<}}{r^l_{>}+1} \\ & \times (g_{\Lambda_4k'}(r')g_{\Lambda_3\Lambda'}(r')C_{\Lambda_4\Lambda_3}^L + f_{\Lambda_4k'}(r')f_{\Lambda_3\Lambda'}(r')C_{-\Lambda_4-\Lambda_3}^L). \end{aligned} \quad (6.27)$$

Der COULOMB- und der Austausch-Korrelations-Anteil wurden im Rahmen der vor-

## 6. Dynamische Wechselwirkung zwischen Photoelektron und Rumpfloch

liegenden Arbeit in das Programm SPRKKR implementiert [24]. Hierbei lag der Schwerpunkt auf der Implementation des Austausch-Korrelations-Anteils.

Weiterhin wurde die Approximation der Energieabhängigkeit der Bandfunktionen (siehe Gl. (6.4)) durch eine TSCHEBYSCHJEFF-Entwicklung erweitert [176]. Hierfür wurde eine Entwicklung der Bandfunktionen nach der Basis  $\Theta_s$  durchgeführt.

$$Z_\Lambda(\mathbf{r}, E) = \sum_s a_{s\Lambda}(E)\Theta_s(\mathbf{r}) \quad (6.28)$$

$$Z_{\Lambda'}^\times(\mathbf{r}, E) = \sum_{s'} a_{s'\Lambda'}^*(E)\Theta_{s'}^\times(\mathbf{r}) \quad (6.29)$$

Die Bandfunktionen werden somit nicht nur für den Hauptbeitrag bei der Energie  $E = E_k + \omega$  bestimmt, sondern in einem definierten Energiebereich um diesen Wert. Für die Antwortfunktion des ungestörten Systems erhält man hiermit

$$\begin{aligned} \chi_{ij}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = & \sum_k \sum_{s,s'} \Psi_k^\dagger \alpha_i \Theta_s(\mathbf{r}) \left[ \sum_{\Lambda\Lambda'} \int_{E_F}^{\infty} \frac{dE}{2\pi} a_{s\Lambda}(E) \frac{\Im(\tau_{\Lambda\Lambda'}(E))}{\omega - (E - E_k + i\epsilon)} a_{s'\Lambda'}^*(E) \right] \\ & \times \Theta_{\Lambda'}^\times(\mathbf{r}') \alpha_j \Psi_k(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (6.30)$$

Hierbei ist die Summe über  $s$  und  $s'$  durch den Grad des TSCHEBYSCHJEFF-Polynoms festgelegt. Die Berechnung der Röntgenabsorption unter Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Elektron und Rumpfloch wurde für Eisen und Titan durchgeführt. In der Abb. 6.1 sind die XANES-Spektren und der XMCD für IPA und TDDFT für Eisen dargestellt. Die Entwicklung der Bandfunktionen nach den TSCHEBYSCHJEFF-Polynomen wurde für diese Rechnung bis zur fünften Ordnung durchgeführt.

Durch den Integralkern wird das Verhältnis der Maxima von  $L_3$ - und  $L_2$ -Kante in der TDDFT verringert. Im polarisationsgemittelten XANES ergibt sich in der IPA ein Verhältnis von ca. 1.6, während in der TDDFT ein Verhältnis von ca. 1.2 berechnet wird.

Im XMCD nimmt das Maximum an der  $L_3$ -Kante deutlich zu, während das Maximum der  $L_2$ -Kante abnimmt. Die Umverteilung des spektralen Gewichts der Absorptionskanten resultiert aus dem Wechselwirkungskern. Für den Fall, dass die  $L_{2,3}$ -Kanten im Rahmen der IPA gerechnet werden, können die Absorptionskanten im XANES direkt den jeweiligen Rumpfzuständen zugeordnet werden. Unter Berücksichtigung des Integralkerns werden die Beiträge der Rumpfzustände gemischt. Dies resultiert in der spektralen Umverteilung, wodurch die Zuordnung der Absorptionskanten zu bestimmten Rumpfniveaus nicht mehr gegeben ist [34]. Neben der spektralen Umverteilung wird das aus der linearen Antworttheorie resultierende XANES-Spektrum zu höheren Photonenenergien hin verschoben. Dieser Effekt ist auf die starke Abschirmung der COULOMB-Wechselwirkung im Fall der IPA zurückzuführen [172].



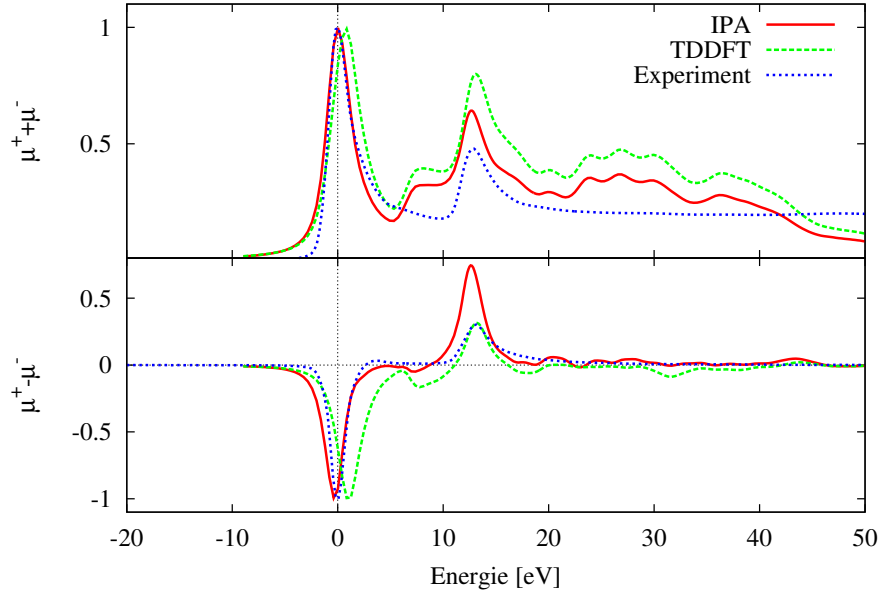


Abbildung 6.1.: Polarisationsgemittelt XANES-Spektrum und der XMCD für kubisch raumzentriertes Eisen (beliebige Einheiten). Vergleich zwischen IPA und TDDFT (ALDA). Die XANES-Spektren für Experiment und IPA wurden willkürlich auf den Koordinatenursprung der Abszisse verschoben. Alle Spektren wurden sowohl im XANES als auch im XMCD auf den Maximalwert normiert. Die gezeigten Spektren bzw. der XMCD sind als vorläufige Ergebnisse anzusehen.

### 6.3. Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass eine Erweiterung der IPA mit linearer Antworttheorie im Rahmen der TDDFT eine Änderung des spektralen Verhältnisses von  $L_3$ - zu  $L_2$ -Kante erzeugt. Für den XMCD des Eiseneinkristalls erhält man hierdurch eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment. Allerdings treten größere Abweichung der polarisationsgemittelten Spektren zwischen Theorie und Experiment auf. Die derzeitige Implementation umgeht die Berechnung des Realteils der linearen Antwortfunktion des gestörten Systems über eine KRAMERS-KRONIG-Transformation. Im Gegensatz dazu werden Real- und Imaginärteil in einem Schritt aus einem Analogon der KUBO-Formel für den Leitfähigkeitstensor berechnet. Die für die KRAMERS-KRONIG-Transformation bekannten Konvergenzprobleme werden hierdurch vermieden. Einen weiteren Vorteil bringt die Beschreibung der Energieabhängigkeit der Bandfunktionen über TSCHEBYCHEFF-Polynome. Die Ergebnisse sind als vorläufige Resultate zu verstehen, da zur weiteren Optimierung der Spektren noch Änderungen am Integralkern vorgenommen werden müssen.

# 7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit lag der Schwerpunkt auf der spektroskopischen Charakterisierung multiferroischer Systeme. Dies beinhaltet die Interpretation magneto-optischer Effekte mit den elektronischen bzw. magnetischen Eigenschaften des vorliegenden Materials. Die betrachteten multiferroischen Systeme gehören in die Kategorie der magnetoelektrischen Multiferroika und bestehen aus einer Kombination eines Ferroelektrikums und eines Ferromagnetikums. In den Kapiteln 3 und 4 der vorliegenden Arbeit wurden beide Komponenten separat behandelt.

Im **Kapitel 3** wurde eine ausführliche Charakterisierung der Elektronenstruktur und aussagekräftiger Absorptionskanten für das Ferroelektrikum BTO durchgeführt. An diesem System wurde der verwendete KKR-Formalismus und verschiedene Ansätze der KOHN-SHAM-Gleichungen zur theoretischen Beschreibung des Systems getestet. Hierbei wurde nachgewiesen, dass gewisse Absorptionskanten sowohl für die kubische als auch für die tetragonale Phase des Perowskiten BTO erfolgreich reproduziert werden können. Die Feinstrukturen der gewählten Absorptionskanten konnten direkt auf die Bindungsverhältnisse in der Einheitszelle zurückgeführt werden. Die entsprechenden Absorptionskanten von Barium und Sauerstoff zeigen dabei eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

Aufgrund der hohen Massenzahl von Barium wurden voll relativistische Berechnungen der Elektronenstruktur durchgeführt. Hierbei wurde gezeigt, dass bereits Berechnungen der XANES-Spektren an spinpolarisierten skalar-relativistischen selbstkonsistenten Potentialen die Hauptstrukturen der betrachteten Absorptionskanten reproduzieren. Allerdings kommt es zu Änderungen im VB des Ferroelektrikums bei einem Übergang zur voll relativistischen Beschreibung, die aber für die betrachteten Absorptionskanten des BTO vernachlässigbar sind. Es wurde untersucht, wie sich strukturelle Änderungen auf elektronische und spektroskopische Eigenschaften auswirken und deren Abhängigkeit von den Bindungsverhältnissen im Einkristall dargestellt.

Es wurde bestimmt, welche Auswirkungen gewisse Eigenschaften der Realstruktur des BTO-Kristalls, wie Oberfläche und Sauerstoffleerstellen, auf das Absorptionsverhalten haben. Während die Sauerstoffleerstellen im untersuchten Konzentrationsbereich im Rahmen der CPA (coherent potential approximation) einen geringen Einfluss auf die Röntgenabsorption haben, kann der Einfluss der Oberfläche in Abhängigkeit von der Schichtdicke und dem Einfallswinkel der Röntgenstrahlung deutliche Änderungen im Absorptionsverhalten hervorrufen.

Im **Kapitel 4** wurde gezeigt, wie sich Symmetriebrechungen in Form einer Oberfläche oder Verzerrung der Einheitszelle auf das Absorptionsverhalten des Ferromagnetikums Eisen auswirken. Beide Effekte haben einen starken Einfluss auf die Elektronenstruktur der besetzten und unbesetzten Zustände und führen zu charakteristische Änderungen

der XANES-Spektren und des XMCD. Im Bereich dünner Eisenschichten ist davon auszugehen, dass sowohl der Einfluss der Oberfläche als auch die Verzerrungen der Elementarzelle das Absorptionsverhalten dominieren. Aufgrund des engen Zusammenhangs zwischen XMCD und den Spin- und Orbitalmomenten wurde der Oberflächeneinfluss auf diese physikalischen Größen ebenfalls ermittelt.

Im **Kapitel 5** wurde erstmalig die spektroskopische Charakterisierung des multiferroischen Systems Fe/BTO (1-3 ML) mit einem voll relativistischen Formalismus durchgeführt. Für die betrachteten Systeme wurden XMCD-Spektren berechnet, die charakteristische Feinstrukturen aufweisen. Ausserdem ergeben sich deutliche Unterschiede im Vergleich zum Eiseneinkristall. Die Feinstrukturen im XMCD sind auf das komplexe Zusammenspiel von Symmetriebrechung durch die Oberfläche, der Verzerrung des Eisensfilms und dem Einfluss des Substrats zurückzuführen. Neben den XANES-Spektren und dem XMCD wurden die KERR- und die FARADAY-Rotationsspektren für das multiferroische System Fe/BTO berechnet. Es wurde gezeigt, dass auch diese magnetooptischen Effekte charakteristische Feinstrukturen aufweisen. Alle betrachteten magnetooptischen Eigenschaften sind in nur geringem Maße von der Polarisation des BTO abhängig. Aufgrund des verwendeten voll relativistischen Formalismus konnte die Abhängigkeit der magnetischen Momente von der Magnetisierungsrichtung untersucht werden. Parallel hierzu wurde erstmalig der Unterschied in der Röntgenabsorption bei senkrechtem und parallelem Einfall, d.h. das anisotrope Verhalten der Röntgenabsorption bestimmt. Dabei wurde ein starkes anisotropes Verhalten des multiferroischen Systems Fe/BTO sowohl in Bezug auf die magnetischen Eigenschaften als auch in Bezug auf das Absorptionsverhalten festgestellt.

Weiterhin wurde der Einfluss einer voll relativistischen und spinpolarisierten Berechnung der selbstkonsistenten Potentiale auf die Absorptionsspektren ausgewählter Systeme des Multiferroikums Fe/BTO ermittelt. Es konnte gezeigt werden, dass ein voll relativistischer selbstkonsistenter Zyklus keine wesentlichen Änderungen in den berechneten XANES-Spektren und dem XMCD erzeugt. Somit werden die für die Röntgenabsorption wesentlichen Systemeigenschaften bereits vollständig mit Potentialen aus einer spinpolarisierten skalar-relativistischen selbstkonsistenten Rechnung reproduziert.

Als Alternative zu Fe/BTO wurde das multiferroische System Co/BTO untersucht. Auch für dieses System entstehen charakteristische Feinstrukturen im XANES und im XMCD. Wie auch für Fe/BTO wurde der elektronische Ursprung der Feinstrukturen ermittelt und auf die Änderung der Elektronenstruktur der Cobaltschichten durch den kombinierten Einfluss von Oberfläche und Substrat zurückgeführt.

Im **Kapitel 6** wurde auf die Erweiterung der Berechnung der Röntgenabsorptionsspektren durch die Berücksichtigung der Elektronen-Loch-Wechselwirkung eingegangen. Hierfür wurde eine Erweiterung des Ansatzes, welcher auf TDDFT und linearer Antworttheorie basiert, durchgeführt. Die vorhergehende Berechnung des Realteiles der Antwortfunktion des ungestörten Systems wurde durch eine kombinierte Berechnung des Real- und Imaginärteils aus einem Analogon der KUBO-Formel für den Leitfähigkeitstensor ersetzt. Hierdurch werden die Konvergenzprobleme der Integrale der KRAMERS-KRONIG-Transformation umgangen. Des Weiteren wurden die Energieabhängigkeit der Bandfunktionen durch eine TSCHEBYCHEFF-Entwicklung einbezogen [162, 177].

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, eignet sich die Theorie der Röntgenabsorption auch für die Beschreibung komplexer Systeme, wie sie die Multiferroika Fe/BTO und Co/BTO darstellen. Sie ist sensitiv für geringste strukturelle Änderungen und es können Aussagen zu den lokalen elektronischen und magnetischen Eigenschaften des jeweiligen Absorbers getroffen werden. Diese Methode bildet somit einen idealen Schnittpunkt, um *ab initio* Rechnungen und experimentelle Messungen zu vergleichen. Will man in Zukunft der Beschreibung möglichst realer Struktureffekte näher kommen, wird im Bereich der Theorie die Berechnung von noch komplexeren Systemen mit höherer atomarer Anzahl notwendig werden. Aus dem Experiment werden hierfür detailliertere Aussagen, vor allem zum Aufbau der Grenzfläche benötigt, deren Struktur derzeit noch diskutiert wird. Ausserdem ist die Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten und die Wechselwirkung zwischen Rumpfloch und Photoelektron von entscheidender Bedeutung, wenn bestimmte, für das Experiment interessante, Absorptionskanten interpretiert werden sollen.

# A. Anhang

## A.1. Übergangswahrscheinlichkeiten für den $2p_{1/2}$ -Rumpfungszustand

	$\langle 2, -2, \uparrow  $	$\langle 2, -1, \downarrow  $	$\langle 2, -1, \uparrow  $	$\langle 2, 0, \downarrow  $
$ 1/2, -1/2\rangle$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{20}$		
$ 1/2, 1/2\rangle$			$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{30}$

Tabelle A.1.: Übergangswahrscheinlichkeiten für Elektronen aus den  $p_{1/2}$ -Rumpfungszuständen ( $|j, m_j\rangle$ -Darstellung) nach den  $d$ -Zuständen für links-zirkular polarisiertes Licht ( $\mu^-$ ) gemäß den Dipolwahlregeln. Die Bandzustände wurden über die CLEBSCH-GORDON-Zerlegung in die  $|l, m_l, m_s\rangle$ -Darstellung umgeschrieben.

	$\langle 2, 0, \uparrow  $	$\langle 2, 1, \downarrow  $	$\langle 2, 1, \uparrow  $	$\langle 2, 2, \downarrow  $
$ 1/2, -1/2\rangle$	$\frac{1}{30}$	$\frac{1}{20}$		
$ 1/2, 1/2\rangle$			$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{5}$

Tabelle A.2.: Übergangswahrscheinlichkeiten für Elektronen aus den  $p_{1/2}$ -Rumpfungszuständen ( $|j, m_j\rangle$ -Darstellung) nach den  $d$ -Zuständen für rechts-zirkular polarisiertes Licht ( $\mu^+$ ) gemäß den Dipolwahlregeln. Die Bandzustände wurden über die CLEBSCH-GORDON-Zerlegung in die  $|l, m_l, m_s\rangle$ -Darstellung umgeschrieben.

## A.2. Übergangswahrscheinlichkeiten für den $2p_{3/2}$ -Rump fzustand

	$\langle 2, -2, \downarrow  $	$\langle 2, -2, \uparrow  $	$\langle 2, -1, \downarrow  $	$\langle 2, -1, \uparrow  $	$\langle 2, 0, \downarrow  $	$\langle 2, 0, \uparrow  $
$ 3/2, -3/2\rangle$	$\frac{3}{10}$					
$ 3/2, -1/2\rangle$		$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{10}$			
$ 3/2, 1/2\rangle$				$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{60}$	
$ 3/2, 3/2\rangle$						$\frac{1}{20}$

Tabelle A.3.: Übergangswahrscheinlichkeiten für Elektronen aus den  $p_{3/2}$ -Rump fzuständen ( $|j, m_j\rangle$ -Darstellung) nach den  $d$ -Zuständen für links-zirkular polarisiertes Licht ( $\mu^-$ ) gemäß den Dipol auswahlregeln. Die Bandzustände wurden über die CLEBSCH-GORDON-Zerlegung in die  $|l, m_l, m_s\rangle$ -Darstellung umgeschrieben.

	$\langle 2, 0, \downarrow  $	$\langle 2, 0, \uparrow  $	$\langle 2, 1, \downarrow  $	$\langle 2, 1, \uparrow  $	$\langle 2, 2, \downarrow  $	$\langle 2, 2, \uparrow  $
$ 3/2, -3/2\rangle$	$\frac{1}{20}$					
$ 3/2, -1/2\rangle$		$\frac{1}{60}$	$\frac{1}{10}$			
$ 3/2, 1/2\rangle$				$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{10}$	
$ 3/2, 3/2\rangle$						$\frac{3}{10}$

Tabelle A.4.: Übergangswahrscheinlichkeiten für Elektronen aus den  $p_{3/2}$ -Rump fzuständen ( $|j, m_j\rangle$ -Darstellung) nach den  $d$ -Zuständen für rechts-zirkular polarisiertes Licht ( $\mu^+$ ) gemäß den Dipol auswahlregeln. Die Bandzustände wurden über die CLEBSCH-GORDON-Zerlegung in die  $|l, m_l, m_s\rangle$ -Darstellung umgeschrieben.

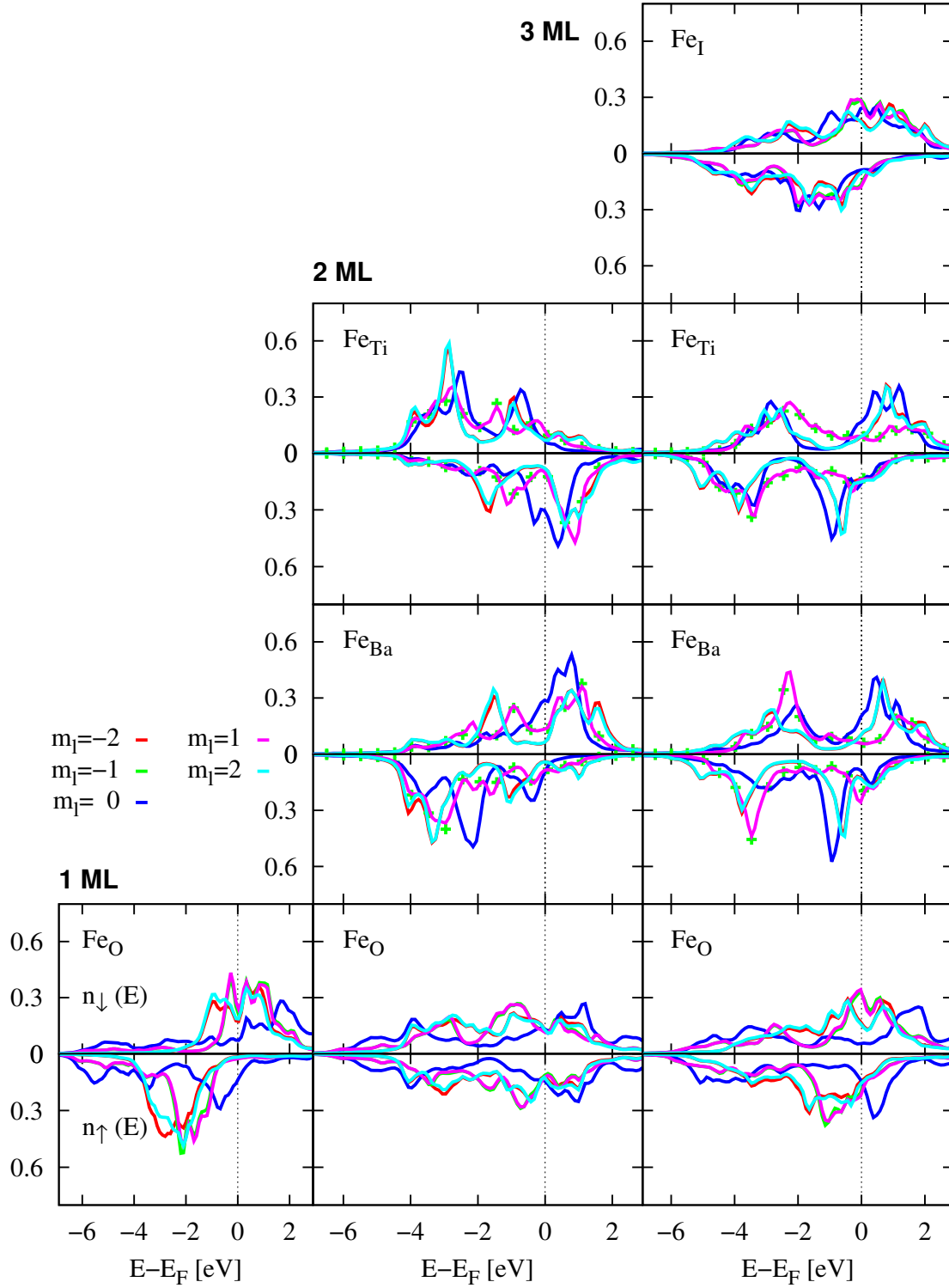


Abbildung A.1.: Nach der magnetischen Quantenzahl  $m_l$  aufgelöste Zustandsdichten der  $d$ -Zustände für 1 ML, 2 ML und 3 ML Fe/BTO. Polarisation des BTO  $P_\uparrow$ . ( $Y_{2,-2} \propto (d_{x^2-y^2} - id_{xy})$ ,  $Y_{2,-1} \propto (d_{xz} - id_{yz})$ ,  $Y_{2,0} \propto d_{3z^2-r^2}$ ,  $Y_{2,1} \propto (-d_{xz} - id_{yz})$ ,  $Y_{2,2} \propto (d_{x^2-y^2} + id_{xy})$ ). Einheit der Ordinate [Zustände·eV<sup>-1</sup>].

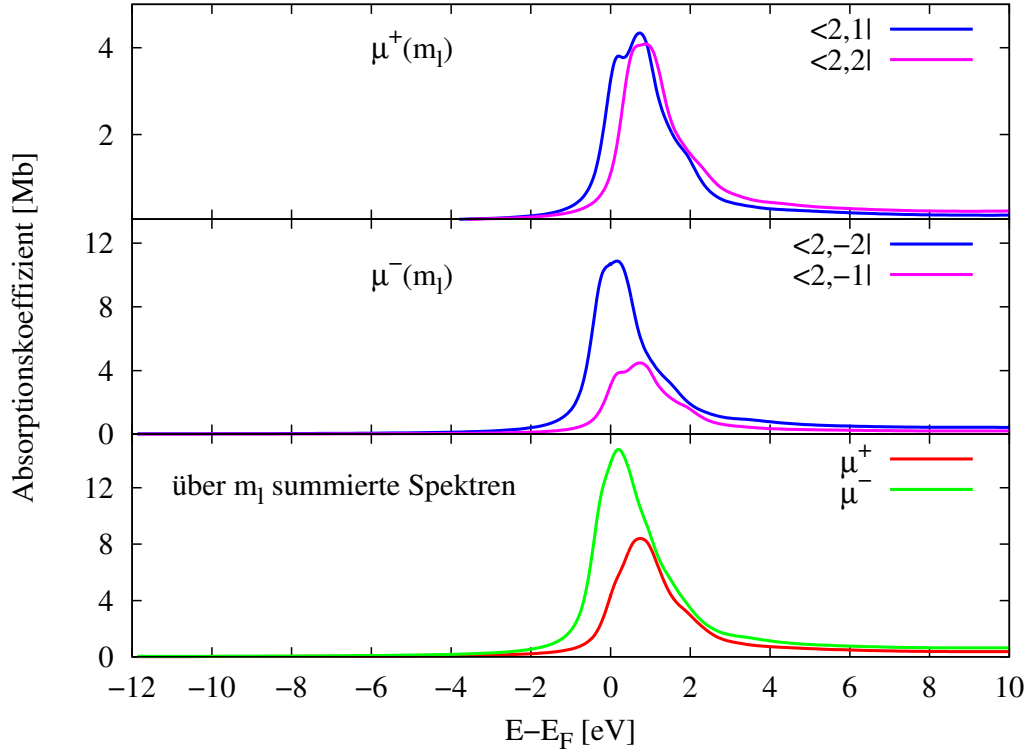


Abbildung A.2.: Die Entstehung der Energieverschiebung an der  $L_3$ -Kante für 1 ML Fe/BTO. In der oberen und mittleren Abbildung werden die Haupt-spektralbeiträge für  $\mu^+$  und  $\mu^-$  an der  $L_3$  für die finalen Bandzustände  $\langle 2, 1, \downarrow |$ ,  $\langle 2, 2, \downarrow |$  ( $\mu^+$ ) und  $\langle 2, -2, \downarrow |$ ,  $\langle 2, -1, \downarrow |$  ( $\mu^-$ ) dargestellt. In der unteren Abbildung wurden die über die finalen Bandzustände  $\langle l, m_l, \downarrow |$  summierten, polarisationsaufgelösten Spektren dargestellt. In der unteren Abbildung ist die Energieverschiebung zwischen  $\mu^+$  und  $\mu^-$  von ca. 0.6 eV deutlich zu erkennen.



# Literatur

- [1] P. Curie. *J. de Physique (3rd Series)* **3** (1894), 393.
- [2] P. Debye. *Z. Phys.* **36** (1926), 300.
- [3] L. D. Landau und E. M. Lifshitz. *Electrodynamics of Continuous Media*. Pergamon, Oxford, 1960.
- [4] I. E. Dzyaloshinskii. *J. Exptl. Teor. Fiz.* **37** (1959), 881.
- [5] D. N. Astrov. *J. Exptl. Teor. Fiz.* **38** (1960), 984.
- [6] H. Schmid. *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals*. Hrsg. von M. Fiebig et al. 2004.
- [7] M. Fiebig und N. A. Spaldin. *Eur. Phys. J. B* **71** (2009), 293.
- [8] E. Wendling, R. von Hodenberg und R. Kuhn. *Amer. Mineral.* **57** (1972), 1315.
- [9] P. C. Burns und M. A. Carpenter. *Can. Mineral.* **34** (1996), 881.
- [10] R. M. Honea und F. R. Beck. *Amer. Mineral.* **47** (1962), 665.
- [11] M. Fiebig. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** (2005), R123.
- [12] N. A. Hill. *J. Phys. Chem. B* **104** (2000), 6694.
- [13] R. Denecke, A. Chassé und K. M. Schindler. „Elektronische, geometrische und magnetische Eigenschaften multiferroischer Heterostrukturen“. *SFB 762 - Funktionalität Oxidischer Grenzflächen*. SFB 762, 2011.
- [16] C.-G. Duan und R. F. Sabirianov. *Nano Letters* **6** (2006), 483.
- [17] M. Fechner, S. Ostanin und I. Mertig. *Phys. Rev. B* **77** (2008), 94112.
- [18] M. Fechner, I. V. Maznichenko, S. Ostanin, A. Ernst, J. Henk, P. Bruno und I. Mertig. *Phys. Rev. B* **78** (2008), 212406.
- [19] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm und G. Materlik. *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987), 737.
- [20] C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma und S. Modesti. *Phys. Rev. B* **42** (1990), 7262.
- [21] J. Korringa. *Physica* **13** (1947), 289.
- [22] W. Kohn und N. Rostocker. *Phys. Rev.* **94** (1954), 1111.
- [24] H. Ebert et. al. *SPRKKR User's Guide*. version 5.4. Dept. Chemie - Phys. Chemie. <http://olymp.cup.uni-muenchen.de/ak/ebert/SPRKKR>, 2005.
- [25] D. Ködderitzsch H. Ebert und J. Minár. *Rep. Prog. Phys.* **74** (2011), 096501.

- [26] K. M. Schindler. *Private communications*. 2012.
- [27] H.-J. Elmers. „Magnetismus dünner Filme“. *Magnetische Schichtsysteme*. Institut für Festkörperforschung der Forschungszentrum Jülich GmbH, 1999.
- [28] D. Kim und J. Hong. *Journal of Magnetism* **13(2)** (2008), 76.
- [29] G. Y. Guo und H. Ebert. *Phys. Rev. B* **50** (1994), 3861.
- [30] R. Wu, D. Wang und A. J. Freeman. *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993), 3581.
- [31] C.-G. Duan, J. P. Velev, R. F. Sabirianov, W. N. Mei, S. S. Jaswal und E. Y. Tsymbal. *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008), 122905.
- [32] J. Schwitalla. „Einfluss der Elektronen-Loch-Wechselwirkung auf die Röntgenabsorption in 3d-Metallen“. Diss. Ludwig-Maximilians-Universität München, 1997.
- [33] E. Runge und E. K. U. Gross. *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984), 997.
- [34] J. Schwitalla und H. Ebert. *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998), 4586.
- [35] V. Staemmler. „Introduction to Hartree-Fock and CI Methods“. *Computational Nanoscience: Do It Yourself!* J. Grotendorst, S. Blugel, D. Marx, 2006.
- [36] U. Scherz. *Quantenmechanik - Eine Einführung mit Anwendungen auf Atome, Moleküle und Festkörper*. Teubner, 1999.
- [37] M. Born und J. R. Oppenheimer. *Ann. Physik* **84** (1927), 457.
- [38] W. Kolos und L. Wolniewicz. *J. Chem. Phys.* **41** (1964), 3663.
- [39] L. H. Thomas. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **23** (1927), 542.
- [40] E. Fermi. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **48** (1928), 73.
- [41] E. Teller. **34** (1962), 627.
- [42] D. R. Hartree. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24** (1928), 89.
- [43] V. Fock. *Z. Phys.* **61** (1930), 126.
- [44] R. M. Martin. *Electronic Structure. Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [45] P. Hohenberg und W. Kohn. *Phys. Rev.* **136** (1964), B864.
- [46] W. Kohn. *Highlights of Condensed Matter Theory* (1985).
- [47] W. Kohn und L. J. Sham. *Phys. Rev.* **140** (1965), A1133.
- [48] P. Zahn. „Screened Korringa-Kohn-Rostoker-Methode für Vielfachschichten“. Diss. Institut für theoretische Physik, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften, Technische Universität Dresden, 1998.
- [49] O. Gunnarson und B. I. Lundqvist. *Phys. Rev. B* **13** (1976), 4274.
- [50] D. M. Ceperley und B. L. Alder. *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980), 566.
- [51] U. von Barth und L. Hedin. *J. Phys. C* **5** (1972), 1629.

- [52] W. Kohn und P. Vashishta. *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*. Hrsg. von S. Lundquist und N.H. March. Plenum Press, New York, 1983.
- [53] S. Vosko, L. Wilk und M. Nusair. *Canadian Journal of Physics* **58** (1980), 1200.
- [54] J.P. Perdew und Y. Wang. *Phys. Rev. B* **45** (1992), 13224.
- [55] C. Heiliger. „Elektronentransport durch planare Tunnelkontakte: Eine *ab initio* Beschreibung“. Diss. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2007.
- [56] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan und A. I. Liechtenstein. *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997), 767.
- [57] D. Ködderitzsch. „Beschreibung der elektronischen Struktur von Übergangsmetalloxiden mittels selbstwechselwirkungskorrigierter Dichtefunktionaltheorie: Volumenkristalle, Oberflächen und Punktdefekte.“ Diss. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2003.
- [58] G. Onida, L. Reining und A. Rubio. *Rev. Mod. Phys.* **74** (2002), 601.
- [59] *Unoccupied Electronic States - Fundamentals for XANES, EELS, IPS and BIS*. Hrsg. von J. C. Fuggle und J. E. Inglesfield. Bd. 69. Springer Berlin, 1992. Kap. Appendix B.
- [60] J. Minár. „Spin-orbit coupling influenced X-ray spectroscopies and resonant X-ray magneto-optical properties of transition metal systems“. Diss. LMU München, 2003.
- [61] A. H. MacDonald und S. H. Vosko. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12** (1979), 2977.
- [62] M. V. Ramana und A. K. Rajagopal. *Adv. Chem. Phys.* **54** (1983), 231.
- [63] P. Strange. *Relativistic Quantum Mechanics*. Cambridge University Press, 1998.
- [64] H. Ebert. „Fully Relativistic Band Structure Calculations for Magnetic Solids - Formalism and Application“. *Lecture Notes in Physics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.
- [65] A. K. Rajagopal und J. Callaway. *Phys. Rev. B* **7** (1973), 1912.
- [66] A. H. MacDonald. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16** (1983), 3869.
- [67] A. K. Rajagopal. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11** (1978), L943.
- [68] M. V. Ramana und A. K. Rajagopal. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12** (1979), L845.
- [69] H. Eschrig. *The Fundamentals of Density Functional Theory*. B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart, Leipzig, 1996.
- [70] H. Eschrig, G. Seifert und P. Ziesche. *Solid State Commun.* **56** (1985), 777.
- [71] J. S. Faulkner. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10** (1977), 4661.
- [72] J. S. Faulkner. *Phys. Rev. B* **19** (1979), 6186.
- [73] J. S. Faulkner und G. M. Stocks. *Phys. Rev. B* **21** (1980), 3222.

- [74] B. L. Gyorffy und G. M. Stocks. *Electrons in disordered Metals and at Metallic Surfaces*. Plenum Press, New York, 1979.
- [75] Y. Onodera und M. Okazaki. *J. Phys. Soc. Japan* **21** (1966), 1273.
- [76] P. Strange, H. Ebert, J. B. Staunton und B. L. Gyorffy. *J. Phys.: Condens. Matter* **1** (1989), 2959.
- [77] P. Weinberger. *Electron Scattering Theory for Ordered and Disordered Matter*. Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [78] P. Mavropoulos und N. Papanikolaou. „The Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Green Function Method, I. Electronic Structure of Periodic Systems“. *Computational Nanoscience: Do It Yourself!* John von Neumann Institute for Computing (NIC), 2006.
- [79] S. Lounis P. H. Dederichs und R. Zeller. „The Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Green Function Method, II. Impurities and Clusters in the Bulk and on Surface“. *Computational Nanoscience: Do It Yourself!* John von Neumann Institute for Computing (NIC), 2006.
- [80] E. P. Wigner und F. Seitz. *Phys. Rev.* **43** (1933), 804.
- [81] O. K. Andersen. *Solid State Commun.* **13** (1973), 133.
- [82] B. L. Gyorffy und M. J. Stott. *Band Structure Spectroscopy of Metals and Alloys*. Hrsg. von D. J. Fabian und L. M. Watson. Academic Press, New York, 1973.
- [83] H. Ebert, V. Popescu und D. Ahlers. *J. Phys.* **7** (1997), 131.
- [84] S. V. Beiden, W. M. Temmerman, Z. Szotek, G. A. Gehring, G. M. Stocks, Y. Wang, D. M. C. Nicholson, W. A. Shelton und H. Ebert. *Phys. Rev. B* **57** (1998), 14247.
- [85] H. Ebert, A. Vernes und J. Banhart. *Solid State Commun.* **104** (1997), 243.
- [86] P. Soven. *Phys. Rev.* **156** (1967), 809.
- [87] P. Durham. *X-ray Absorption (Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES)*. Hrsg. von D. Koningsberger und R. Prins. John-Wiley und Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1987.
- [88] H. Ebert. *Rep. Prog. Phys.* **59** (1996), 1665.
- [89] M. E. Rose. *Relativistic Electron Theory*. Wiley, New York, 1961.
- [90] H. Ebert, V. Popescu und D. Ahlers. *Phys. Rev. B* **60** (1999), 7156.
- [91] H. Ebert. „Circular Magnetic Xray Dichroism in Transition Metal Systems“. *Spin-Orbit-Influenced Spectroscopies of Magnetic Solids*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996.
- [92] H. Ebert, H. Akai, H. Maruyama, A. Koizumi, H. Yamazaki und G. Schütz. *Int. J. Mod. Phys. B* **7** (1993), 750.
- [93] H. Ebert. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993), 32.

- [94] URL: <http://ssrl.slac.stanford.edu/stohr/xmcd.htm>.
- [95] G. van der Laan, B. T. Thole, G. A. Sawatzky, J. B. Goedkoop, J. C. Fuggle, J.-M. Esteve, R. Karnatak, J. P. Remeika und H. A. Dabkowska. *Phys. Rev. B* **34** (1986), 6529.
- [96] J. Stöhr et al. *Surface Review and Letters (SRL)* **6** (1998), 1297.
- [97] G. Schütz und P. Fischer. „Zirkularer magnetischer Röntgendiffraktion“. *Magnetismus von Festkörpern und Grenzflächen*. Forschungszentrum Jülich GmbH, 1993.
- [98] J. B. Kortright und S. K. Kim. *Phys. Rev. B* **62** (2000), 12216.
- [99] T. Huhne und H. Ebert. *Phys. Rev. B* **60** (1999), 12982.
- [100] M. Lüders, A. Ernst, W. M. Temmerman, Z. Szotek und P. J. Durham. *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (2001), 8587.
- [101] P. P. Ewald. *Ann. Physik* **64** (1921), 253.
- [102] B. Újfalussy L. Szunyogh R. Zeller P. H. Dederichs und P. Weinberger. *Phys. Rev. B* **52** (1995), 8807.
- [103] J. E. Müller. *Solid State Commun.* **42** (1982), 365.
- [104] N. A. Spaldin und M. Fiebig. *Science* **309** (2005), 391.
- [105] S. Piskunov, E. Heifets, R. I. Eglitis und G. Borstel. *Comp. Mater. Sci.* **29** (2004), 165.
- [106] R. H. Buttner und E. N. Maslen. *Acta Cryst.* **B48** (1992), 764.
- [107] H. Salehi, N. Shahtahmasebi und S.M. Hosseini. *Eur. Phys. J.* **32** (2003), 177.
- [108] G. Kwei, A. C. Lawson, S. J. L. Bellinge und S.-W. Cheong. *J. Phys. Chem.* **97** (1993), 2368.
- [109] S. H. Wemple. *Phys. Rev. B* **2** (1970), 2679.
- [110] R. D. King-Smith und D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **49** (1994), 5828.
- [111] C. Bouldin, J. Sims, H. Hung, J. J. Rehr und A. L. Ankudinov. *X-Ray Spectrom.* **30** (2001), 431.
- [112] T. Hashimoto, A. Yoshiasa, M. Okube, H. Okudera und A. Nakatsuka. *AIP Conference Proceedings* **882** (2007), 428.
- [113] B. Ravel, E. A. Stern, R. I. Vedrinskii und V. Kraizman. „Local Structure and the Phase Transitions of BaTiO<sub>3</sub>“. *Ferroelectrics*. OPA, 1998.
- [114] E. A. Stern. *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004), 37601.
- [115] A. L. Ankudinov, C. E. Bouldin, J. J. Rehr, J. Sims und H. Hung. *Phys. Rev. B* **65** (2001), 104107.
- [116] F. de Groot. *Chem. Rev.* **101** (2001), 1779.

- [117] M. Däne. „Beschreibung der elektronischen Struktur korrelierter Systeme mittels lokaler Selbstwechselwirkungskorrekturen im Rahmen der Vielfachstrettheorie“. Diss. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2008.
- [118] T. Huhne und H. Ebert. *Phys. Rev. B* **65** (2002), 205125.
- [119] M. R. Norman. *Phys. Rev. B* **40** (1989), 10632.
- [120] V. Gallegos-Orozco, R. Martínez-Sánchez und F. Espinosa-Magaña. *Phys. Rev. B* **77** (2008), 45128.
- [121] H. Ebert, A. Vernes und J. Banhart. *Solid State Commun.* **104** (1997), 243.
- [122] R. E. Watson J. W. Davenport und M. Weinert. *Phys. Rev. B* **37** (1988), 9985.
- [123] R. Zeller. *Z. Phys. B* **72** (1988), 79.
- [124] C. Brouder, M. Alouani und K. H. Bennemann. *Phys. Rev. B* **54** (1996), 7334.
- [125] V. Garcia, M. Bibes, L. Bocher, S. Valencia, F. Kronast, A. Crassous and X. Moya, S. Enouz-Vedrenne, A. Gloter, D. Imhoff, C. Deranlot, N. Mathur, S. Fusil, K. Bouzehouane und A. Barthélémy. *Science* **327** (2010), 1106.
- [126] H. Kurata, S. Isojima, M. Kawai, Y. Shimakawa und S. Isoda. *J. Microscopy* **236** (2009), 128.
- [127] H. A. Jahn und E. Teller. *Proc. R. Soc* **161** (1937), 220.
- [128] M. Fechner. *Private communications*. 2012.
- [129] Ch. Hagendorf. „Oberflächenphysikalische Untersuchungen an ein- und polykristallinem BaTiO<sub>3</sub>“. Diss. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2000.
- [130] D. A. Müller, N. Nakagawa, A. Ohtomo, J. L. Grazul und H. Y. Hwang. *Nature* **430** (2004), 657.
- [131] B. P. Andreasson. „Oxygen Vacancies in SrTiO<sub>3</sub>: An X-ray Absorption Study“. Diss. ETH Zürich, 2009.
- [132] A. Bianconi. *Appl. Surf. Sci.* **6** (1980), 392.
- [133] J. Zahng. „Application of Energy-Electron-Loss Spectroscopy to Ferroelectric Thin Films“. Diss. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2004.
- [134] F. Richter. *Die Wärmeausdehnung von technisch reinem Eisen(Armco-Eisen) und Reineisen zwischen -190 und 1450 °C*. Bericht des Werkstoffausschusses des Vereins deutscher Eisenhüttenleute. Verlag Stahleisen, 1970.
- [135] V. S. Stepanyuk, W. Hergert, P. Rennert, K. Wildberger, R. Zeller und P.H. Dederichs. *Surf. Sci.* **377/79** (1997), 495.
- [136] H. Krebs. *Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1968.
- [137] C. S. Wang und A. J. Freeman. *Phys. Rev. B* **24** (1981), 4364.
- [138] T. Shimada, Y. Ishii und T. Kitamura. *Phys. Rev. B* **81** (2010), 134420.

- [139] N. Papanikolaou, B. Nonas, S. Heinze, R. Zeller und P. H. Dederichs. *Phys. Rev. B* **62** (2000), 11118.
- [140] S. Blügel. „Bandmagnetismus II“. *Magnetismus von Festkörpern und Grenzflächen*. Forschungszentrum Jülich GmbH, 1993.
- [141] D. Baither und G. Schmitz. *Werkstoffmechanik*. Vorlesung 7 S. 5. Universität Münster. Sommersemester 2011.
- [142] H. L. Meyerheim, F. Klimenta, A. Ernst, K. Mohseni, S. Ostanin, M. Fechner, S. Parihar, I. V. Maznichenko, I. Mertig und J. Kirschner. *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011), 87203.
- [143] K. Rabe und P. Ghosez. *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective*. Hrsg. von K. Rabe, C. Ahn und J.-M. Triscone. Springer-Verlag, Berlin, 2007.
- [144] <http://ck12.org/>. URL: [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:High\\_School\\_Chemistry.pdf](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:High_School_Chemistry.pdf).
- [145] C. L. Fu, A. J. Freeman und T. Oguchi. *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985), 2700.
- [146] R. Richter, J. G. Gay und J. R. Smith. *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985), 2704.
- [147] S. Blügel und P.H. Dederichs. *Europhys. Lett.* **5** (1989), 597.
- [148] M. Weinert und S. Blügel. „First-Principles Calculations of Magnetic Interfaces and Multilayers“. *Magnetic Multilayers*. L. H. Bennett, R. E. Watson, 1993.
- [149] C.-G. Duan, S. S. Jaswal und E. Y. Tsymbal. *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006), 47201.
- [150] R. Zeller. „Spin-Polarized DFT Calculations and Magnetism“. *Computational Nanoscience: Do it Yourself!* John von Neumann Institute for Computing (NIC), 2006.
- [151] S. Blügel. „Magnetische Anisotropie und Magnetostriktion“. *Magnetische Schichtsysteme*. Forschungszentrum Jülich GmbH, 1999.
- [152] J. Minár. *Private communications*. 2013.
- [153] L. Szunyogh, B. Újfalussy und P. Weinberger. *Phys. Rev. B* **51** (1995), 9552.
- [154] C. Liu und S. D. Bader. *J. Vac. Sci. Technol.* **8** (1990), 2727.
- [155] P. Bruno. *Phys. Rev. B* **39** (1989), 865.
- [156] J. Stöhr und H. C. Siegmann. *Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*. Springer London, Limited, 2006.
- [157] P. Bruno. „Physical origins and theoretical models of magnetic anisotropy“. *Magnetismus von Festkörpern und Grenzflächen*. Forschungszentrum Jülich GmbH, 1993.
- [158] G. van der Laan. *J. Phys.: Condens. Matter* **10** (1998), 3239.
- [159] J. Minár. *Private communications*. 2013.
- [160] A. M. N. Niklasson J. Henk und B. Johansson. *Phys. Rev. B* **59** (1999), 9332.

- [161] C. Markert. „In-situ Charakterisierung dünner kryokondensierter Metallschichten durch Röntgenmethoden“. Diss. Universität Wuppertal, 2011.
- [162] J. Minár. *Private communications*. 2011.
- [163] I.V. Maznichenko, M. Fechner, S. Ostanin, A. Ernst, J. Henk, I. Mertig und J.B. Staunton. „Composite multiferroic with giant magnetoelectric coupling: the effect of Fe-Co alloying studied from first principles“. unpublished.
- [164] L. Bergman und C. Schaefer. *Lehrbuch der Experimentalphysik, Festkörper*. Hrsg. von R. Kassing. Walter de Gruyter, 2005.
- [165] K. Sturm. „Grundlagen der Elektronentheorie des Festkörpers“. *Magnetismus von Festkörper und Grenzflächen*. Forschungszentrum Jülich GmbH, 1993.
- [166] J. Fink, Th. Müller-Heinzerling, B. Scheerer, W. Speier, F.U. Hillebrecht, J.C. Fuggle, J. Zaanen und G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* **32** (1985), 4899.
- [167] F. de Groot. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **61** (1994), 529.
- [168] A. Tanaka und T. Jo. *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1994), 2788.
- [169] E. Stavitski und F. de Groot. *Micron* **41** (2010), 687.
- [170] W. Speier, J. F. van Acker und R. Zeller. *Phys. Rev. B* **41** (1990), 2753.
- [171] P. J. W. Weijs et al. *Phys. Rev. B* **41** (1990), 11899.
- [172] J. Zaanen et al. *Phys. Rev. B* **32** (1985), 4905.
- [173] E. K. U. Gross, J. F. Dobson und M. Petersilka. „Density Functional Theorie“. *Topics in Current Chemistry*. Springer-Verlag Heidelberg, 1996.
- [174] E. K. U. Gross und W. Kohn. „Time-Dependent Density Functional Theory“. *Advances in Quantum Chemistry*. Elsevier Inc., 1990.
- [175] J. D. Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. Walter de Gruyter, 1983.
- [176] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol und H. Mühlig. *Taschenbuch der Mathematik*. Harri Deutsch, 2001.
- [177] H. Ebert. *Private communications*. 2011.



# Eigene Veröffentlichungen

- [B14] St. Borek, I. V. Maznichenko, G. Fischer, W. Hergert, I. Mertig, A. Ernst, S. Ostanin und A. Chassé. *Phys. Rev. B* **85** (2012), 134432–1.
- [B15] St. Borek, M. Hoffmann, I. V. Maznichenko, S. Ostanin, G. Fischer, W. Hergert, I. Mertig, A. Ernst und A. Chassé. *Phys. Rev. B* (2013). submitted.
- [B23] A. Chassé, St. Borek, K.-M. Schindler, M. Trautmann, M. Huth, F. Steudel, L. Makhova, J. Gräfe und R. Denecke. *Phys. Rev. B* **84** (2011), 195135.

# Abbildungsverzeichnis

2.1.	Prinzip der Röntgenabsorption. Zustandsdichte (links) und XANES-Spektrum (rechts). In der Zustandsdichte ist der Übergang des angeregten Photoelektrons aus dem Rumpfzustand $ \Psi_k\rangle$ in die Zustände des Leitungsbandes $ \Psi_f\rangle$ skizziert. Wird die Relation der Energieerhaltung $E_\omega = E_f - E_k$ erfüllt setzt die Absorption der Röntgenstrahlung ein. . . . .	20
2.2.	Prinzip des XMCD. Die Dicke der Pfeile repräsentieren die Wahrscheinlichkeit mit der ein Übergang aus den Rumpfzuständen in die freien Bandzustände stattfindet. Ein unmagnetisches Material (links) liefert aufgrund fehlender Aufspaltung der unbesetzten Zustände keinen Dichroismus. Für ein magnetisches Material (rechts) führt die Austauschaufspaltung der unbesetzten Zustände für Majoritäts- und Minoritätskanal, in Kombination mit den spinabhängigen Matrixelementen, zum Dichroismus in der Röntgenabsorption. . . . .	24
2.3.	Schematische Darstellung der einzelnen Programmkomponenten, sowie deren Kombination zur spektroskopischen Charakterisierung von freitragenden Schichten und multiferroischen Systemen. Der gestrichelte Bereich gibt an, wo eine neue Implementation bzw. eine Erweiterung der vorhandenen Programme durchgeführt wurde. . . . .	27
2.4.	Vergleich von polarisationsgemittelten XANES-Spektren und des XMCD für Rechnungen an spinpolarisierten Potentials aus SPRKKR und HUTSEBOT. In der mittleren Abbildung wurde die Differenz der XANES-Spektren aus der obersten Abbildung dargestellt. . . . .	27
3.1.	Einheitszelle des BTO-Einkristalls in der kubischen Struktur. . . . .	32
3.2.	Zustandsdichte des BTO in der kubischen Phase für eine spinpolarisiert skalar-relativistische (I) und eine voll relativistische Rechnung (II). Im obersten Graphen ist die über die Atome in der Einheitszelle summierte Zustandsdichte dargestellt. Die anderen Graphen zeigen die drehimpuls aufgelöste Zustandsdichte für jedes Atom in der Einheitszelle des BTO. Für die Zustandsdichte von Sauerstoff wurde über beide Atome in der Einheitszelle summiert. . . . .	34
3.3.	BLOCH-Spektralfunktionen einer voll relativistischen Rechnung für kubisches BTO (links) und tetragonales BTO (rechts). Der Farbverlauf kennzeichnet die Verbreiterung der berechneten Bänder die sich durch den Imaginärteil der Energie ergibt. . . . .	35

3.4.	Spin-Bahn-Kopplungsparameter der $p$ - und der $d$ -Zustände des Bariums für kubisches und tetragonales BTO. . . . .	36
3.5.	Zustandsdichte für BTO in der tetragonalen Phase für eine spinpolarisiert skalar-relativistische (I) und eine voll relativistische Rechnung (II). Im obersten Graphen ist die über die Atome in der Einheitszelle summierte Zustandsdichte dargestellt. Die anderen Graphen zeigen die drehimpuls-aufgelöste Zustandsdichte für jedes Atom in der Einheitszelle des BTO. Für die Zustandsdichte von Sauerstoff wurde über beide Atome in der Einheitszelle summiert. . . . .	38
3.6.	Orbitalaufgelöste Zustandsdichte der Titan $d$ -Zustände für kubisches und tetragonales BTO. . . . .	39
3.7.	Theoretisches Spektrum der Sauerstoff $K$ -Kante für tetragonles BTO (voll relativistische und spinpolarisiert skalar-relativistische Bestimmung der selbstkonsistenten Potentiale) sowie das experimentelle Spektrum [B23]. Die Abszisse wurde zum Vergleich mit der Zustandsdichte und der theoretischen Spektren auf die FERMI-Energie bezogen. Das experimentelle Spektrum wurde in der Energie willkürlich so verschoben, dass die Absorptionsmaxima (A1) aus Theorie und Experiment übereinstimmen. . . . .	40
3.8.	Theoretisches Spektrum der Barium $M_{4,5}$ -Kanten für tetragonles BTO (voll relativistische und spinpolarisiert skalar-relativistische Bestimmung der selbstkonsistenten Potentiale), sowie unter Berücksichtigung eines statischen Rumpfloches. Die Abszisse wurde zum Vergleich mit der Zustandsdichte und der theoretischen Spektren auf die FERMI-Energie bezogen. In der unteren Abbildung ist das experimentelle Spektrum dargestellt [B23]. Das experimentelle Spektrum wurde willkürlich energetisch so verschoben, dass die Energieposition der $M_5$ -Kante übereinstimmt. . . . .	42
3.9.	Berechnetes Spektrum der Titan $L_{2,3}$ -Kanten für tetragonales und kubisches BTO sowie das experimentelle Spektrum [B23]. Die Abszisse wurde zum Vergleich mit der Zustandsdichte und der theoretischen Spektren auf die FERMI-Energie bezogen. Das experimentelle Spektrum wurde willkürlich energetisch so verschoben, dass die Energieposition der $L_3$ -Kante übereinstimmt. . . . .	43
3.10.	Vergleich der Sauerstoff $K$ -Kante zwischen experimenteller [108] und theoretischer Gitterstruktur des BTO. Die Berechnung erfolgte an spinpolarisiert skalar-relativistischen Potentialen. Die Spektren der mittleren bzw. unteren Abbildung wurden an Potentialen des Programms SPRKKR bzw. des Programms HUTSEPOT berechnet. Die Abszisse wurde zum Vergleich mit der Zustandsdichte und der theoretischen Spektren auf die FERMI-Energie bezogen. Das experimentelle Spektrum wurde in der Energie willkürlich so verschoben, dass die Absorptionsmaxima (A1) aus Theorie und Experiment übereinstimmen. . . . .	45

3.11. XANES-Spektren der $K$ -Kante von Sauerstoff für die Leerstellenkonzentrationen 0%, 0.3%, 2% und 4%. Die Abszisse wurde zum Vergleich mit der Zustandsdichte und der theoretischen Spektren auf die FERMI-Energie bezogen. . . . .	46
3.12. Nach der Drehimpulsquantenzahl aufgelöste Zustandsdichte der Elemente der Einheitszelle des BTO für die Leerstellenkonzentration 0% (links) und 4% (rechts). Für Sauerstoff (Titan) wurden nur die $p$ -Zustände ( $d$ -Zustände) dargestellt. . . . .	47
3.13. BTO-Superzelle zur Simulation des Einflusses einer Oberfläche auf die Röntgenabsorption (leere Kugeln wurden nicht dargestellt). . . . .	49
3.14. Röntgenabsorptionsspektren der $K$ -Kante von Sauerstoff für die ersten sechs Sauerstofflagen der relaxierten und unrelaxierten BTO-Superzelle <b>mit</b> Korrektur bzgl. der Lage der Rumpfniveaus. . . . .	50
3.15. XANES-Spektren der Sauerstoff $K$ -Kante für die relaxierte und die unrelaxierte BTO-Superzelle im Vergleich mit dem BTO-Einkristall. In der obersten Abbildung ist die Absorption der Sauerstoffatome in der Einheitszelle unmittelbar an der Oberfläche zum Vakuum (Lagen 1 und 2) dargestellt. In der mittleren Abbildung ist das Absorptionsverhalten der mittleren Einheitszelle in der Superzelle dargestellt. Die untere Abbildung zeigt das Spektrum des BTO-Einkristalls. . . . .	53
3.16. Gesamtspektrum der Sauerstoff $K$ -Kante für den relaxierten und den unrelaxierten BTO-Film im Vergleich mit dem BTO-Einkristall (siehe Tab. 3.2). . . . .	54
4.1. Polarisationsaufgelöste XANES-Spektren und der XMCD für 1, 2, 5 und 10 ML Eisen sowie für einen Eiseneinkristall. Die Abszisse wurde zum Vergleich der theoretischen Spektren auf die FERMI-Energie bezogen. . .	57
4.2. Orbitalaufgelöste Zustandsdichten der $d$ -Zustände für den Eiseneinkristall, 1 ML und 2 ML Eisen. Einheit der Ordinate [Zustände $\cdot$ eV $^{-1}$ ]. . . . .	58
4.3. Spinpolarisierte Zustandsdichte der $d$ -Zustände für 5 ML und 10 ML Eisen. Für beide Schichtsysteme wurde die Zustandsdichte für die zum Vakuum angrenzende Lage 1 und die mittlere Lage dargestellt. . . . .	59
4.4. Lagenaufgelöster XMCD der ersten 5 Eisenlagen einer freitragenden 10 ML Eisenschicht. Die Lage 1 bezeichnet die an das Vakuum angrenzende Eisenlage. . . . .	60
4.5. Lagenabhängigkeit der Ladung des Valenzbandes im Majoritäts- und Minoritätskanal für 10 ML. Lage 1 bezeichnet die an das Vakuum grenzende Eisenlage. Die durchgezogenen Linien sollen das Auge führen. . . . .	62
4.6. XANES und XMCD für den Eiseneinkristall sowie für die 1% und 3% verzerrte Einheitszelle. Die Abszisse wurde zum Vergleich der theoretischen Spektren auf die FERMI-Energie bezogen. . . . .	63
4.7. Orbitalaufgelöste Zustandsdichten der $d$ -Zustände für den Eiseneinkristall sowie bei 1% und 3% Verzerrung der Einheitszelle. Einheit der Ordinate [Zustände $\cdot$ eV $^{-1}$ ]. . . . .	64

5.1. Seitenansicht (links) und Aufsicht (rechts) eines Ausschnitts aus der Superzelle für 3 ML Fe/BTO. . . . .	66
5.2. Orbitalaufgelöste Zustandsdichten der $d$ -Zustände für 1 ML, 2 ML und 3 ML Fe/BTO. Polarisation des BTO $P_{\uparrow}$ . Einheit der Ordinate [Zustände $\cdot$ eV $^{-1}$ ].	69
5.3. Darstellung der $d$ -Zustände im Orbitalbild [144]. . . . .	70
5.4. Orbitalaufgelöste Zustandsdichte der $d$ -Zustände für den Eiseneinkristall, 1 ML freistehender Eisenlage und für 1 ML Fe/BTO (Polarisation des BTO $P_{\uparrow}$ ). . . . .	71
5.5. Spinpolarisierte Zustandsdichten der Grenzflächenatome Fe <sub>O</sub> ( $d$ -Zustände), Titan ( $d$ -Zustände) und Sauerstoff ( $p$ -Zustände) für 1 ML, 2 ML und 3 ML Fe/BTO. Es wurden beide Polarisation des BTO dargestellt ( $P_{\uparrow}$ , $P_{\downarrow}$ ).	72
5.6. Differenz der spinpolarisierten ASA-Potentiale der Eisenatome für den Eiseneinkristall sowie für 1 ML, 2 ML und 3 ML Fe/BTO. Es wurden beide Polarisation des BTO dargestellt ( $P_{\uparrow}$ , $P_{\downarrow}$ ). . . . .	75
5.7. Verlauf der Wellenfunktionen in der ASA-Sphäre für die große ( $g_{\Lambda}(r)$ ) und die kleine ( $f_{\Lambda}(r)$ ) Komponente für den Majoritätskanal. Es wird der Verlauf beim Eiseneinkristall (links) mit 1 ML Fe/BTO (rechts) verglichen.	76
5.8. XANES für links- und rechts-zirkular polarisiertes Licht sowie der XMCD für den Eiseneinkristall (krz-Struktur), 1 ML, 2 ML und 3 ML Fe/BTO. Es wurden beide Polarisationen des BTO ( $P_{\uparrow}$ , $P_{\downarrow}$ ) dargestellt. Die senkrechten Linien geben den energetischen Abstand der $L_{2,3}$ -Kanten des Eiseneinkristalls an. . . . .	77
5.9. Beiträge zum XANES-Spektrum des Rump fzustandes $2p_{1/2}$ . Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung ergibt sich die Aufspaltung bzgl. der magnetischen Quantenzahlen $m_j=-1/2$ und $m_j=1/2$ . Dargestellt sind 1 ML Fe/BTO (linke Abbildung) und Eiseneinkristall (rechte Abbildung) für links- und rechts-zirkular polarisiertes Licht. . . . .	78
5.10. XANES für <b>linear</b> polarisiertes Licht und XMCD der Sauerstoff $K$ -Kante für 1 ML Fe/BTO ( $P_{\uparrow}$ ). Das Spektrum wurde willkürlich verschoben, sodass das Absorptionsmaximum (A1) mit dem entsprechenden Maximum aus dem Spektrum des relaxierten BTO-Films übereinstimmt. . . . .	81
5.11. Ausrichtung der magnetischen Momente für 2 ML Fe/BTO für den ferrimagnetischen Zustand. Ausschnitt aus der Superzelle. . . . .	82
5.12. Absorberaufgelöstes XANES-Spektrum für beide Polarisationen ( $\mu^+$ , $\mu^-$ ) der Absorber Fe <sub>Ti</sub> , Fe <sub>Ba</sub> (oberste Eisenlage) für das ferrimagnetische System 2 ML Fe/BTO. Die Energiepositionen der Spektren und deren Differenzen ergeben sich gemäß der Energiepositionen in Abb. 5.8. Polarisation des BTO $P_{\uparrow}$ . . . . .	83
5.13. Absorberaufgelöster XMCD für 2 ML Fe/BTO für beide Polarisationen des BTO ( $P_{\uparrow}$ , $P_{\downarrow}$ ). Die Energiepositionen der Maxima und Minima ergeben sich gemäß der Abb. 5.8 aus dem aufsummierten XMCD. . . . .	85
5.14. Absorberaufgelöster XMCD für 3 ML Fe/BTO für beide Polarisationen des BTO ( $P_{\uparrow}$ , $P_{\downarrow}$ ). Die Energiepositionen der Spektren und deren Differenzen ergeben sich gemäß der Energiepositionen in Abb. 5.8. . . . .	86

5.15. XANES für links- und rechts-zirkular polarisiertes Licht sowie XMCD für 1 ML, 2 ML und 3 ML Fe/BTO. Die Magnetisierung ist parallel zur Eisenoberfläche ausgerichtet ((1,0,0)-Richtung). Es wurden beide Polarisationsrichtungen des BTO ( $P_{\uparrow}$ , $P_{\downarrow}$ ) dargestellt. Die senkrechten Linien geben den energetischen Abstand der $L_{2,3}$ -Kanten des Eiseneinkristalls an.	88
5.16. Zustandsdichte der $d$ -Zustände und Spin-Bahn-Kopplungsparameter für 1 ML Fe/BTO für beide Polarisierungen des BTO ( $P_{\uparrow}$ , $P_{\downarrow}$ ).	93
5.17. Absorberaufgelöster dispersiver Anteil $\Delta\delta$ des komplexen Brechungsindex (dimensionslos) für 3 ML Fe/BTO für beide Polarisierungen des BTO ( $P_{\uparrow}, P_{\downarrow}$ ).	95
5.18. Dispersiver Anteil $\Delta\delta$ des komplexen Brechungsindex (dimensionslos) für 3 ML Fe/BTO für beide Polarisierungen des BTO ( $P_{\uparrow}, P_{\downarrow}$ ) sowie für den Eiseneinkristall (siehe auch [60]).	96
5.19. Absorberaufgelöste FARADAY-Rotation (linke Abbildung) und KERR-Rotation (rechte Abbildung) für die nicht-äquivalenten Atompositionen in 3 ML Fe/BTO für beide Polarisierungen des BTO ( $P_{\uparrow}, P_{\downarrow}$ ).	97
5.20. Vergleich von XANES und XMCD die an Potentialen einer spinpolarisierten und voll relativistischen selbstkonsistenten Rechnung für 1 ML und 3 ML Fe/BTO bestimmt wurden (Polarisation des BTO $P_{\uparrow}$ ). Die senkrechten Linien geben den energetischen Abstand der $L_{2,3}$ -Kanten des Eiseneinkristalls an.	99
5.21. Vergleich von XANES und XMCD, die an Potentialen einer spinpolarisierten und voll relativistischen selbstkonsistenten Rechnung für 1 ML und 3 ML Fe/BTO bestimmt wurden (Polarisation des BTO $P_{\uparrow}$ ). Die Magnetisierungsrichtung liegt in (1,0,0)-Richtung (siehe Abb. 5.1). Die senkrechten Linien geben den energetischen Abstand der $L_{2,3}$ -Kanten des Eiseneinkristalls an.	100
5.22. Nach den Orbitalen aufgelöste Zustandsdichten der $d$ -Zustände für 1 ML, 2 ML und 3 ML Co/BTO. Polarisation des BTO $P_{\uparrow}$ . Einheit der Ordinate [Zustände $\cdot$ eV $^{-1}$ ].	103
5.23. Spinpolarisierte Zustandsdichten der Grenzflächenatome $Co_O$ ( $d$ -Zustände), Titan ( $d$ -Zustände) und Sauerstoff ( $p$ -Zustände). Einheit der Ordinate [Zustände $\cdot$ eV $^{-1}$ ].	105
5.24. XANES für links- und rechts-zirkular polarisiertes Licht sowie der XMCD für den Cobalteinkristall (hcp-Struktur), 1 ML, 2 ML und 3 ML Co/BTO. Es wurden beide Polarisierungen des BTO ( $P_{\uparrow}$ , $P_{\downarrow}$ ) dargestellt. Die senkrechten Linien geben den energetischen Abstand der $L_{2,3}$ -Kanten des Cobalteinkristalls an. Der Pfeil in der linken Abbildung kennzeichnet die Schulter im XANES die für 1 ML Co/BTO entsteht.	107

- 6.1. Polarisationsgemittelttes XANES-Spektrum und der XMCD für kubisch raumzentriertes Eisen (beliebige Einheiten). Vergleich zwischen IPA und TDDFT (ALDA). Die XANES-Spektren für Experiment und IPA wurden willkürlich auf den Koordinatenursprung der Abszisse verschoben. Alle Spektren wurden sowohl im XANES als auch im XMCD auf den Maximalwert normiert. Die gezeigten Spektren bzw. der XMCD sind als vorläufige Ergebnisse anzusehen. . . . . 117
- A.1. Nach der magnetischen Quantenzahl  $m_l$  aufgelöste Zustandsdichten der  $d$ -Zustände für 1 ML, 2 ML und 3 ML Fe/BTO. Polarisation des BTO  $P_{\uparrow}$ . ( $Y_{2,-2} \propto (d_{x^2-y^2} - id_{xy})$ ,  $Y_{2,-1} \propto (d_{xz} - id_{yz})$ ,  $Y_{2,0} \propto d_{3z^2-r^2}$ ,  $Y_{2,1} \propto (-d_{xz} - id_{yz})$ ,  $Y_{2,2} \propto (d_{x^2-y^2} + id_{xy})$ ). Einheit der Ordinate [Zustände $\cdot$ eV $^{-1}$ ]. 123
- A.2. Die Entstehung der Energieverschiebung an der  $L_3$ -Kante für 1 ML Fe/BTO. In der oberen und mittleren Abbildung werden die Hauptspektralbeiträge für  $\mu^+$  und  $\mu^-$  an der  $L_3$  für die finalen Bandzustände  $\langle 2, 1, \downarrow |$ ,  $\langle 2, 2, \downarrow |$  ( $\mu^+$ ) und  $\langle 2, -2, \downarrow |$ ,  $\langle 2, -1, \downarrow |$  ( $\mu^-$ ) dargestellt. In der unteren Abbildung wurden die über die finalen Bandzustände  $\langle l, m_l, \downarrow |$  summierten, polarisationsaufgelösten Spektren dargestellt. In der unteren Abbildung ist die Energieverschiebung zwischen  $\mu^+$  und  $\mu^-$  von ca. 0.6 eV deutlich zu erkennen. . . . . 124

# Tabellenverzeichnis

3.1.	Gitterkonstanten und Atompositionen für kubisches und tetragonales BTO.	32
3.2.	Gitterkonstanten und Atompositionen für die theoretische und die experimentelle Einheitszelle des tetragonal verzerrten BTO. . . . .	44
4.1.	Spinmomente $m_s$ [ $\mu_B$ ] der Atome in den einzelnen Eisenschichten und des Eiseneinkristalls. . . . .	61
4.2.	Orbitalmomente $m_o$ [ $\mu_B$ ] der Atome in den einzelnen Eisenschichten und des Eiseneinkristalls. . . . .	61
5.1.	Senkrechte Abstände $d$ [ $\text{\AA}$ ] der Atome an der voll relaxierten Grenzfläche in Abhängigkeit von der Schichtdicke des Eisens und der Polarisation des BTO ( $P_\uparrow$ , $P_\downarrow$ ) [B14, 18]. . . . .	67
5.2.	Spinmomente $m_s$ [ $\mu_B$ ] für 1 ML, 2 ML und 3 ML Fe/BTO einer voll relativistischen Rechnung, selbstkonsistente Potentiale mittels spinpolarisierter skalar-relativistischer ASA-Rechnung. . . . .	73
5.3.	Orbitalmomente $m_o$ [ $\mu_B$ ] für 1 ML, 2 ML und 3 ML Fe/BTO einer voll relativistischen Rechnung, selbstkonsistente Potentiale mittels spinpolarisierter skalar-relativistischer ASA-Rechnung. . . . .	73
5.4.	Erlaubte Übergänge für die Absorber $\text{Fe}_{\text{Tl}}$ und $\text{Fe}_{\text{Ba}}$ für den Rump fzustand $2p_{\frac{3}{2}}$ . Aufgrund des ferrimagnetischen Verhaltens in der obersten Eisenlage bei 2 ML Fe/BTO dominieren für $\text{Fe}_{\text{Tl}}$ Übergänge im $n_\uparrow$ -Kanal, während für $\text{Fe}_{\text{Ba}}$ die Übergänge im $n_\downarrow$ -Kanal überwiegen. . . . .	83
5.5.	Spinmomente $m_s$ [ $\mu_B$ ] für 1 ML, 2 ML und 3 ML Fe/BTO einer voll relativistischen Rechnung für die Magnetisierungsrichtung (1,0,0) bezogen auf die BTO-Einheitszelle. Selbstkonsistente Potentiale mittels spinpolarisierter skalar-relativistischer ASA-Rechnung. Die Werte in Klammern beziehen sich auf die Magnetisierungsrichtung (0,0,1). Die kristallographischen Positionen der nicht-äquivalenten Atompositionen bei der Magnetisierungsrichtung (1,0,0): $\text{Fe}_{\text{Ia}}$ (0.0, 0.5, z), $\text{Fe}_{\text{Ib}}$ (0.5, 0.0, z), $\text{Fe}_{\text{Oa}}$ (0.0, 0.5, z), $\text{Fe}_{\text{Ob}}$ (0.5, 0.0, z) (Erläuterung siehe Text). . . . .	90



5.6.	Orbitalmomente $m_o$ [ $\mu_B$ ] für 1 ML, 2 ML und 3 ML Fe/BTO einer voll relativistischen Rechnung für die Magnetisierungsrichtung (1,0,0) bezogen auf die BTO-Einheitszelle. Selbstkonsistente Potentiale mittels spinpolarisierter skalar-relativistischer ASA-Rechnung. Die Werte in Klammern beziehen sich auf die Magnetisierungsrichtung (0,0,1). Die kristallographischen Positionen der nicht-äquivalenten Atompositionen bei der Magnetisierungsrichtung (1,0,0): Fe <sub>Ia</sub> (0.0, 0.5, z), Fe <sub>Ib</sub> (0.5, 0.0, z), Fe <sub>Oa</sub> (0.0, 0.5, z), Fe <sub>Ob</sub> (0.5, 0.0, z) (Erläuterung siehe Text). . . . .	90
5.7.	Anisotropieenergien [meV] für 1 ML Fe/BTO für beide Polarisierungen des BTO ( $P_\uparrow$ , $P_\downarrow$ ). . . . .	93
5.8.	Senkrechte Abstände $d$ [ $\text{Å}$ ] der Atome an der voll relaxierten Grenzfläche in Abhängigkeit von der Schichtdicke des Cobalt und der Polarisation des BTO ( $P_\uparrow$ , $P_\downarrow$ ) [163]. . . . .	101
5.9.	Spinmomente $m_s$ [ $\mu_B$ ] für 1 ML, 2 ML und 3 ML Co/BTO einer voll relativistischen Rechnung, selbstkonsistente Potentiale mittels spinpolarisierter skalar-relativistischer ASA-Rechnung. . . . .	104
5.10.	Orbitalmomente $m_o$ [ $\mu_B$ ] für 1 ML, 2 ML und 3 ML Co/BTO einer voll relativistischen Rechnung, selbstkonsistente Potentiale mittels spinpolarisierter skalar-relativistischer ASA-Rechnung. . . . .	104
A.1.	Übergangswahrscheinlichkeiten für Elektronen aus den $p_{1/2}$ -Rumpfständen ( $ j, m_j\rangle$ -Darstellung) nach den $d$ -Zuständen für links-zirkular polarisiertes Licht ( $\mu^-$ ) gemäß den Dipolauswahlregeln. Die Bandzustände wurden über die CLEBSCH-GORDON-Zerlegung in die $ l, m_l, m_s\rangle$ -Darstellung umgeschrieben. . . . .	121
A.2.	Übergangswahrscheinlichkeiten für Elektronen aus den $p_{1/2}$ -Rumpfständen ( $ j, m_j\rangle$ -Darstellung) nach den $d$ -Zuständen für rechts-zirkular polarisiertes Licht ( $\mu^+$ ) gemäß den Dipolauswahlregeln. Die Bandzustände wurden über die CLEBSCH-GORDON-Zerlegung in die $ l, m_l, m_s\rangle$ -Darstellung umgeschrieben. . . . .	121
A.3.	Übergangswahrscheinlichkeiten für Elektronen aus den $p_{3/2}$ -Rumpfständen ( $ j, m_j\rangle$ -Darstellung) nach den $d$ -Zuständen für links-zirkular polarisiertes Licht ( $\mu^-$ ) gemäß den Dipolauswahlregeln. Die Bandzustände wurden über die CLEBSCH-GORDON-Zerlegung in die $ l, m_l, m_s\rangle$ -Darstellung umgeschrieben. . . . .	122
A.4.	Übergangswahrscheinlichkeiten für Elektronen aus den $p_{3/2}$ -Rumpfständen ( $ j, m_j\rangle$ -Darstellung) nach den $d$ -Zuständen für rechts-zirkular polarisiertes Licht ( $\mu^+$ ) gemäß den Dipolauswahlregeln. Die Bandzustände wurden über die CLEBSCH-GORDON-Zerlegung in die $ l, m_l, m_s\rangle$ -Darstellung umgeschrieben. . . . .	122

# Danksagung

Eine Dissertation soll die eigene Leistung eines Promovierenden widerspiegeln, entsprechende eidesstattliche Erklärungen werden von jedem Doktoranden unterschrieben. Allerdings ist auch bekannt, dass eine Promotion ohne die Unterstützung durch den (die) Betreuer (Betreuerin), den fachlichen Rat von Kollegen, die Unterstützung von Freunden und die Motivation durch die Familie nicht möglich wäre.

Als erstes möchte ich meiner Betreuerin PD Dr. Angelika Chassé danken. Neben ihrer steten Bereitschaft, mir bei fachlichen Fragen weiterzuhelfen und mit Rat und Tat zur Seite zu stehen, hat sie mir auch in privaten schwereren Zeiten stets einen grossen Freiraum und jegliche Hilfe zu Teil werden lassen, den bzw. die ich benötigt habe.

Keine Arbeit wird aus dem Nichts geschaffen. Man baut immer auf dem Wissen anderer auf. Insofern ist ein gut funktionierender Kollegenkreis stets von Vorteil. Ich war in der glücklichen Lage, mich in einem grossartigen Kreis von Mitarbeitern und Kollegen wiederzufinden. Es gab keinen Mitarbeiter in der Fachgruppe „Quantentheorie des Festkörpers“, der nicht ein offenes Ohr für meine fachlichen Probleme gehabt hätte. Mir wurde stets weitergeholfen und ich wurde immer mit sehr guten Hinweisen versorgt. Insbesondere möchte ich Frau Prof. Dr. Ingrid Mertig danken, die letztlich als Fachgruppenleiterin in weiten Teilen für die kollegiale Atmosphäre in der Gruppe verantwortlich ist. Des Weiteren möchte ich auch Nicki Hinsche und Christian Matyssek danken. Wir konnten uns bei Problemen sicher sein, bei den anderen, wenn nicht immer unmittelbar eine Lösung, so doch zumindest ein offenes Ohr zu finden. Mein besonderer Dank geht auch an Dr. Steven Achilles, der mir mit fachlichem Rat und bei meinen immer wieder auftretenden Problemen, betreffs unseres Clusters zur Verfügung stand.

Nach WERNER HEISENBERG wird Wissenschaft in Gesprächen gemacht. Insofern ist neben den Konferenzen die Kooperation mit anderen Wissenschaftlern ein wesentlicher Bestandteil der meisten Dissertationen, so auch während der vorliegenden Arbeit. Ich durfte im Verlauf meiner Promotion ein Thema mit der Gruppe um Prof. Dr. Hubert Ebert bearbeiten, was mir auch eine Zusammenarbeit mit Dr. Ondřej Šipr vom physikalischen Institut der Akademie der Wissenschaften in Prag ermöglichte. Prof. Dr. Hubert Ebert ist einer der führenden Wissenschaftler u.a. auf dem Gebiet, welches im Laufe meiner Arbeit zu meiner Spezialisierungsrichtung wurde. Ich konnte stets auf seinen fachlichen Rat zählen. Mein besonderer Dank geht auch an PD Dr. Ján Minár. Er ist eine der Personen, die unabdingbar für das Gelingen der vorliegenden Arbeit waren. Im Allgemeinen geht mein Dank an alle einzelnen Mitglieder der Fachgruppe von Prof. Dr. Hubert Ebert, die mich stets freundschaftlich aufgenommen haben. Auch die Zusammenarbeit mit Dr. Ondřej Šipr war für die vorliegende Dissertation von grundlegender Bedeutung. Auch er hat mich jederzeit unterstützt.

Abschließend möchte ich meiner ganzen Familie danken. Insbesondere meiner Freundin

und Lebensgefährtin Cornelia Musiol, ohne deren Unterstützung ein Abschluss meiner Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Hervorheben möchte ich auch meine Grossmutter Eveline Lehmann, die stets für mich da war.

# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich gemäß §5 der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlichen Fakultät II der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vom 28. August 2012, dass ich die vorliegende Arbeit

## Magnetooptische und magnetische Eigenschaften zweikomponentiger Multiferroika

selbstständig und ohne Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Halle, den 2. Oktober 2013

Stephan Borek

# Curriculum vitae – Lebenslauf

## PERSÖNLICHE ANGABEN:

Name: Stephan Borek  
Wohnort: Alfred-Kästner-Str. 88  
04275 Leipzig  
Geburtstag: 15.04.1981  
Geburtsort: Köthen (Anhalt)  
Staatsangehörigkeit: Deutsch  
Familienstand: ledig

## SCHULBILDUNG:

1987-1991 Grundschule Wolfgang-Ratke  
1991-1993 Realschule Völkerfreundschaft  
1993-1999 Gymnasium An der Rüsternbreite  
1999 Abschluss mit Abitur

STUDIUM:

- 1999                    Immatrikulation an der Fachhochschule Anhalt  
am Fachbereich Elektrotechnik
- Dezember 2001        Praxissemester am Fraunhofer-Institut für  
Werkstoffmechanik zum Thema  
„Anwendung von thermographischen Abbildungen  
in der medizinischen Diagnostik“
- November 2003       Studienabschluss als Diplom-Ingenieur (FH) für  
Biomedizinische Technik zum Thema  
„Feinbearbeitung von Mikrofräsern mittels  
Ionenstrahltechnik“
- März 2004            Immatrikulation an der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg im Diplomstudiengang Physik
- März 2009            Studienabschluss als Diplom-Physiker zum Thema  
„Fluidmechanik in Kapillarmembranen“
- seit 01. 04. 2009    Doktorand an der Martin-Luther-Universität Halle-  
Wittenberg am Fachbereich Theoretische Physik,  
Elektronen- und Realstruktur des Festkörpers