

# **Untersuchung der elektronischen Struktur von CuO mit resonanter Röntgen-Raman-Streuung**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
des Fachbereichs Physik der Universität Dortmund

vorgelegt von

**Gordon Döring**

September 2001

Erster Gutachter: Prof. Dr. W. Schülke  
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. M. Tolan  
Tag der mündlichen Prüfung: 26. Oktober 2001

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Grundlagen der unelastischen Röntgenstreuung</b>	<b>3</b>
1.1 Beschreibung des Streuprozesses . . . . .	3
1.2 Der doppelt differentielle Streuquerschnitt . . . . .	4
1.3 Resonant unelastische Röntgenstreuung . . . . .	9
<b>2 Elektronische Eigenschaften von Übergangsmetallverbindungen</b>	<b>17</b>
2.1 Grenzen der Dichtefunktionaltheorie . . . . .	17
2.2 Formale Beschreibung korrelierter Systeme . . . . .	19
2.3 Die Bandlücke bei Übergangsmetallverbindungen . . . . .	21
2.4 Berechnung der elektronischen Struktur . . . . .	26
2.4.1 Atomare Multiplettrechnungen . . . . .	26
2.4.2 Kristallfeldaufspaltung . . . . .	27
2.4.3 Hubbard Modelle . . . . .	28
2.4.4 Eine Cluster Rechnung für CuO . . . . .	30
2.5 Die Kristallstruktur von CuO . . . . .	35
<b>3 Fluoreszenzspektroskopie an CuO</b>	<b>37</b>
3.1 Das Rowland-Spektrometer am HARWI Messplatz . . . . .	37
3.2 Messung der Kupfer $K_{\alpha_1}$ -Fluoreszenz von CuO . . . . .	41
3.2.1 Eichung von Monochromator und Spektrometer . . . . .	41
3.2.2 Durchführung der Messungen und erste Ergebnisse . . . . .	43
3.2.3 Stabilität des Monochromators . . . . .	45
3.3 Auswertung der Messdaten . . . . .	45
3.3.1 Wahl der Fitfunktionen . . . . .	46

---

3.3.2	Ergebnisse und Stabilität der Fitprozedur . . . . .	48
3.3.3	Deutung der Ergebnisse . . . . .	53
3.4	Die Polarisationsabhängigkeit der Fluoreszenzspektren . . . . .	56
3.4.1	Polarisationsabhängigkeit des Dipol- und Quadrupol- Matrixelements . . . . .	56
3.4.2	Messung der Polarisationsabhängigkeit . . . . .	59
3.4.3	Vergleich und Schlussfolgerungen . . . . .	59
<b>4</b>	<b>Elektronische Anregung durch Zwischenzustands-Wechsel- wirkung</b>	<b>65</b>
4.1	Störungstheoretische Behandlung der Zwischenzustands- Wechselwirkung . . . . .	65
4.2	Shakeup-Satelliten . . . . .	70
4.2.1	Streuwinkelabhängigkeit . . . . .	71
4.2.2	Simulation der Polarisationsabhängigkeit . . . . .	76
4.2.3	Anregungsenergieabhängigkeit . . . . .	80
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>89</b>
	<b>A Die analytische Approximation der Voigtfunktion</b>	<b>93</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>101</b>

# Einleitung

Seit der Entdeckung von Hochtemperatur supraleitenden Kupraten besteht in der Festkörperphysik ein großes Interesse daran, deren elektronische Struktur auch im normalleitenden Zustand besser zu verstehen. Schon seit langem ist dabei bekannt, dass sich die Eigenschaften dieser Verbindungen und auch die von Übergangsmetalloxiden wie FeO, CoO, NiO oder CuO nicht auf der Grundlage einer Einteilchen-Bandstruktur erklären lassen [Mott 1949]. Grund hierfür sind starke Korrelations- und Austauschwechselwirkungen zwischen den lokalisierten 3d-Elektronen und die Änderung des Grundzustand-Potentials bei einem Übergang in einen angeregten Zustand. Diese Effekte führen dazu, dass selbstkonsistente Einteilchen-Bandstrukturrechnungen häufig ein metallisches Verhalten von Übergangsmetallverbindungen vorhersagen, die jedoch in der Realität meist Halbleiter oder Isolatoren sind.

Bessere Ergebnisse erzielen dagegen Methoden wie atomare Multipllett-Rechnungen oder Cluster Rechnungen, die die Gitterperiodizität vernachlässigen, dafür aber lokale Elektron-Elektron Wechselwirkungen im Grundzustand und in angeregten Zuständen explizit berücksichtigen können. Die Werte der benötigten Modellparameter dieser Ansätze ergeben sich in der Regel aus *ab initio* Rechnungen oder durch Vergleich mit experimentellen Daten.

Eine der experimentellen Methoden, die zur Bestimmung dieser Parameter einen Beitrag liefern, ist die Photoemissionsspektroskopie. Sie stellt jedoch aufgrund ihrer hohen Oberflächensensitivität extrem hohe Anforderungen an die Qualität der verwendeten Proben. Zudem ist die Kristallstruktur und die chemische Zusammensetzung der Oberfläche häufig von der des Volumens verschieden. Dagegen unterliegt die resonante Röntgen-Raman-Streuung wegen der Verwendung von harter Röntgenstrahlung als Sonde nicht diesen Einschränkungen. Als Methode zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Festkörpern gewinnt sie durch die rapide Entwicklung der Synchrotronstrahlungsquellen immer mehr an Bedeutung.

In Anwendung auf Systeme, in denen stark korrelierte Elektronen vorliegen, wurde die resonante Röntgen-Raman-Streuung in jüngerer Zeit unter anderem zur Untersuchung von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [Abbamonte 1999],  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  [Hasan 2000] und  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  [Hämäläinen 2000] genutzt. Diese Messungen gaben Anlass zu Diskussionen über die Deutung der teilweise recht unterschiedlichen Ergebnisse.

Vor diesem Hintergrund wird im Rahmen dieser Arbeit mithilfe der resonanten

Röntgen-Raman-Streuung die elektronische Struktur von CuO untersucht. Die Bedeutung dieser Substanz liegt in der großen Ähnlichkeit ihrer kristallinen und elektronischen Struktur mit der von Hochtemperatur supraleitenden Kupraten, was CuO aus Sicht der Theorie zu einer idealen Modellsubstanz macht [Ghijzen 1988] [Eskes 1990]. Ziel der Arbeit ist es, die Besonderheiten der elektronischen Struktur des Übergangsmetalloxids CuO herauszustellen und dabei das Potenzial der resonanten Röntgen-Raman-Streuung als Untersuchungsmethode aufzuzeigen. Hierzu werden in Kapitel 1 zunächst die Grundlagen der resonant unelastischen Röntgenstreuung erläutert. Nach der Herleitung des doppelt differentiellen Streuquerschnitts und dessen Diskussion wird demonstriert, wie sich aus der Analyse von Röntgen-Fluoreszenzspektren Informationen über die unbesetzte Zustandsdichte in der Nähe der Fermienergie gewinnen lassen. Kapitel 2 beschäftigt sich mit der theoretischen Beschreibung der elektronischen Struktur von Übergangsmetallverbindungen. Es werden sowohl die Probleme selbstkonsistenter Bandstrukturrechnungen aufgezeigt, als auch einige alternative Ansätze vorgestellt. Einer dieser Ansätze, ein einfaches Modell eines  $(\text{CuO}_4)^{6-}$  Clusters, wird ausführlicher besprochen und es wird dargestellt, wie man mit dessen Hilfe ein Energieniveauschema und damit die Energie lokaler elektronischer Anregungen im CuO bestimmen kann. In Kapitel 3 wird die Durchführung und die Auswertung von Messungen der Kupfer  $K_{\alpha_1}$ -Fluoreszenzspektren beschrieben. Hier wird zunächst die Abhängigkeit der Spektren von der Energie des einfallenden Röntgenstrahls untersucht, um daraus, wie in Kapitel 1 erläutert, Rückschlüsse über die unbesetzte Zustandsdichte in der Nähe der Fermienergie zu ziehen. Weiterhin werden durch die Analyse der Abhängigkeit des Fluoreszenzspektrums von der Richtung des Polarisationsvektors des einfallenden Strahls Informationen über die Symmetrie der unbesetzten Zustände gewonnen. Eine Besonderheit der resonanten Röntgen-Raman-Streuung an CuO, nämlich die Zwischenzustands-Wechselwirkung zwischen dem Core-Loch und den lokalisierten 3d-Elektronen, wird in Kapitel 4 diskutiert. Nach einer störungstheoretischen Behandlung dieser Wechselwirkung werden Messungen von Energieverlustspektren vorgestellt und die Ergebnisse anhand der Theorie interpretiert. Es wird gezeigt, dass die zu beobachtende Streuwinkelabhängigkeit der Spektren ein Polarisierungseffekt ist und nicht auf eine Änderung des Impulsübertrags bei Variation des Streuwinkels zurückzuführen ist. Weiterhin wird im Rahmen einer Modellrechnung die Abhängigkeit der Spektren von der Anregungsenergie erklärt, um daraus weitere Rückschlüsse über die Art des Zwischenzustands zu ziehen.

# Kapitel 1

## Grundlagen der unelastischen Röntgenstreuung

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der unelastischen Röntgenstreuung dargestellt. Zunächst wird eine Übersicht über die Geometrie des Streuprozesses gegeben. Es folgt eine Herleitung des doppelt differentiellen Streuquerschnitts und dessen Diskussion für den Fall resonant unelastischer Streuung.

### 1.1 Beschreibung des Streuprozesses

Bei der unelastischen Photonenstreuung trifft, wie in Abbildung 1.1 dargestellt, ein Photon mit dem Wellenvektor  $\vec{k}_1$ , der Energie  $\hbar\omega_1$  und dem Polarisationsvektor  $\hat{\epsilon}_1$  auf das streuende System. Das gestreute Photon hat den Wellenvektor  $\vec{k}_2$ ,

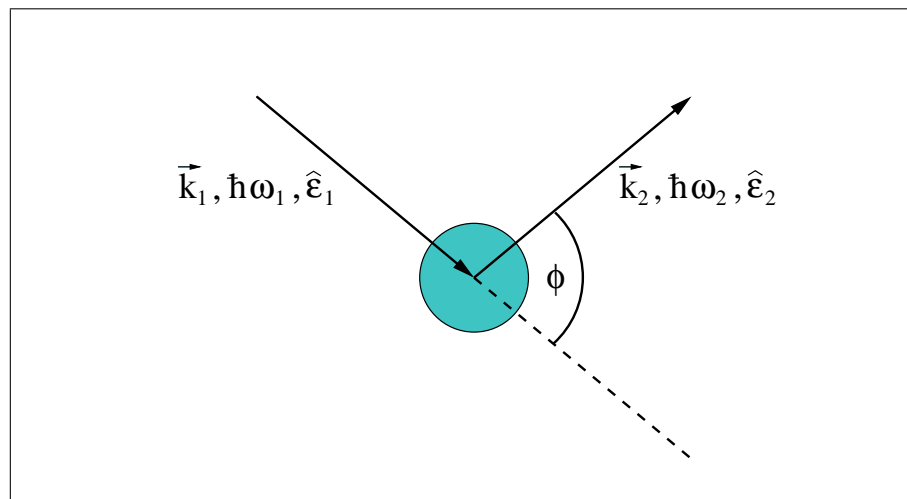


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des unelastischen Streuprozesses.

die Energie  $\hbar\omega_2$  und den Polarisationsvektor  $\hat{\epsilon}_2$ . Auf das System wird folglich die Energie  $\hbar\omega = \hbar(\omega_1 - \omega_2)$  und der Impuls  $\vec{q} = \hbar(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)$  übertragen.

Nimmt man an, dass der Energieübertrag klein gegenüber der Photonenenergie ist, so ergibt sich

$$|\vec{q}| \approx 2\hbar|\vec{k}_1| \sin(\Phi/2), \quad (1.1)$$

wobei  $\Phi$  der Streuwinkel ist. Durch Wahl der Parameter  $\hbar\omega_1$ ,  $\vec{k}_1$ ,  $\hat{\epsilon}_1$  und  $\Phi$  lassen sich durch Analyse der gestreuten Strahlung Rückschlüsse auf die Streuprozesse in der Probe ziehen. Die Messgröße bei einem solchen Experiment ist der sogenannte doppelt differentielle Streuquerschnitt (DDSQ), auf den im Folgenden näher eingegangen werden soll.

## 1.2 Der doppelt differentielle Streuquerschnitt

Der doppelt differentielle Streuquerschnitt ist definiert als:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} = \frac{1}{N} \frac{\text{Anzahl der in } [\Omega, \Omega + d\Omega] \text{ und } [\omega_2, \omega_2 + d\omega_2] \text{ gestreuten Photonen}}{\text{Stromdichte der einfallenden Photonen} \times d\Omega \times d\omega_2}. \quad (1.2)$$

$N$  ist hierbei die Zahl der streuenden Teilchen in der Probe. Die Anzahl der gestreuten Photonen errechnet sich aus [\[Sturm 1987\]](#)

$$N_2 = N_1 \sum_{i,f} P_i W_{|i;\vec{k}_1\rangle \rightarrow |f;\vec{k}_2\rangle} n(\vec{k}_2) d^3k_2. \quad (1.3)$$

$N_1$  ist die Anzahl der einfallenden Photonen und  $P_i$  die Wahrscheinlichkeit, das streuende Elektronensystem im Anfangszustand  $|i\rangle$  vorzufinden.  $W_{|i;\vec{k}_1\rangle \rightarrow |f;\vec{k}_2\rangle}$  ist die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit eines Übergangs vom Anfangszustand  $|i\rangle$  des Elektronensystems und dem Wellenvektor  $\vec{k}_1$  des Photons in einen Endzustand  $|f\rangle$  des Elektronensystems und dem Wellenvektor  $\vec{k}_2$  des Photons.  $n(\vec{k}_2) d^3k_2$  ist die Zahl der möglichen Zustände im Phasenraumvolumen  $d^3k_2$  für das gestreute Photon. Es gilt:

$$n(\vec{k}_2) d^3k_2 = \frac{V_c}{(2\pi)^3} k_2^2 dk_2 d\Omega = \frac{V_c}{(2\pi c)^3} \omega_2^2 d\omega_2 d\Omega, \quad (1.4)$$

wobei  $V_c$  das Quantisierungsvolumen ist. Zusammen mit der Stromdichte der einfallenden Photonen

$$I_0 = N_1 \frac{c}{V_c} \quad (1.5)$$



erhält man damit für den DDSQ:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} = \frac{V_c^2}{(2\pi)^3} \frac{\omega_2^2}{c^4} \frac{1}{N} \sum_{i,f} P_i W_{|i;\vec{k}_1\rangle \rightarrow |f;\vec{k}_2\rangle}. \quad (1.6)$$

Um diese Beziehung auszuwerten, benötigt man einen Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit. Dazu betrachtet man zunächst den Hamiltonoperator der Elektronen im elektromagnetischen Feld der Photonen [Blume 1985]:

$$\begin{aligned} H &= \sum_j \frac{1}{2m} \left( \vec{p}_j - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}_j, t) \right)^2 - eV(\vec{r}_j) \\ &+ \sum_{\vec{k},\lambda} \hbar\omega_{\vec{k}} \left( a_{\vec{k},\lambda}^\dagger a_{\vec{k},\lambda} + \frac{1}{2} \right). \end{aligned} \quad (1.7)$$

Hierbei erstreckt sich die erste Summe über alle Elektronen im streuenden System und die zweite Summe über alle Wellenvektoren  $\vec{k}$  und die beiden Polarisationsmöglichkeiten  $\lambda$ .  $\vec{A}(\vec{r})$  ist der Vektorpotential-Operator des Photonfeldes in Coulomb-Eichung ( $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ ),  $\vec{r}_j$  und  $\vec{p}_j$  sind die Orts- und Impulsoperatoren der Elektronen.  $a^\dagger$  und  $a$  sind die Erzeuger- und Vernichtoperatoren für das quantisierte Photonfeld. Terme, die die Kopplung der Elektronen über ihr magnetisches Moment an das Photonfeld beschreiben, sind in (1.7) nicht enthalten und sollen im Folgenden vernachlässigt werden.

In der Teilchenzahldarstellung erhält man für den Vektorpotential-Operator:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k},\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V_c \omega_{\vec{k}}}} \left( \vec{\epsilon}_{\vec{k},\lambda} a_{\vec{k},\lambda} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega_{\vec{k}}t)} + \vec{\epsilon}_{\vec{k},\lambda}^* a_{\vec{k},\lambda}^\dagger e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega_{\vec{k}}t)} \right). \quad (1.8)$$

$\vec{\epsilon}_{\vec{k},\lambda}$  sind hierbei die Komponenten der Polarisationseinheitsvektoren  $\hat{\epsilon}_{\vec{k}}$  der Photonen mit Wellenvektor  $\vec{k}$ . Da für die betrachteten Streuprozesse die Vernichtung eines Photons  $|\vec{k}_1\rangle$  und die Erzeugung eines Photons  $|\vec{k}_2\rangle$  gefordert wird, ist es notwendig, dass der Vektorpotential-Operator zweimal auf den Anfangszustand  $|i; \vec{k}_1\rangle$  wirkt. Für den Hamiltonoperator (1.7) ist es daher zweckmäßig, die Terme nach Potenzen in  $\vec{A}$  zu ordnen. Man erhält:

$$H = H_0 + H_{\text{rad}} + H'_{\text{int}} + H''_{\text{int}} \quad (1.9)$$

mit

$$H_0 = \sum_j \frac{\vec{p}_j^2}{2m} - eV(\vec{r}_j) \quad (1.10)$$

$$H_{\text{rad}} = \sum_{\vec{k}, \lambda} \hbar \omega_{\vec{k}} \left( a_{\vec{k}, \lambda}^\dagger a_{\vec{k}, \lambda} + \frac{1}{2} \right) \quad (1.11)$$

$$H'_{\text{int}} = -\frac{e}{mc} \sum_j \vec{A}(\vec{r}_j, t) \cdot \vec{p}_j \quad (1.12)$$

$$H''_{\text{int}} = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_j \vec{A}^2(\vec{r}_j, t) \quad (1.13)$$

Der in  $\vec{A}$  quadratische Term  $H''_{\text{int}}$  liefert bereits in 1. Ordnung Störungsrechnung einen Beitrag zur Übergangsrate. Betrachtet man zunächst nur diesen Beitrag, so ergibt sich nach Fermis goldener Regel:

$$W_{|i; \vec{k}_1\rangle \rightarrow |f; \vec{k}_2\rangle}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \vec{k}_2; f | H''_{\text{int}} | i; \vec{k}_1 \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar(\omega_1 - \omega_2)) . \quad (1.14)$$

Der in  $\vec{A}$  lineare Term  $H'_{\text{int}}$  beschreibt in 1. Ordnung Störungsrechnung wegen des einzelnen Photonen-Erzeuger- bzw. Vernichtersprozess der Emission oder Absorption eines Photons. Zum DDSQ trägt  $H'_{\text{int}}$  erst in 2. Ordnung Störungsrechnung bei. Die Herleitung dieses Beitrages soll an dieser Stelle ausführlich dargestellt werden, da hierauf aufbauend in einem späteren Kapitel auch auf Prozesse höherer Ordnung eingegangen wird.

Zunächst geht man davon aus, dass sich das Elektronensystem vor der Wechselwirkung mit dem Photon zum Zeitpunkt  $t = t_0$  in einem Eigenzustand  $|i, t\rangle$  von  $H_0$  befindet. Die Zeitentwicklung ist dann gemäß der zeitabhängigen Störungsrechnung durch die Neumann-Reihe gegeben. In der Dirac-Darstellung gilt also:

$$\begin{aligned} |\Psi, t\rangle_{\text{D}} &= |\Psi, t_0\rangle_{\text{D}} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \tilde{H}'_{\text{int}}(t') |\Psi, t_0\rangle_{\text{D}} \\ &+ \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \tilde{H}'_{\text{int}}(t') \tilde{H}'_{\text{int}}(t'') |\Psi, t_0\rangle_{\text{D}} + \dots \end{aligned} \quad (1.15)$$

mit

$$|\Psi, t\rangle_{\text{D}} = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} |\Psi, t\rangle \quad \text{und} \quad \tilde{H}'_{\text{int}} = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} H'_{\text{int}} e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} . \quad (1.16)$$

Da für die Übergangswahrscheinlichkeit die Zeitentwicklung der gestörten Zustände für große Zeiten entscheidend ist und nicht das Verhalten kurz nach Einsetzen der Störung, ist es sinnvoll, den Fall  $t_0 \rightarrow -\infty$  zu betrachten. Das Einsetzen der Störung wird dabei durch Einfügen eines Faktors  $e^{\epsilon t}$  berücksichtigt, wobei am Ende der Rechnung der Grenzübergang  $\lim_{\epsilon \rightarrow 0}$  durchgeführt werden muss.

Der Term 2. Ordnung in (1.15) führt dann auf die Übergangsamplitude:

$$\langle f|\Psi\rangle^{(2)} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \langle f|\tilde{H}'_{\text{int}}(t') e^{\epsilon t'} \tilde{H}'_{\text{int}}(t'') e^{\epsilon t''}|i\rangle \quad (1.17)$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise wurde hierbei die Indizierung der Wellenfunktionen in der Dirac-Darstellung weggelassen, ebenso die Wellenvektoren der Photonen im Anfangszustand  $\vec{k}_1$  und im Endzustand  $\vec{k}_2$ . Zur weiteren Vereinfachung sollen nur die Photonen-Erzeuger und Vernichter des Vektorpotential-Operators geschrieben werden, die einen nicht verschwindenden Beitrag liefern, also der Vernichter  $a_{\vec{k}_1}$  und der Erzeuger  $a_{\vec{k}_2}^\dagger$ . Fasst man die Operatoren mit den zeitunabhängigen Vorfaktoren zusammen, erhält man

$$H'_{\text{int}} = c e^{-i\omega_1 t} + c^\dagger e^{i\omega_2 t} \quad (1.18)$$

mit

$$c = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V_c \omega_1}} \sum_{j,\lambda} \vec{p}_j \cdot \vec{\epsilon}_{\vec{k}_1,\lambda} e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_j} a_{\vec{k}_1,\lambda}, \quad c^\dagger = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V_c \omega_2}} \sum_{j,\lambda} \vec{p}_j \cdot \vec{\epsilon}_{\vec{k}_2,\lambda}^* e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_j} a_{\vec{k}_2,\lambda}^\dagger. \quad (1.19)$$

Hiermit und mit der Zeitentwicklung des Hamiltonoperators (1.16), sowie nach Einfügen eines vollständigen Satzes von Eigenfunktionen  $|n\rangle$  von  $H_0$  unter Ausnutzung der Vollständigkeitsrelation

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = 1 \quad (1.20)$$

erhält man<sup>1</sup>:

$$\begin{aligned} \langle f|\Psi\rangle^{(2)} &= -\frac{1}{\hbar^2} \sum_n \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} dt' dt'' \langle f|e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t'} c^\dagger e^{i\omega_2 t'} e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t'} |n\rangle \\ &\quad \times \langle n|e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t''} c e^{-i\omega_1 t''} e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t''} |i\rangle e^{\epsilon t'} e^{\epsilon t''} \\ &= -\frac{1}{\hbar^2} \sum_n \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} dt' dt'' \langle f|c^\dagger |n\rangle \langle n|c|i\rangle \\ &\quad \times e^{(\epsilon + \frac{i}{\hbar}(E_f - E_n + \hbar\omega_2))t'} e^{(\epsilon + \frac{i}{\hbar}(E_n - E_i - \hbar\omega_1))t''}. \end{aligned} \quad (1.21)$$

<sup>1</sup>Der Term, bei dem der Erzeuger auf den Anfangszustand und der Vernichter auf den Zwischenzustand wirkt, die Emission also vor der Absorption geschieht, wurde hierbei zunächst vernachlässigt.

Die Ausführung der Zeitintegrationen ergibt

$$\langle f|\Psi\rangle^{(2)} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_n \frac{\langle f|c^\dagger|n\rangle\langle n|c|i\rangle}{\epsilon + \frac{i}{\hbar}(E_n - E_i - \hbar\omega_1)} \frac{e^{(2\epsilon + \frac{i}{\hbar}(E_f - E_i - \hbar\omega))t}}{2\epsilon + \frac{i}{\hbar}(E_f - E_i - \hbar\omega)}, \quad (1.22)$$

mit  $\omega = (\omega_1 - \omega_2)$ . Die Übergangsrate, also die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, erhält man hieraus über:

$$\begin{aligned} W_{|i;\vec{k}_1\rangle \rightarrow |f;\vec{k}_2\rangle}^{(2)} &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{d}{dt} |\langle f|\Psi\rangle^{(2)}|^2 \\ &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left\{ \left| \sum_n \frac{\langle f|c^\dagger|n\rangle\langle n|c|i\rangle}{(E_n - E_i - \hbar\omega_1) - i\hbar\epsilon} \right|^2 \frac{d}{dt} \frac{e^{4\epsilon t}}{(E_f - E_i - \hbar\omega)^2 + 4\hbar^2\epsilon^2} \right\} \\ &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left\{ \left| \sum_n \frac{\langle f|c^\dagger|n\rangle\langle n|c|i\rangle}{(E_n - E_i - \hbar\omega_1) - i\hbar\epsilon} \right|^2 \frac{4\epsilon e^{4\epsilon t}}{(E_f - E_i - \hbar\omega)^2 + 4\hbar^2\epsilon^2} \right\} \end{aligned} \quad (1.23)$$

Der Grenzübergang des rechten Faktors ergibt:

$$\begin{aligned} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{4\epsilon e^{4\epsilon t}}{(E_f - E_i - \hbar\omega)^2 + 4\hbar^2\epsilon^2} &= \begin{cases} 0 & \text{für } E_f - E_i - \hbar\omega \neq 0 \\ \infty & \text{für } E_f - E_i - \hbar\omega = 0 \end{cases} \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (1.24)$$

Der Grenzübergang des linken Faktors von (1.23) lässt sich zwar mathematisch einfach durchführen, es ist jedoch die mögliche Nullstelle des Nenners zu beachten. Für  $\epsilon = 0$  und den Resonanzfall  $\hbar\omega_1 = E_n - E_i$  würde der Ausdruck divergieren. Physikalisch würde dies bedeuten, dass die Energie des sogenannten intermediären Zwischenzustandes  $|n\rangle$  unendlich scharf, und damit die Lebensdauer unendlich groß ist. Tatsächlich aber hat dieser angeregte Zustand nur eine endliche Lebensdauer  $\tau$ , was aufgrund der Unschärferelation einer Energieverbreiterung entspricht. Um dies zu berücksichtigen ist in (1.23) der Energieeigenwert  $E_n$  um einen Imaginärteil, der sogenannte Lebensdauererbreiterung  $i\Gamma_n$ , zu ergänzen. Man erhält also als Ergebnis:

$$W_{|i;\vec{k}_1\rangle \rightarrow |f;\vec{k}_2\rangle}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_n \frac{\langle f|c^\dagger|n\rangle\langle n|c|i\rangle}{(E_n - E_i - \hbar\omega_1) - i\Gamma_n} \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (1.25)$$

Addiert man die Übergangsamplituden der 1. und 2. Ordnung Störungsrechnung vor Berechnung der Übergangsrates und setzt die Definitionen (1.13), (1.8) und (1.19) ein, so erhält man über (1.6) den DDSQ bis zur 2. Ordnung Störungsrechnung:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} = & \hbar \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{\omega_2}{\omega_1} \sum_f \left| (\hat{\epsilon}_1 \cdot \hat{\epsilon}_2^*) \left\langle f \left| \sum_j e^{i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{r}_j} \right| i \right\rangle \right. \\ & \left. + \frac{1}{m} \sum_n \frac{\left\langle f \left| \hat{\epsilon}_2^* \cdot \sum_j \vec{p}_j e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_j} \right| n \right\rangle \left\langle n \left| \hat{\epsilon}_1 \cdot \sum_j \vec{p}_j e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_j} \right| i \right\rangle}{(E_n - E_i - \hbar\omega_1) - i\Gamma_n} \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (1.26)$$

Hierbei bezeichnet  $|i\rangle$  nicht mehr einen beliebigen Anfangszustand des Systems sondern den Grundzustand, den das System vor dem Streuprozess mit der Wahrscheinlichkeit  $P = 1$  annimmt. Für den Fall  $\hbar\omega_1 \gg (E_n - E_i)$  ist der Beitrag 2. Ordnung zu vernachlässigen [Schülke 1991].

In der Literatur findet sich häufig noch ein weiterer Term, der zum DDSQ beiträgt [Sakurai 1967]. In der Schreibweise von Gleichung (1.25) hat er die Form:

$$W_{|i;\vec{k}_1\rangle \rightarrow |f;\vec{k}_2\rangle}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_n \frac{\langle f|c|n\rangle \langle n|c^\dagger|i\rangle}{E_n - E_i + \hbar\omega_2} \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (1.27)$$

Dieser Beitrag stammt von den in (1.21) nicht berücksichtigten Prozessen, bei denen der Photonen-Erzeuger  $a_{\vec{k}_2}^\dagger$  auf den Anfangszustand und der Vernichter  $a_{\vec{k}_1}$  auf den intermediären Zwischenzustand wirkt. Unter der Annahme, dass der Anfangszustand der Grundzustand ist, kann ein solcher Prozess nie resonant werden, da die Differenz  $E_n - E_i$  immer positiv ist. Dies rechtfertigt nachträglich das Vernachlässigen solcher Prozesse in Gleichung (1.21). Im folgenden Abschnitt sollen die Eigenschaften des DDSQ, insbesondere nahe einer Resonanz  $\hbar\omega_1 \approx (E_n - E_i)$ , betrachtet werden.

## 1.3 Resonant unelastische Röntgenstreuung

Der Term 1. Ordnung in Gleichung (1.26) dominiert für nicht-resonante unelastische Streuprozesse. Dagegen erfährt der Term 2. Ordnung eine resonante Verstärkung, wenn die einfallende Photonenenergie annähernd gleich der Differenz zweier Energieniveaus ist, also

$$\hbar\omega_1 \approx E_n - E_i. \quad (1.28)$$

In einem solchen Fall spricht man von resonant unelastischer Röntgenstreuung (RIXS) oder auch von resonanter Röntgen-Raman-Streuung.

Physikalisch lässt sich der resonante Streuprozess folgendermaßen verstehen: Das einfallende Photon mit der Energie  $\hbar\omega_1$  wird vom System absorbiert, wobei ein Elektron aus einem energetisch tiefliegenden Niveau, im Folgenden allgemein als Core-Niveau bezeichnet, in ein unbesetztes Niveau oberhalb der Fermi-Energie angeregt wird. Dieser Zwischenzustand besitzt eine endliche Lebensdauer und zerfällt, indem ein Elektron eines höher liegenden besetzten Niveaus das entstandene Loch im Core-Niveau wieder auffüllt. Die dabei frei werdende Energie wird entweder auf ein weiteres Elektron übertragen (Auger-Prozess) oder, wie in Abbildung 1.2 schematisch dargestellt, in Form eines Photons der Energie  $\hbar\omega_2$  abgestrahlt. Das entstehende Emissionsspektrum enthält also Informationen sowohl über die unbesetzten Zustände oberhalb der Fermi-Energie als auch über die besetzten Zustände, die an der Emission beteiligt sind.

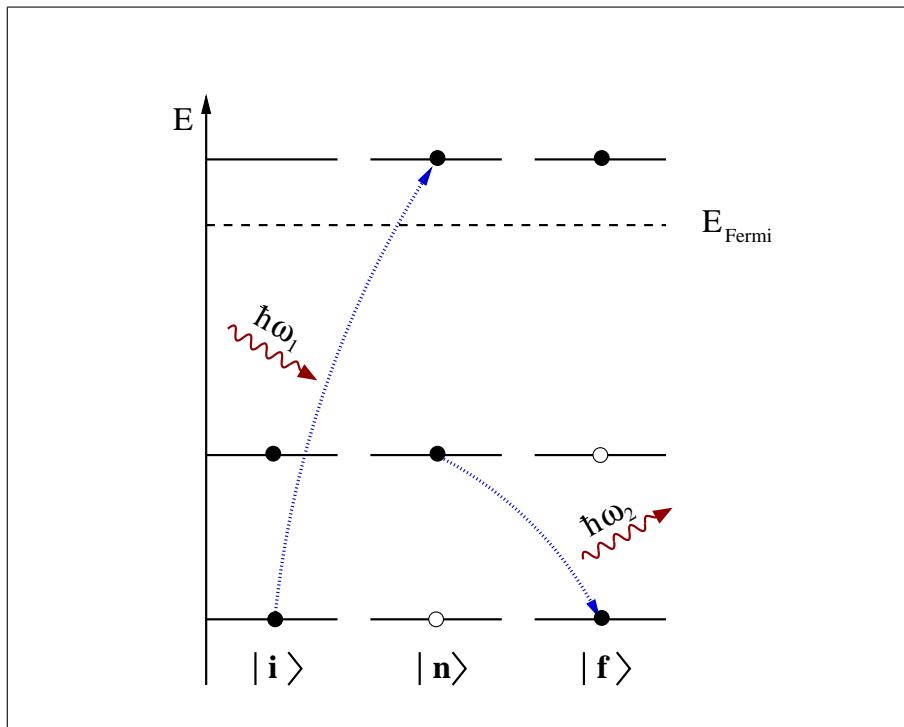


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der resonant unelastischen Streuung.

Die resonante Verstärkung dieses Streuprozesses als Funktion der einfallenden Photonenergie ist durch den Lorentzfaktor

$$L_1(\omega_1) = \frac{1}{(E_n - E_i - \hbar\omega_1)^2 + \Gamma_n^2} \quad (1.29)$$

gegeben. Man erkennt, dass die Verstärkung für den Fall voller Resonanz mit  $\hbar\omega_1 = (E_n - E_i)$  nur durch die endliche Lebensdauererweiterung  $\Gamma_n$  begrenzt

wird. Weiterhin ist es wichtig festzustellen, dass für den ersten Schritt, der Absorption eines Photons und den hierdurch induzierten Übergang des Elektronensystems in den intermediären Zwischenzustand  $|n\rangle$ , die Energieerhaltung nicht erfüllt sein muss. Prinzipiell tragen *alle* Zwischenzustände zum DDSQ bei, erfahren jedoch durch (1.29) eine Gewichtung, sodass Beiträge von Zuständen, für die  $|E_n - E_i - \hbar\omega_1| \gg \Gamma_n$  ist, vernachlässigbar sind. Da  $\Gamma_n$  selbst bei einem Core-Loch Zustand nur wenige eV beträgt, ist die Anzahl der Zwischenzustände, die einen *relevanten* Beitrag zum DDSQ liefern, gering.

Um in einem einfachen Modell den Zusammenhang zwischen der elektronischen Struktur des Systems und dem Emissionsspektrum als Funktion von  $\hbar\omega_2$  zu verdeutlichen, nimmt man zunächst an, dass die beiden Matrixelemente

$$M_1 = \left\langle f \left| \hat{\epsilon}_2^* \cdot \sum_j \vec{p}_j e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_j} \right| n \right\rangle \quad \text{und} \quad M_2 = \left\langle n \left| \hat{\epsilon}_1 \cdot \sum_j \vec{p}_j e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_j} \right| i \right\rangle \quad (1.30)$$

unabhängig von  $\hbar\omega_1$  und  $\hbar\omega_2$  sind. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass nicht nur der intermediäre Zwischenzustand  $|n\rangle$ , sondern auch der Endzustand  $|f\rangle$  eine endliche Lebensdauer besitzt. Analog zur Behandlung des Zwischenzustandes bei der Herleitung von Gleichung (1.25) addiert man in Gleichung (1.23) die imaginäre Lebensdauerverbreiterung  $i\Gamma_f$  zur Energie des Endzustands  $E_f$  und erhält dadurch anstatt der Deltafunktion (1.24) einen zweiten Lorentzfaktor

$$L_2(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{(E_f - E_i - \hbar(\omega_1 - \omega_2))^2 + \Gamma_f^2}. \quad (1.31)$$

Schließlich ersetzt man noch die Summation über alle Zwischenzustände  $|n\rangle$  durch eine Energieintegration unter Verwendung der energetischen Zustandsdichte  $\rho(\epsilon)$  der unbesetzten Niveaus und erhält für das Emissionsspektrum bei fester Energie der einfallenden Photonen:

$$I_{\omega_1}(\omega_2) \propto \int \rho(\epsilon) A_n(E_n - E_i - \hbar\omega_1) A_f(E_f - E_i - \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2) d\epsilon, \quad (1.32)$$

mit den Lorentzfunktionen

$$A_{n,f}(E) = \frac{1}{E^2 + \Gamma_{n,f}^2}. \quad (1.33)$$

Zur Deutung dieses Ausdrucks benötigt man noch die Abhängigkeit von  $E_i$ ,  $E_f$  und  $E_n$  von der Integrationsvariablen  $\epsilon$  und die Verknüpfung mit den charakteristischen Bindungsenergien des Systems. Diese ergibt sich für den konkreten Fall einer  $K_\alpha$ -Emission, also einem Übergang  $|2p\rangle \rightarrow |1s\rangle$ , aus der Abbildung 1.3. Man erhält:

$$\begin{aligned} E_n - E_i &= \epsilon - E_{1s} \\ E_f - E_i &= \epsilon - E_{2p}. \end{aligned} \quad (1.34)$$

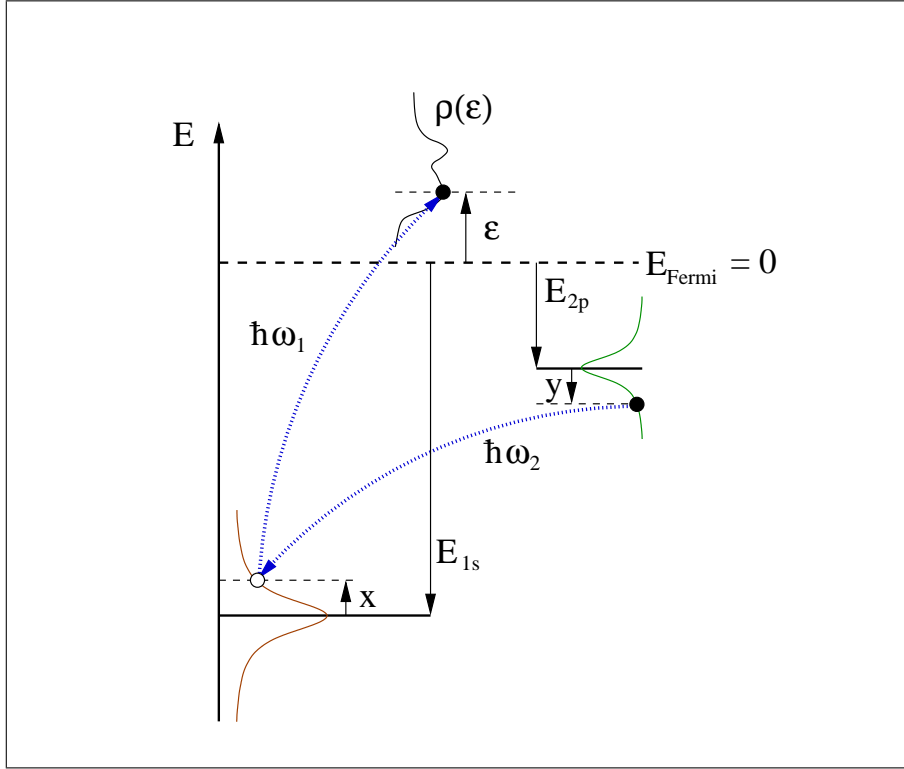


Abbildung 1.3: Definition der an der  $K_\alpha$ -Emission beteiligten Energieniveaus. Die Energieachse wird so gewählt, dass  $E_{\text{Fermi}} = 0$  ist. Die Bindungsenergien  $E_{1s}$  und  $E_{2p}$  sind demnach negativ.

Damit entsprechen die Größen

$$\begin{aligned} x &= \epsilon - E_{1s} - \hbar\omega_1 \\ y &= \epsilon - E_{2p} - \hbar(\omega_1 - \omega_2) \end{aligned} \quad (1.35)$$

den Argumenten der Lorentzfunktionen in Gleichung (1.32), was durch das Einzeichnen der entsprechenden Lorentzfunktionen in Abbildung 1.3 angedeutet werden soll. Das Emissionsspektrum ist also gegeben durch

$$I_{\omega_1}(\omega_2) \propto \int \rho(\epsilon) A_n(\epsilon - E_{1s} - \hbar\omega_1) A_f(\epsilon - E_{2p} - \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2) d\epsilon. \quad (1.36)$$

Zur Diskussion dieses Ergebnisses werden im Folgenden zwei Grenzfälle der Zustandsdichte  $\rho(\epsilon)$  betrachtet.



**Fall 1: Anregung in ein scharfes Energieniveau**

Nimmt man an, dass es nur einen einzelnen, energetisch scharfen unbesetzten Zustand bei  $E = \epsilon_0$  gibt, so lässt sich die Zustandsdichte schreiben als

$$\rho(\epsilon) = \delta(\epsilon - \epsilon_0) . \quad (1.37)$$

Man erhält für das Emissionsspektrum

$$I_{\omega_1}(\omega_2) \propto A_n(\epsilon_0 - E_{1s} - \hbar\omega_1) A_f(\epsilon_0 - E_{2p} - \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2) . \quad (1.38)$$

Der erste Faktor  $A_n$  ist nicht von  $\omega_2$  abhängig. Beim zweiten Faktor  $A_f$  handelt sich um eine Lorentzfunktion mit dem Maximum bei

$$\hbar\omega_2^{\max} = \hbar\omega_1 + E_{2p} - \epsilon_0 . \quad (1.39)$$

Die Position des Maximums im Emissionsspektrum ist also abhängig von der Energie der einfallenden Photonen  $\hbar\omega_1$ . Bei Änderung von  $\hbar\omega_1$  verschiebt sich das Maximum auf der  $\hbar\omega_2$ -Skala linear, was als *Raman-Shift* bezeichnet wird.

Die Intensität im Maximum des Emissionsspektrums  $I_{\omega_1}(\omega_2^{\max})$  wird durch den Faktor  $A_n$  in (1.38) bestimmt. Dieser ist ebenfalls von  $\hbar\omega_1$  abhängig und wird für  $\hbar\omega_1^{\max} = E_{1s} - \epsilon_0$  maximal.

**Fall 2: Anregung in ein Kontinuum**

Liegt ein strukturloses Kontinuum von unbesetzten Zuständen vor, welches bei  $\epsilon = \epsilon_0 \geq E_{\text{Fermi}}$  einsetzt, so schreibt man für die Zustandsdichte

$$\rho(\epsilon) = \theta(\epsilon - \epsilon_0) , \quad (1.40)$$

wobei  $\theta(x)$  die Stufenfunktion ist. Für das Emissionsspektrum ergibt sich:

$$\begin{aligned} I_{\omega_1}(\omega_2) &\propto \int_{-\infty}^{\infty} \theta(\epsilon - \epsilon_0) A_n(\epsilon - E_{1s} - \hbar\omega_1) A_f(\epsilon - E_{2p} - \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2) d\epsilon \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{\theta(E_{1s} + \hbar\omega_1 - \epsilon_0 - \tilde{\epsilon}) A_n(\tilde{\epsilon})}_{I_1(\tilde{\epsilon})} \underbrace{A_f(E_{1s} - E_{2p} + \hbar\omega_2 - \tilde{\epsilon})}_{I_2(\hbar\omega_2 - \tilde{\epsilon})} d\tilde{\epsilon} \end{aligned} \quad (1.41)$$

Hierbei wurde die Substitution  $\tilde{\epsilon} = E_{1s} + \hbar\omega_1 - \epsilon$  durchgeführt, sowie die Symmetrie  $A_n(\tilde{\epsilon}) = A_n(-\tilde{\epsilon})$  ausgenutzt.  $I_1(\tilde{\epsilon})$  ist eine bei  $\tilde{\epsilon} = 0$  zentrierte Lorentzfunktion, die durch die Stufenfunktion an der Stelle  $\tilde{\epsilon}_c = E_{1s} + \hbar\omega_1 - \epsilon_0$  abgeschnitten wird.  $I_2(\hbar\omega_2 - \tilde{\epsilon})$  ist eine Lorentzfunktion, die an der Stelle  $\tilde{\epsilon} = E_{1s} - E_{2p} + \hbar\omega_2$  zentriert ist. Das Emissionsspektrum ergibt sich aus der Faltung der beiden Funktionen  $I_1$  und  $I_2$ . Zur Veranschaulichung der Gestalt und der Position beider Funktionen sind

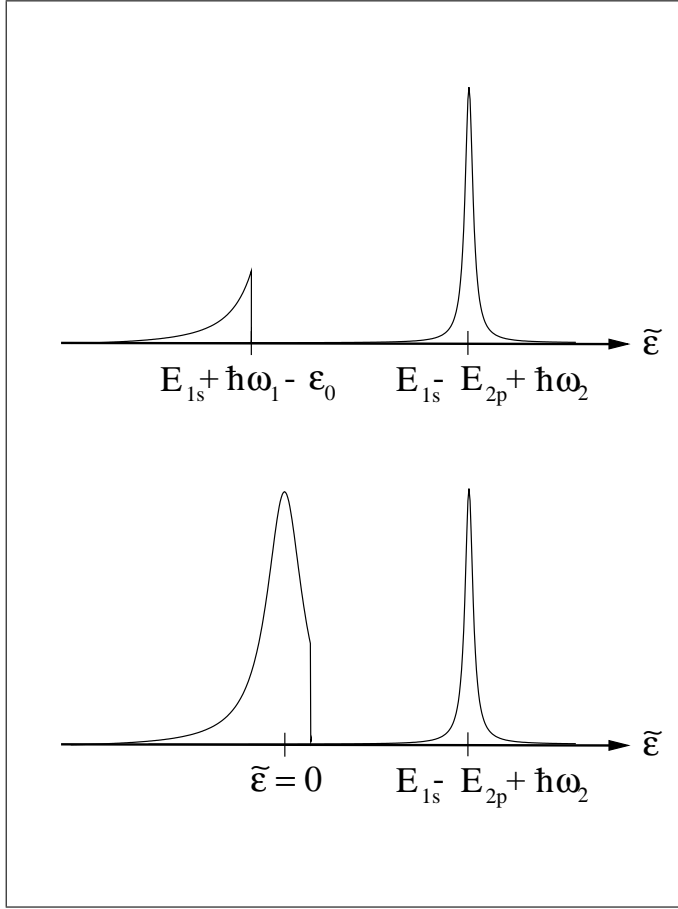


Abbildung 1.4: Veranschaulichung des Faltungsintegrals 1.41 zur Berechnung des Fluoreszenzspektrums. Die Intensität  $I_{\omega_1}(\omega_2)$  des Emissionsspektrums ergibt sich aus dem Integral des Produktes beider Funktionen, dem sogenannten Überlapp. Die Position der schmalen Lorentzfunktion ist von  $\omega_2$  abhängig. Oben:  $\tilde{\epsilon}_c < 0$ . Der Überlapp wird maximal, wenn die Lorentzfunktion  $I_2$  (rechts) etwas links der Sprungstelle der Funktion  $I_1$  (links) zentriert ist. Unten:  $\tilde{\epsilon}_c > 0$ . Maximaler Überlapp, wenn  $I_2$  bei  $\tilde{\epsilon} = 0$  zentriert ist.

diese in Abbildung 1.4 für die Fälle  $\tilde{\epsilon}_c < 0$  (oben) und  $\tilde{\epsilon}_c > 0$  (unten) dargestellt. Da die Lebensdauer verbreiterung des 1s-Niveaus deutlich größer ist als die des 2p-Niveaus<sup>2</sup>, kann angenommen werden, dass  $I_2$  wesentlich schmäler ist als  $I_1$ . Man erhält für die Position des Maximums des Emissionsspektrums:

$$\hbar\omega_2^{\max} \approx \begin{cases} E_{2p} + \hbar\omega_1 - \epsilon_0 & \text{für } \hbar\omega_1 \leq \epsilon_0 - E_{1s} \\ E_{2p} - E_{1s} & \text{für } \hbar\omega_1 > \epsilon_0 - E_{1s} \end{cases} \quad (1.42)$$

Für einfallende Photonenenergien kleiner als  $\epsilon_0 - E_{1s}$  erhält man ebenfalls eine lineare Raman-Shift. Sobald aber die volle Resonanz erreicht und überschritten ist, bleibt die Position des Maximums des Emissionsspektrums konstant.

Die beiden untersuchten Beispiele stellen die Grenzfälle einer realen Zustandsdichte dar, in der weder unendlich scharfe Energieniveaus noch ein strukturloses Kontinuum vorkommt. Prinzipiell lässt sich aber auch im allgemeinen Fall die

<sup>2</sup>Für Kupfer gilt zum Beispiel:  $\Gamma_{1s} = 0.775 \text{ eV}$ ,  $\Gamma_{2p_{1/2}} = 0.31 \text{ eV}$ ,  $\Gamma_{2p_{3/2}} = 0.28 \text{ eV}$  [Zschornack 1989]

Zustandsdichte aus den Emissionsspektren gewinnen, sofern die Lebensdauer-  
breitungen und Energieeigenwerte des Zwischenzustands und des Endzustands  
bekannt sind (siehe zum Beispiel [Wittkop 2000]).

Ein Vorteil dieser Spektroskopiemethode liegt in der hohen Eindringtiefe des hoch-  
energetischen Röntgenlichts, welche selbst bei Anregungen nahe einer Absorpti-  
onskante in der Größenordnung mehrerer Mikrometer liegt. Oberflächenverunrei-  
nigungen oder mikroskopische Inhomogenitäten in der Probe haben daher nur  
einen vernachlässigbaren Einfluss auf das Messergebnis. Weiterhin ermöglicht die  
resonante Streuung durch die Auswahl der Energie der einfallenden Photonen die  
sogenannte Elementselektivität, also die gezielte Untersuchung eines bestimmten  
Elements in einer Umgebung aus Fremdatomen.

Da die resonante Röntgen-Raman-Streuung Photonen als Sonde benutzt, ist es im  
Gegensatz zu Methoden der Photoemissionsspektroskopie (PES) nicht notwendig,  
die Gesamtzahl der Elektronen im System zu ändern. Bei der Untersuchung iso-  
lierender oder halbleitender Materialien kann es nicht zu einer Beeinflussung der  
Ergebnisse durch die elektrische Aufladung der Probe kommen, was bei der PES  
häufig ein Problem darstellt.

Schließlich ist zu betonen, dass bei der RIXS zuvor unbesetzte Zustände nur als  
Folge elektronischer Anregungen besetzt werden. Dies ist besonders bei stark kor-  
relierten Systemen von Vorteil, da hier das Einbringen eines zusätzlichen Elektrons  
wie bei der inversen Photoemission zu einer grundlegenden Änderung der elektro-  
nischen Struktur durch starke Elektron-Elektron Wechselwirkungen führt. Hierauf  
soll im folgenden Kapitel näher eingegangen werden.



## Kapitel 2

# Elektronische Eigenschaften von Übergangsmetallverbindungen

In diesem Kapitel sollen die elektronischen Eigenschaften von Übergangsmetallverbindungen diskutiert, sowie die elektronische und kristalline Struktur von CuO beschrieben werden.

## 2.1 Grenzen der Dichtefunktionaltheorie

Die Berechnung der elektronischen Struktur eines Systems gehört zu den wichtigsten Aufgaben der theoretischen Festkörperphysik. Hierbei spielt die sogenannte Dichtefunktionaltheorie (DFT) eine bedeutende Rolle. Sie basiert auf dem Theorem von Hohenberg und Kohn, welches besagt, dass die Gesamtenergie eines Systems von wechselwirkenden Elektronen in einem äußeren Potential ein Funktional der Elektronendichte  $\rho(\vec{r})$  ist. Die Elektronendichte des Grundzustands  $\rho_0(\vec{r})$  minimiert die Gesamtenergie [Singh 1994], also

$$E[\rho] \geq E_0 = E[\rho_0]. \quad (2.1)$$

Leider ist die Form des Funktionals  $E[\rho]$  im Allgemeinen unbekannt und muss genähert werden. Zunächst schreibt man jedoch die Elektronendichte als Summe über die Einteilchendichten

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\text{bes.}} \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}), \quad (2.2)$$

wobei über alle besetzten Zustände summiert wird. Die  $\varphi_i(\vec{r})$  sind die sogenannten *Kohn-Sham Orbitale* und lösen die *Kohn-Sham Gleichungen*:

$$\left( T + V_{\text{ei}}(\vec{r}) + V_{\text{H}}(\vec{r}) + V_{\text{xc}}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}). \quad (2.3)$$

Dabei ist  $T$  die kinetische Energie,  $V_{\text{ei}}(\vec{r})$  die Coulomb-Energie der Elektronen im Kernpotential und  $V_{\text{H}}(\vec{r})$  der Hartree Teil der Elektron-Elektron Coulomb-Wechselwirkung

$$V_{\text{H}}(\vec{r}) = e^2 \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (2.4)$$

$V_{\text{xc}}(\vec{r})$  ist das unbekannte Austausch-Korrelations-Potential, für das eine geeignete Näherung eingesetzt werden muss.

Die Kohn-Sham Gleichungen ermöglichen die iterative Berechnung der elektronischen Struktur des Grundzustandes. Dabei löst man das Gleichungssystem unter Verwendung der Elektronendichte  $\rho^{(n-1)}(\vec{r})$ , welche aus dem vorhergehenden Iterationsschritt ( $n - 1$ ) bekannt ist. Als Ergebnis erhält man einen neuen Satz von Einteilchen-Wellenfunktionen  $\varphi_i(\vec{r})$  mit den zugehörigen Energieeigenwerten  $\epsilon_i$ . Über Gleichung (2.2) erhält man daraus eine neue Elektronendichte  $\rho^{(n)}(\vec{r})$  und wiederholt den Zyklus bis zur Selbstkonsistenz, also solange, bis sich keine weiteren Änderungen an der Ladungsdichte ergeben. Als Ergebnis dieses Prozesses erhält man die Energieeigenwerte der Wellenfunktionen, die sich in Form der Bandstruktur darstellen lassen.

Ein entscheidendes Problem dieser Methode ist die Näherung des nicht-lokalen Austausch-Korrelations-Potentials  $V_{\text{xc}}(\vec{r})$ . Häufig wird dieser Beitrag im Rahmen der *local density approximation* (LDA) durch das lokale Austauschpotential eines homogenen Elektronengases ersetzt. Obwohl diese Näherung bei schwach korrelierten Systemen in der Regel zu guten Vorhersagen der Einteilchen-Bandstruktur führt, stimmen die Berechnungen der elektronischen Struktur von stark korrelierten Systemen häufig nicht mit den experimentellen Befunden überein. Der Grund hierfür liegt zum einen in der Näherung der Vielteilchenwechselwirkung durch ein effektives Einteilchen-Potential und zum anderen daran, dass die unbesetzten Zustände keinen Beitrag zu den Iterationen des Selbstkonsistenz-Zyklus liefern. Bei einem gegebenen Potential werden alle Energieeigenwerte des Hamiltonoperators berechnet und für die  $N$  niedrigsten Eigenwerte werden die zugehörigen Eigenzustände als besetzt angenommen.  $N$  ist dabei die Anzahl der Elektronen im System. Im nächsten Iterationszyklus tragen somit nur die Wellenfunktionen der besetzten Zustände zur Elektronendichte und damit zum neuen Potential bei. Bei Erreichen der Selbstkonsistenz sind die unbesetzten Zustände also Lösungen im Potential des Grundzustandes des  $N$ -Elektronensystems. Eine Änderung dieses Potentials bei Entfernen eines Elektrons aus einem besetzten Zustand oder bei Hinzufügen eines Elektrons in einen zuvor unbesetzten Zustand wird nicht berücksichtigt.

Ein gutes Beispiel für das Versagen der DFT bei der Betrachtung hochkorrelierter Systeme sind Übergangsmetallverbindungen, bei denen eine nicht abgeschlossene  $d$ -Schale zu starken  $d$ - $d$  Wechselwirkungen führt. Ladungsfluktuationen des Typs  $d_i^N d_j^N \rightarrow d_i^{N-1} d_j^{N+1}$  ( $N$  ist hier die mittlere Anzahl von  $d$ -Elektronen pro

Übergangsmetallatom,  $i$  und  $j$  sind zwei verschiedene Gitterplätze), die bei d-artigen Leitern den Prozess des Ladungstransportes beschreiben, werden durch Zweiteilchen Coulomb-Wechselwirkungen beeinflusst, die die DFT nicht berücksichtigt [Sawatzky 1984]. So ergeben LDA Rechnungen für zweiwertiges Kupferoxid (CuO) einen d-Leiter [Grioni 1989], während man experimentell eine Bandlücke von 1.4 eV findet [Koffyberg 1982]. Alternative Ansätze zur Berechnung der elektronischen Struktur korrelierter Systeme werden in den Abschnitten 2.3 und 2.4.1 diskutiert. Zunächst soll jedoch eine formale Beschreibung solcher Systeme vorgestellt werden, die gleichzeitig die Verknüpfung der elektronischen Struktur mit experimentell zugänglichen Messgrößen herstellt.

## 2.2 Formale Beschreibung korrelierter Systeme

Eine fundamentale Größe zur Beschreibung der elektronischen Struktur eines Festkörpers ist die sogenannte *spektrale Dichtefunktion* (SDF), die die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, ein Elektron mit dem Wellenvektor  $\vec{k}$  in das System einzubringen oder aus diesem zu entfernen, wobei sich die Energie des Systems um  $\hbar\omega$  ändert. Die SDF ist definiert als:

$$\begin{aligned} A(\vec{k}, \hbar\omega) &= \sum_f \left| \langle N_f^- | c_{\vec{k}} | N_0 \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega + E_f^- - E_0) \\ &+ \sum_f \left| \langle N_f^+ | c_{\vec{k}}^\dagger | N_0 \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega - E_f^+ + E_0) \end{aligned} \quad (2.5)$$

Hierbei bezeichnet  $|N_0\rangle$  den Grundzustand des N-Elektronensystems mit der Energie  $E_0$ .  $|N_f^- \rangle$  und  $|N_f^+ \rangle$  sind mögliche Endzustände des (N-1)- bzw. (N+1)-Elektronensystems,  $E_f^-$  und  $E_f^+$  sind die zugehörigen Energien. Die Summation erstreckt sich über alle möglichen Endzustände.  $c_{\vec{k}}^\dagger$  erzeugt ein Elektron mit dem Wellenvektor  $\vec{k}$  und  $c_{\vec{k}}$  ist der entsprechende Vernichter. Für den Fall unkorrelierter Systeme vereinfacht sich (2.5) zu:

$$A^0(\vec{k}, \hbar\omega) = \delta(\hbar\omega - E_{\vec{k}}^0), \quad (2.6)$$

wobei  $E_{\vec{k}}^0$  die Einteilchenenergie eines Elektrons mit Wellenvektor  $\vec{k}$  ist. In diesem Fall entspricht  $A^0(\vec{k}, \hbar\omega)$  der Einteilchen-Bandstruktur.

Eine Möglichkeit, die SDF experimentell zu bestimmen, ist die winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie (Angular Resolved Photoemission Spectroscopy,

ARPES) für den Bereich besetzter Zustände, bzw. die winkelaufgelöste inverse Photoemissionsspektroskopie (Angular Resolved Inverse Photoemission Spectroscopy, ARIPES) für den Bereich der unbesetzten Zustände. Nimmt man an, dass die kinetische Energie des ausfallenden (einfallenden) Photoelektrons groß ist, man also dessen Wechselwirkung mit dem übrigen System während und nach dem Photoemissionsprozess vernachlässigen kann (*sudden approximation*), lässt sich die Einteilchen-Wellenfunktion  $\Phi$  des Photoelektrons von der Vielteilchen-Wellenfunktion  $\Psi(N - 1)$  des übrigen Systems abseparieren. Man erhält in dieser Näherung für die Intensität des Photoemissionsspektrums [Hüfner 1995]:

$$I_{\text{PES}}(E) \propto \sum_{i,f,\vec{k}} |\langle \Phi_{f,E_{\text{kin}}} | \vec{r} | \Phi_{i,\vec{k}} \rangle|^2 A(\vec{k}, E) \quad (2.7)$$

$\Phi_{i,\vec{k}}$  ist die Einteilchen-Wellenfunktion des Photoelektrons mit Wellenvektor  $\vec{k}$  vor dem Prozess,  $\Phi_{f,E_{\text{kin}}}$  die Wellenfunktion des freien Photoelektrons mit der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  nach dem Prozess, wobei über alle Wellenvektoren, Anfangs- und Endzustände summiert wird.

Im Gegensatz zu dieser recht einfachen Beziehung zwischen der SDF und der Intensität eines Photoemissionsspektrums besteht bei der unelastischen Röntgenstreuung ein komplexer Zusammenhang zwischen der Messgröße, dem sogenannten dynamischen Strukturfaktor  $S(\vec{q}, \omega)$ , und der Faltung der SDF des Grundzustandes  $A(\vec{k}, E)$  mit der SDF des angeregten Zustandes  $A(\vec{k} + \vec{q}, E + \hbar\omega)$ . Es gilt [Sternemann 2000]:

$$S(\vec{q}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \chi(\vec{q}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{\chi^{\text{sc}}(\vec{q}, \omega)}{1 - v(q)\chi^{\text{sc}}(\vec{q}, \omega)} \quad (2.8)$$

und

$$\text{Im} \chi^{\text{sc}}(\vec{q}, \omega) = - \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \int_{E_{\text{F}} - \hbar\omega}^{E_{\text{F}}} \frac{dE}{2\pi} A(\vec{k}, E) A(\vec{k} + \vec{q}, E + \hbar\omega) \quad (2.9)$$

$\chi(\vec{q}, \omega)$  ist die Polarisationsfunktion,  $\chi^{\text{sc}}(\vec{q}, \omega)$  die effektive Polarisationsfunktion und  $v(q) = \frac{4\pi e^2}{|\vec{q}|^2}$  die Fouriertransformierte des Coulomb-Potentials.  $\vec{q}$  und  $\hbar\omega$  sind der Impuls- und der Energieübertrag.

Die Faltung der beiden SDF beschreibt das Vernichten eines Zustandes mit  $E < E_{\text{F}}$  in Kombination mit dem Erzeugen eines Zustandes mit  $E > E_{\text{F}}$ . Im Unterschied zur winkelaufgelösten Photoemission erhält man damit auch Zugang zu Anregungsprozessen, bei denen die Ladungserhaltung im System gilt und welche für viele wichtige Eigenschaften entscheidend sind (z.B. Wärmeleitung, Leitfähigkeit, optische Eigenschaften).



## 2.3 Die Bandlücke bei Übergangsmetallverbindungen

In einem sehr einfachen Modell kann man annehmen, dass der Ladungstransport in einem System stark lokalisierter d-Elektronen auf Ladungsfluktuationen des Typs  $d_i^N d_j^N \rightarrow d_i^{N-1} d_j^{N+1}$  basiert, wobei effektiv ein Elektron vom Gitterplatz  $i$  zum Gitterplatz  $j$  transportiert wird. Da hierdurch zwei lokalisierte Ladungen erzeugt werden ist einsichtig, dass dazu die Coulomb-Energie  $U$  aufgebracht werden muss. Nimmt man weiterhin an, dass sich die beiden Ladungen durch Wechselwirkung mit den nächsten Nachbaratomen durch den Festkörper bewegen können ( $d_j^{N+1} d_k^N \rightarrow d_j^N d_k^{N+1}$  bzw.  $d_i^{N-1} d_k^N \rightarrow d_i^N d_k^{N-1}$ ), so erhält man durch diese Delokalisation zwei schmale Energiebänder der Breite  $w$  deren Abstand durch  $U$  gegeben ist. Unterhalb der Fermienergie befindet sich das Band, welches dem Entfernen eines Elektrons ( $d^N \rightarrow d^{N-1}$ ) entspricht und das als unteres Hubbard Band (UHB) bezeichnet wird. Analog befindet sich oberhalb der Fermienergie das obere Hubbard Band (OHB), welches das Hinzufügen eines Elektrons ( $d^N \rightarrow d^{N+1}$ ) beschreibt. Da die oben beschriebene Ladungsfluktuation beide Prozesse kombiniert, lässt sie sich auch als ein direkter Übergang vom UHB in das OHB auffassen. Man erhält einen d-Leiter, wenn der Abstand  $U$  der beiden Bänder kleiner ist als ihre Bandbreite  $w$ , wenn also gilt

$$U < \frac{1}{2}(w_{N-1} + w_{N+1}) \approx w. \quad (2.10)$$

Andernfalls erhält man einen Halbleiter oder Isolator. Die Änderung der Bandbreite, z.B. durch Variation der Gitterkonstanten durch Temperatur- oder Druckänderung, kann somit einen Mottischen Metall-Isolator Übergang hervorrufen.

Im Widerspruch zu diesem Modell zeigt sich jedoch, dass Verbindungen der schweren 3d-Übergangsmetalle (Co, Ni, Cu) häufig eine Abhängigkeit der Bandlücke vom jeweiligen Liganden aufweisen, was nicht durch die Liganden-unabhängige Coulomb-Energie erklärt werden kann [Zaanen 1985]. So besitzt z.B. CuS metallischen Charakter, während CuO, wie bereits erwähnt, ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 1.4 eV ist. Dieses Verhalten ist ein Hinweis darauf, dass im Bereich unterhalb der Fermienergie neben dem UHB auch Ladungsfluktuationen vom Typ  $d^N \rightarrow d^N \underline{L}$  eine Rolle spielen. Hierbei bezeichnet  $\underline{L}$  ein Loch im Liganden p-Band. Übergänge zwischen diesem Lochband und dem OHB ( $d^N \rightarrow d^{N+1} \underline{L}$ ) werden als *Ladungstransfer* bezeichnet. Der Abstand beider Bänder ist die *Ladungstransferenergie*  $\Delta$ . Ist die Coulomb-Energie  $U$  größer als  $\Delta$ , wird die Bandlücke durch die Ladungstransferenergie bestimmt. Die Bedingung für einen metallischen Leiter ist dann

$$\Delta < \frac{1}{2}(W + w), \quad (2.11)$$

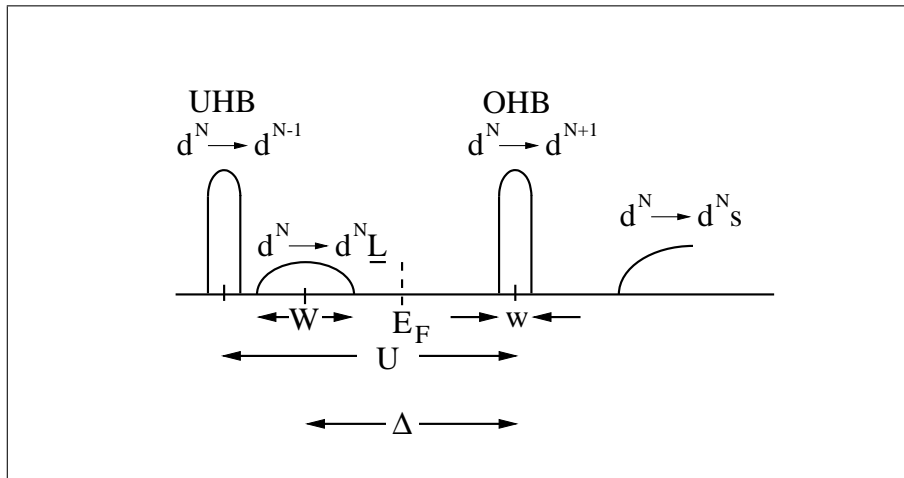


Abbildung 2.1: Die energetische Lage aller relevanten Niveaus für den Fall eines Ladungstransfer Halbleiters. Oberes Hubbard Band (OHB) und unteres Hubbard Band (UHB) sind durch die Coulomb-Energie  $U$  getrennt. Der Abstand des Liganden p-Lochbandes vom OHB ist gleich der Ladungstransferenergie  $\Delta$ , welche hier die Bandlücke bestimmt.

wobei  $W$  die Breite des Liganden p-Lochbandes ist.

Da die nötige Energie zum Erzeugen eines Lochs im Liganden p-Band stark von der Elektronegativität des Liganden abhängt, ergeben sich die beobachteten unterschiedlichen Eigenschaften verschiedener Verbindungen der genannten Übergangsmetalle. Abbildung 2.1 zeigt die Lage aller beteiligten Niveaus bezüglich der Fermienergie für den Fall eines Ladungstransfer-Halbleiters. Ebenfalls eingezeichnet ist das unbesetzte Metall s-Band ( $d^N \rightarrow d^N s$ ), welches aufgrund seiner hohen Energie für die betrachteten Prozesse keine Rolle spielt.

In diesem einfachen Modell entscheidet die Größe von  $U$  und  $\Delta$  im Vergleich zueinander und im Vergleich zu den Bandbreiten  $w$  und  $W$  darüber, ob ein Metall oder ein Isolator vorliegt. Zur Verdeutlichung zeigt Abbildung 2.2 das sogenannte ZSA-Diagramm [Zaanen 1985] (nach Zaanen, Sawatzky und Allen), in dem in der Art eines Phasendiagramms zwischen vier Bereichen unterschieden wird, für die sich verschiedene elektronische Eigenschaften ergeben.

- Bereich A ( $\Delta < \frac{w+W}{2}$ ): p-Metall; Beispiele: CuS, CuSe und NiSe.  
Die Leitung erfolgt im Wesentlichen durch Löcher im Liganden p-Band.
- Bereich B ( $U < w$ ): d-Metall; Beispiele: TiO und CrO<sub>2</sub>.  
Die Leitfähigkeit wird hier durch schwere Elektronen und Löcher im Metall d-Band hervorgerufen.

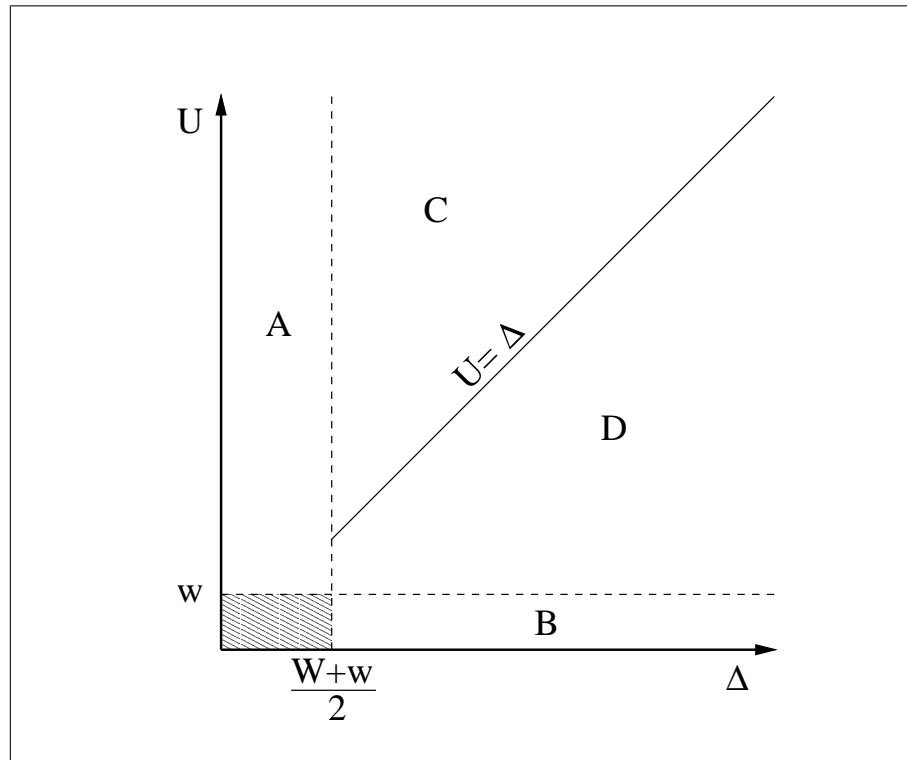


Abbildung 2.2: Das ZSA-Diagramm. Die Bereiche A bis D im Diagramm entsprechen unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der dort einzuordnenden Verbindungen (vgl. Text).

- Bereich C ( $\frac{w+W}{2} < \Delta < U$ ): Ladungstransfer Halbleiter oder Isolatoren; Beispiele:  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{CuBr}_2$ .  
Die Bandlücke ist näherungsweise proportional zu  $\Delta$ .
- Bereich D: ( $w < U < \Delta$ ): Mott-Hubbard Isolatoren; Beispiele:  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .  
Die Bandlücke ist näherungsweise proportional zu  $U$ .

In der Realität sind die Übergänge zwischen den Bereichen natürlich fließend und es kommt an den Grenzlinien zu starken Hybridisierungseffekten zwischen allen beteiligten Bändern.

Bis hierher berücksichtigt man in diesem einfachen Modell nur die Konfigurationen  $d^{N+1}$  eines  $(N+1)$ -Elektronensystems,  $d^N$  eines  $N$ -Elektronensystems sowie  $d^{N-1}$  und  $d^N \underline{L}$  eines  $(N-1)$ -Elektronensystems. Es ergeben sich jedoch weitere Konfigurationen, wenn man auch für das  $N$ - und  $(N+1)$ -Elektronensystem einen Ladungstransfer Prozess zulässt und weiterhin die Möglichkeit von mehrfachen Ladungs-

transfer Prozessen, also z.B.  $d^N \rightarrow d^{N+2} \underline{L}^2$ , in Betracht zieht. Zur Bestimmung der Bandlücke  $E_g$  berechnet man dann die Grundzustandsenergie  $E_0$  eines jeden Systems und erhält auf diese Weise

$$E_g = (E_0^{N-1} - E_0^N) + (E_0^{N+1} - E_0^N). \quad (2.12)$$

Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 2.3 die Lage der wichtigsten Konfigurationen der (N-1)-, N- und (N+1)-Elektronenzustände eines Ladungstransfer Halbleiters in einem Energieniveau-Diagramm.

Die niedrigste Energie besitzt die  $d^N$  Konfiguration des N-Elektronensystems.

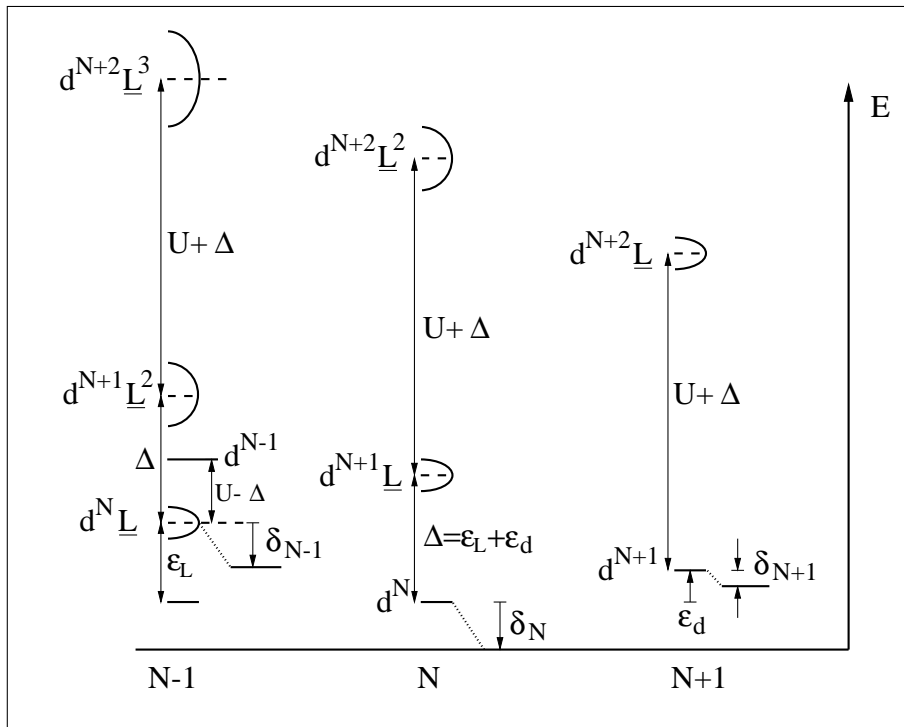


Abbildung 2.3: Energieniveau-Diagramm der wichtigsten Konfigurationen eines Ladungstransfer Halbleiters. Ebenfalls eingezeichnet sind die Hybridisierungsenergien  $\delta_x$  der jeweiligen Grundzustände.

Im Abstand  $\Delta$  oberhalb von  $d^N$  befindet sich der Zustand mit einem einfachen Ladungstransfer ( $d^{N+1} \underline{L}$ ). Die Bandbreite entspricht der Breite  $W$  des Liganden-Lochbandes<sup>1</sup>. Deutlich zu höheren Energien hin verschoben befindet sich der Zustand mit einem zweifachen Ladungstransfer ( $d^{N+2} \underline{L}^2$ ), der die Bandbreite  $2W$

<sup>1</sup>Zur Vereinfachung der Abbildung wird die Breite des d-Bandes sowie der Hubbard Bänder vernachlässigt.

besitzt. Ausgehend von  $d^{N+1}\underline{L}$  muss hier nicht nur erneut die Ladungstransferenergie aufgebracht werden, sondern aufgrund der bereits vorhandenen Ladung am d-Metall zusätzlich noch die Coulomb-Energie  $U$ .

Der Grundzustand des  $(N+1)$ -Elektronensystems ist der  $d^{N+1}$  Zustand. Der energetische Abstand der Zustände  $d^N$  und  $d^{N+1}$  ist gleich der Elektronenaffinität  $\epsilon_d$ . Die Konfiguration mit einfachem Ladungstransfer ist um die Summe aus Ladungstransferenergie und Coulomb-Energie zu höheren Energien hin verschoben.

Da sich das Energieniveau-Diagramm auf einen Ladungstransfer Halbleiter bezieht, ist die Konfiguration  $d^{N-1}$  nicht der Grundzustand des  $(N-1)$ -Elektronensystems. Der Grund hierfür ist, dass man für einen Ladungstransfer zwar die Energie  $\Delta$  aufbringen muss, gleichzeitig aber die Coulomb-Energie  $U$  durch den Ausgleich der positiven Ladung am Metall gewonnen wird. Da hier  $\Delta < U$  ist, erhält man einen niedrigeren Energiewert für die Konfiguration  $d^N\underline{L}$ , die damit den Grundzustand dieses Systems bildet. Der Abstand der Konfigurationen  $d^N$  und  $d^N\underline{L}$  ist gleich der ersten Ionisierungsenergie  $\epsilon_L$  des Liganden. Hieraus ergibt sich, dass die Ladungstransferenergie gegeben ist durch

$$\Delta = \epsilon_d + \epsilon_L. \quad (2.13)$$

Ausgehend von  $d^N\underline{L}$  erfordert ein weiterer Ladungstransfer das Aufbringen der Energie  $\Delta$  und, um einen dritten Ladungstransfer durchzuführen und zur Konfiguration  $d^{N+2}\underline{L}^3$  zu gelangen, die Energie  $U + \Delta$ .

Unter Verwendung von Gleichung (2.12) und unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Grundzustandshybridisierungsenergien  $\delta_{N-1}$ ,  $\delta_N$  und  $\delta_{N+1}$  erhält man damit die Bandlücke

$$\begin{aligned} E_g &= (\delta_N + \epsilon_L - \delta_{N-1}) + (\delta_N + \epsilon_d - \delta_{N+1}) \\ &= \Delta + 2\delta_N - \delta_{N-1} - \delta_{N+1}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Obwohl diese bisher rein phänomenologische Beschreibung von Übergangsmetallverbindungen eine Erklärung für die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der einzelnen Verbindungen anhand einiger weniger Parameter liefert, ist noch unklar, wie diese Parameter zu berechnen sind. Weiterhin ist offen, wie die Wechselwirkung verschiedener Konfigurationen berücksichtigt werden kann, also z.B. die Mischung von  $d^N$  und  $d^{N+1}\underline{L}$  im Grundzustand. Hier stellt der bisherige, rein ionische Ansatz, also die Zuordnung eines Elektrons entweder zu einem Metallatom *oder* zu einem Ligandenatom, sicherlich eine zu grobe Näherung dar.

Im nächsten Abschnitt wird daher ein kurzer Überblick über Ansätze gegeben, mit denen eine quantitative Berechnung der elektronischen Struktur einschließlich der vorhandenen Parameter möglich ist.

## 2.4 Berechnung der elektronischen Struktur

### 2.4.1 Atomare Multiplettrechnungen

Ist eine Schale eines Atoms nicht vollständig gefüllt, so ergeben sich für die  $N$  vorhandenen Elektronen verschiedene Möglichkeiten der Kopplung der einzelnen Bahndrehimpulse  $L_i$  und Spins  $S_i$  zu einem gesamten Bahndrehimpuls  $L$  und einem Gesamtspin  $S$ . Unter Berücksichtigung des Pauli Verbots erhält man beispielsweise für das System  $d^2$  45 mögliche Kombinationen der beiden  $d$ -Orbitale, welche sich zu  $^{2S+1}L = ^1S, ^3P, ^1D, ^3F$  und  $^1G$  zusammenfassen lassen<sup>2</sup> [de Groot 1991].

Aufgrund unterschiedlicher Coulomb- und Austauschenergien verschiedener Konfigurationen ergibt sich eine Multiplett Aufspaltung. Um diese zu berechnen entwickelt man zunächst den  $1/r$  Term der Elektron-Elektron Coulomb-Wechselwirkung in eine Reihe von Legendre Polynomen [Cowan 1981]:

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos \theta) \quad (2.15)$$

$\vec{r}_1$  und  $\vec{r}_2$  sind die Orte der beiden wechselwirkenden Elektronen und  $\theta$  ist der Winkel zwischen beiden Ortsvektoren.  $r_{<}$  (und analog  $r_{>}$ ) ist definiert als  $r_{<} = \min(|\vec{r}_1|; |\vec{r}_2|)$ .  $P_k$  ist das Legendre Polynom  $k$ -ten Grades.

Für den Radialteil des Coulomb-Matrixelementes  $U(a,b,c,d) = \langle ab|2e/r_{12}|cd \rangle$  erhält man damit die Summe über die sogenannten Slater Integrale  $R^k$ :

$$R^k(ab,cd) = \int_{r_1} \int_{r_2} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \mathcal{R}_a^*(r_1) \mathcal{R}_b^*(r_2) \mathcal{R}_c(r_1) \mathcal{R}_d(r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.16)$$

Hierbei fasst  $a = (n,l)$  (und analog  $b,c$  und  $d$ ) die Haupt- und Drehimpulsquantenzahl des  $a$ -ten Elektrons zusammen.  $\mathcal{R}_a(r)$  ist dessen Radialwellenfunktion. Im verallgemeinerten Fall (2.16) wird häufig zwischen den Coulomb-Termen  $F^k(a,b) = R^k(ab,ab)$  und den Austausch-Termen  $G^k(a,b) = R^k(ab,ba)$  unterscheiden.

Weiterhin führt die Winkelintegration des Matrixelements zu Auswahlregeln, so dass nur wenige der Slater-Integrale tatsächlich zur Coulomb-Energie beitragen. Im Fall einer reinen  $d$ - $d$  Wechselwirkung sind dies die drei Coulomb-Terme  $F^0, F^2$  und  $F^4$ , die in der Literatur häufig auch durch die sogenannten *Racah-Parameter* ausgedrückt werden. Diese sind definiert durch [Cowan 1981]:

$$A = F^0 - F^4/9 \quad (2.17)$$

<sup>2</sup>Die Drehimpulse  $L=0,1,2,3,\dots$  werden hierbei wie üblich mit S, P, D, F,... bezeichnet

$$B = (9F^2 - 5F^4)/441 \quad (2.18)$$

$$C = 5F^4/63 \quad (2.19)$$

Als direkte Konsequenz der Elektron-Elektron Coulomb-Wechselwirkung erfüllt die Konfiguration mit der niedrigsten Energie die Hundschen Regeln:

1.  $S$  ist maximal.
2. Unter Berücksichtigung von Punkt 1 ist  $L$  maximal.
3. Für mehr (weniger) als halb gefüllte Schalen koppeln  $L$  und  $S$  zum Gesamtdrehimpuls  $J = L + S$  ( $J = |L - S|$ ).

Übertragen auf das Beispiel eines  $d^2$  Systems bedeutet dies, dass die Konfiguration  $2S+1L_J = {}^3F_2$  die niedrigste Energie besitzt und damit den Grundzustand darstellt. Die Reihenfolge der Energien der anderen Konfigurationen geht allerdings aus den Hundschen Regeln nicht hervor.

### 2.4.2 Kristallfeldaufspaltung

Befindet sich das betrachtete Atom in einem Kristall, kann die Aufhebung der Entartung durch das Kristallfeld zu einem Grundzustand führen kann, der nicht den Hundschen Regeln entspricht. Abbildung 2.4 zeigt die Kristallfeldaufspaltung des Grundzustands eines  $d^8$  Systems in verschiedenen Kristallfeldsymmetrien. Dem freien Atom entspricht ein sphärisches Kristallfeld ohne Auszeichnung einer Richtung. Der Grundzustand ist der Zustand  ${}^3F$ , den man bereits für das  $d^2$  System erhalten hat. Hierbei zeigt sich die Analogie zwischen einem System mit zwei Elektronen in einer ansonsten leeren Schale und einem System mit zwei Löchern in einer ansonsten vollen Schale. Ein Unterschied ergibt sich lediglich bei der Kopplung  $L$  und  $S$  zum Gesamtdrehimpuls  $J$  gemäß der dritten Hundschen Regel. In der Abbildung erkennt man zwei jeweils fünffach entartete Energieniveaus, die durch die Elektron-Elektron Coulomb-Wechselwirkung aufgespalten sind, wodurch sich ein vollständig besetztes Spin-up Niveau (Majoritätsspin) und ein zweifach unbesetztes Spin-down Niveau (Minoritätsspin) ergibt.

Im kubischen Kristallfeld spaltet jedes dieser Niveaus in ein zweifach entartetes Niveau mit  $e_g$  Symmetrie ( $d_{x^2-y^2}, d_{3z^2-r^2}$ ) und ein dreifach entartetes Niveau mit  $t_{2g}$  Symmetrie ( $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$ ) auf. Im Grundzustand der Symmetrie  ${}^3A_{2g}$  ist das  $e_g$  Niveau des Minoritätsspins unbesetzt, das System koppelt also nach wie vor zu  $S = 1$ .

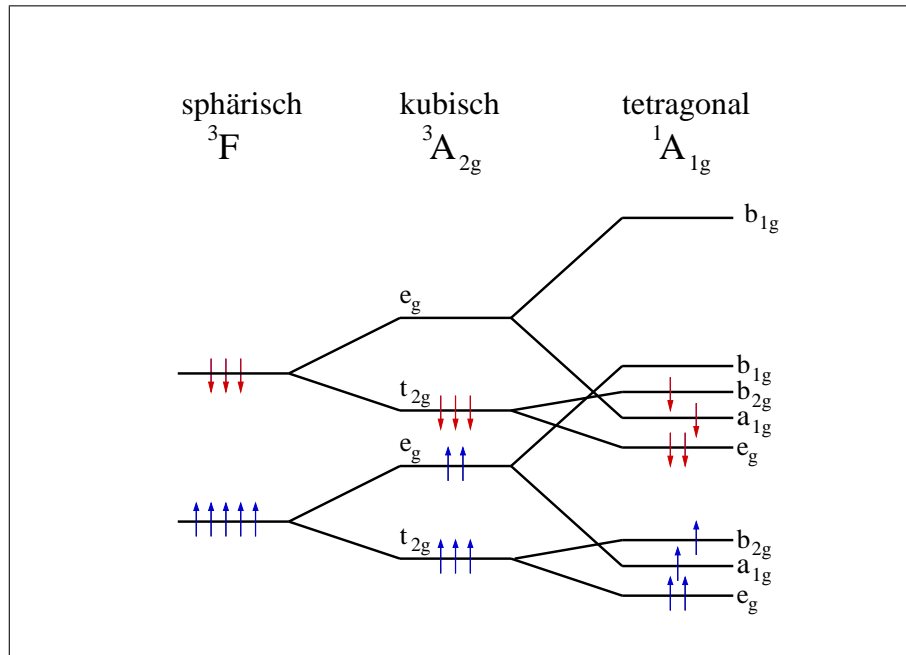


Abbildung 2.4: Kristallfeldaufspaltung in sphärischer, kubischer und tetragonaler Symmetrie. Letztere führt zu einem Grundzustand mit  $S = 0$ . Die Symmetrien der Ein-Elektronen Zustände werden mit kleinen Buchstaben, die Symmetrie des N-Elektronen Grundzustandes des jeweiligen Kristallfeldes mit großen Buchstaben bezeichnet.

Dies ändert sich, wenn die Symmetrie im tetragonalen Kristallfeld weiter eingeschränkt wird.  $e_g$  spaltet in  $b_{1g}$  ( $d_{x^2-y^2}$ ) und  $a_{1g}$  ( $d_{3z^2-r^2}$ ) auf und  $t_{2g}$  spaltet in  $b_{2g}$  ( $d_{xy}$ ) und ein zweifach entartetes  $e_g$  Niveau ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) auf. Im Grenzfall eines schwachen Kristallfeldes ist die Grundzustandskonfiguration  $(e_g^2 b_{2g}^2 a_{1g}^1 b_{1g}^1)(^3B_{1g})$ , also nach wie vor der Triplet Zustand ( $S = 1$ ), der der ersten Hundschen Regel entspricht. Bei hinreichend starkem Kristallfeld tauschen jedoch das  $b_{1g}$  Niveau des Majoritätsspins und das  $a_{1g}$  Niveau des Minoritätsspins ihre Reihenfolge im Energieniveauschema. Wie in Abbildung 2.4 dargestellt, ergibt sich in diesem Fall der Singlett Grundzustand  $(e_g^2 b_{2g}^2 a_{1g}^2)(^1A_{1g})$ .

### 2.4.3 Hubbard Modelle

Obwohl man mithilfe der atomaren Multiplertrechnungen sowohl die durch Elektron-Elektron Wechselwirkung hervorgerufene Multiplertaufspaltung erhält, als auch die lokale Symmetrie des Kristallfeldes berücksichtigen kann, ist es in diesem Modell nicht möglich, Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn im



Gitter oder die Hybridisierung der Metallatome mit ihren Liganden zu berücksichtigen. Dies wird jedoch durch verschiedene Hubbard Modelle geleistet, in denen Modell Hamilton-Operatoren die genannten Beiträge explizit enthalten. Ausgangspunkt für die Beschreibung des Elektronensystems sind experimentelle Befunde und diejenigen Vorhersagen der DFT, die trotz der beschriebenen Schwächen dieser Methode als gesichert angenommen werden können. So stellt man beispielsweise für zweiwertige Übergangsmetalloxide wie CoO, NiO oder CuO fest [Sawatzky 1990]<sup>3</sup>:

- Die 4s- und 4p-Bänder des Übergangsmetalls sind vollständig unbesetzt und liegen weit oberhalb der Fermienergie.
- Das Liganden Valenz-s-Band ist vollständig gefüllt und liegt weit unterhalb der Fermienergie.
- Nahe der Fermienergie liegt das besetzte Liganden p-Band sowie das teilweise besetzte Metall 3d-Band.
- Die d-Bänder sind sehr schmal; d-Elektronen können als stark lokalisiert angenommen werden.

Aufgrund dessen kann man sich in einem Modell des Systems in guter Näherung auf die 3d-Elektronen des Übergangsmetalls sowie die p-Valenzelektronen des Liganden beschränken. Vernachlässigt man weiterhin Wechselwirkungen von Metall d-Orbitalen an verschiedenen Gitterplätzen, so erhält man das sogenannte *Anderson Gitter Modell* oder *p-d Modell* [Mizokawa 1996]<sup>4</sup>:

$$H = H_d + H_p + H_{pd} \quad (2.20)$$

und

$$H_d = \sum_i \left\{ \epsilon_d^0 \sum_m d_{i,m}^\dagger d_{i,m} + \sum_{m_1, m_2, m_3, m_4} U(m_1, m_2, m_3, m_4) d_{i, m_1}^\dagger d_{i, m_2} d_{i, m_3}^\dagger d_{i, m_4} \right\} \quad (2.21)$$

$$H_p = \sum_{\vec{k}} \left\{ \epsilon_p(\vec{k}) \sum_n p_{\vec{k}, n}^\dagger p_{\vec{k}, n} + \sum_{\substack{n, n' \\ n > n'}} V^{pp}(\vec{k}, n, n') \left( p_{\vec{k}, n}^\dagger p_{\vec{k}, n'} + \text{H.c.} \right) \right\} \quad (2.22)$$

$$H_{pd} = \sum_{\vec{k}} \sum_{n, m} V^{pd}(\vec{k}, n, m) \left( p_{\vec{k}, n}^\dagger d_{\vec{k}, m} + \text{H.c.} \right) \quad (2.23)$$

<sup>3</sup>Die Überlegungen in [Sawatzky 1990] beziehen sich auf NiCl<sub>2</sub>, lassen sich aber auf die erwähnten Übergangsmetalloxide direkt übertragen

<sup>4</sup>Eine etwas andere Darstellung des Modells findet sich in [Mizokawa 2000]

Hierbei erzeugt  $d_{i,m}^\dagger$  ein d-Elektron der Energie  $\epsilon_d^0$  am Ort  $i$  im Orbital  $m$ .  $d_{i,m}$  ist der entsprechende Vernichter.  $U(m_1, m_2, m_3, m_4)$  ist die Elektron-Elektron Coulomb-Energie, welche sich, wie in Abschnitt 2.4.1 beschrieben, durch die Racah-Parameter  $A$ ,  $B$  und  $C$  ausdrücken lässt.  $p_{k,n}^\dagger$  erzeugt einen Blochzustand mit der Energie  $\epsilon_p(\vec{k})$ , der sich aus der ebenen Welle mit Wellenvektor  $\vec{k}$  und  $n$ -ten p-Orbital zusammensetzt. Analoges gilt für  $d_{k,m}^\dagger$  und die entsprechenden Vernichter.  $V^{pp}$  und  $V^{pd}$  sind die p-p und die p-d Hybridisierungsenergien.

Eine wichtige Vereinfachung dieses Modells besteht in der Beschränkung der Summation über die Gitterplätze  $i$  auf wenige oder einen einzelnen Ort. Man erhält das sogenannte *Anderson Impurity Modell*, welches seinen Namen aus der Vorstellung gewinnt, dass man die Auswirkung einer „Verunreinigung“ des reinen Ligandengitters durch einige wenige Metallatome studiert.

Schließlich kann man auch noch die Gitterperiodizität des Liganden vernachlässigen und sich auf einige nächste Nachbarn der wenigen oder des einzelnen Metallatoms beschränken. Die Summation über die Bloch-Vektoren wird dabei durch eine Summation über die Gitterplätze des Liganden ersetzt. Als Beispiel sollen im Folgenden die wichtigsten Ansätze einer solchen *Cluster Rechnung* für den Fall eines  $(\text{CuO}_4)^{6-}$  Clusters diskutiert werden.

#### 2.4.4 Eine Cluster Rechnung für CuO

Die in diesem Abschnitt beschriebene Rechnung wurde von Eskes et al [Eskes 1990] durchgeführt. Der zugrunde liegende Cluster besteht aus einem Kupferatom, welches quadratisch-planar von vier Sauerstoff Atomen umgeben ist. Da man von zweiwertigem Kupfer ausgeht ( $d^9$  Konfiguration), lässt sich das System als ein einzelnes Loch in einer der ansonsten vollständig gefüllten Schalen darstellen. Jedes Sauerstoffatom ist zweifach negativ geladen, für den gesamten Cluster ergibt sich also eine sechsfache negative Ladung. Abbildung 2.5 zeigt die Geometrie des Systems, sowie die beteiligten Cu d- und O p-Orbitale<sup>5</sup>.

Die Basisfunktionen des Ein-Loch-Zustandes, die den irreduziblen Darstellungen der  $D_{4h}$  Punktgruppe entsprechen, werden durch die Quantenzahl  $m$  unterschieden. Eine Zuordnung der Cu d-Orbitale bzw. der Linearkombinationen der O p-Orbitale zu den entsprechenden irreduziblen Darstellungen  $m$  findet sich in Tabelle 2.1.

Eine erhebliche Vereinfachung des Hubbard Hamilton-Operators für dieses System ergibt sich aus der Tatsache, dass die Zweiteilchen Coulomb-Wechselwirkungen aufgrund des einzelnen Lochs wegfallen ( $U(m_1, m_2, m_3, m_4) = 0$ ). Weiterhin kann die p-p Hybridisierungsenergie  $V^{pp}(m, m')$  durch die Ausführung der  $m'$  Summa-

<sup>5</sup>Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Cu  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  Orbitale sowie der O  $p_z$  Orbitale verzichtet.

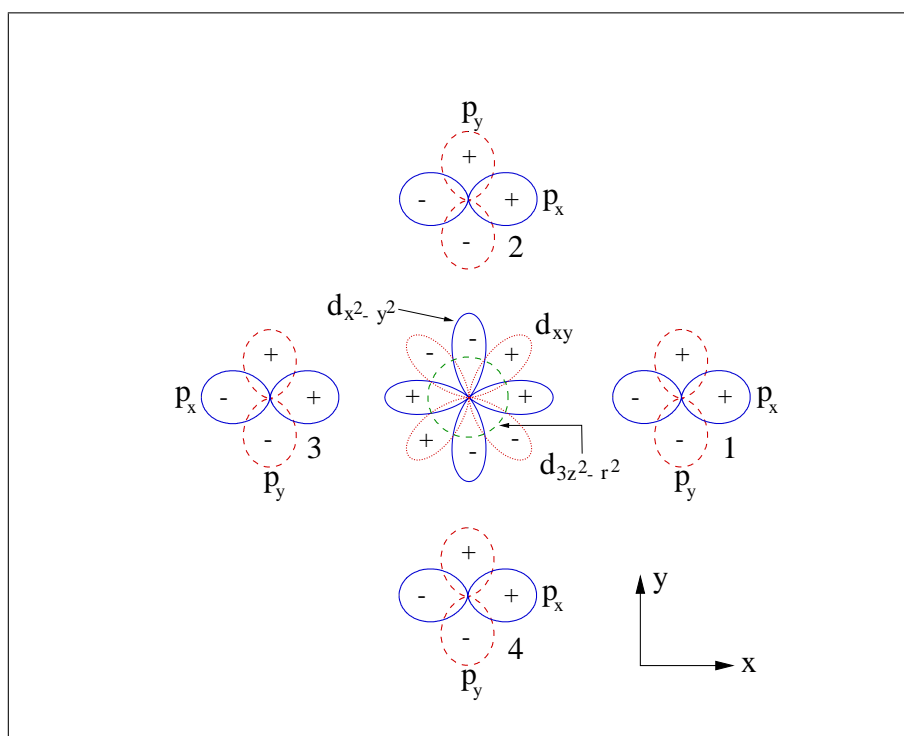


Abbildung 2.5: Die in der Rechnung benutzten Cu und O Orbitale des  $(\text{CuO}_4)^{6-}$  Clusters. Nicht gezeigt sind das O  $p_z$  und die Cu  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  Orbitale.

tion für jedes  $m$  explizit berechnet und mit der Energie  $\epsilon_p^0$  des unhybridisierten p-Lochs zu einer effektiven Energie  $\epsilon_p(m)$  zusammengefasst werden. Nimmt man weiter an, dass die Kristallfeldaufspaltung vernachlässigbar ist, so haben alle unhybridisierten d-Orbitale dieselbe Energie  $\epsilon_d^0$ , die man gleich Null setzen kann. Die Energie eines Lochs in einem unhybridisierten O p-Orbital ist dann gleich der Ladungstransferenergie  $\Delta$ .

Sowohl die p-p als auch die p-d Hybridisierungsenergie lassen sich für jedes  $m$  durch die beiden Parameter  $T_{pp}$  und  $T_{pd}$  ausdrücken. Man erhält den vereinfachten Hamilton-Operator:

$$H = \sum_m \epsilon_d(m) d_m^\dagger d_m + \sum_m \epsilon_p(m) p_m^\dagger p_m + \sum_m V^{pd}(m) (d_m^\dagger p_m + p_m^\dagger d_m) \quad (2.24)$$

Hierbei wurde die p-d Hybridisierung zwischen Orbitalen mit verschiedenem  $m$  als vernachlässigbar angenommen. In Tabelle 2.2 sind die Werte von  $\epsilon_d$ ,  $\epsilon_p$  und  $V^{pd}$  für alle  $m$  angegeben.

irreduzible Darstellung $m$	Cu 3d Basis $\varphi_d^m$	O 2p Basis $\varphi_p^m$
a <sub>1g</sub>	$d_{3z^2-r^2}$	$(p_{x_1} + p_{y_2} - p_{x_3} - p_{y_4})/\sqrt{4}$
b <sub>1g</sub>	$d_{x^2-y^2}$	$(p_{x_1} - p_{y_2} - p_{x_3} + p_{y_4})/\sqrt{4}$
b <sub>2g</sub>	$d_{xy}$	$(p_{y_1} + p_{x_2} - p_{y_3} - p_{x_4})/\sqrt{4}$
e <sub>g</sub>	$d_{xz}, d_{yz}$	$(p_{z_1} - p_{z_3})/\sqrt{2}, (p_{z_2} - p_{z_4})/\sqrt{2}$

Tabelle 2.1: Die Basisfunktionen des Ein-Loch-Zustandes und ihre Zuordnung zu den irreduziblen Darstellungen der D<sub>4h</sub> Punktgruppe.

$m$	$\epsilon_d(m) = \langle \varphi_d^m   H   \varphi_d^m \rangle$	$\epsilon_p(m) = \langle \varphi_p^m   H   \varphi_p^m \rangle$	$V^{pd}(m) = \langle \varphi_p^m   H   \varphi_d^m \rangle$
a <sub>1g</sub>	0	$\Delta + T_{pp}$	$T_{pd}(b_{1g})/\sqrt{3}$
b <sub>1g</sub>	0	$\Delta - T_{pp}$	$T_{pd}(b_{1g})$
b <sub>2g</sub>	0	$\Delta + T_{pp}$	$T_{pd}(b_{1g})/2$
e <sub>g</sub>	0	$\Delta$	$T_{pd}(b_{1g})/\sqrt{8}$

Tabelle 2.2: Die Werte von  $\epsilon_d, \epsilon_p$  und  $V^{pd}$  als Funktion der Modellparameter  $\Delta, T_{pp}$  und  $T_{pd}$ . Wie man erkennt ist  $T_{pd}$  identisch mit der p-d Hybridisierungsenergie für die b<sub>1g</sub> Symmetrie.

Die Wellenfunktion des Lochs ist eine Linearkombination der Basisfunktionen  $\varphi_d^m$  und  $\varphi_p^m$  derselben Symmetrie  $m$ . Es lassen sich bindende ( $b$ ) und antibindende ( $a$ ) Kombinationen bilden, deren Erzeuger durch

$$b_m^\dagger = \alpha_m^* d_m^\dagger + \beta_m^* p_m^\dagger \quad (2.25)$$

$$a_m^\dagger = \beta_m d_m^\dagger - \alpha_m p_m^\dagger \quad (2.26)$$

definiert sind. Bindende und antibindende Wellenfunktionen erfüllen die Orthogonalitätsbedingung, es gilt also:

$$\begin{aligned} \langle 0 | b_m a_m^\dagger | 0 \rangle &= \langle 0 | (\alpha_m d_m + \beta_m p_m) (\beta_m d_m^\dagger - \alpha_m p_m^\dagger) | 0 \rangle \\ &= \langle 0 | \alpha_m \beta_m d_m d_m^\dagger - \beta_m \alpha_m p_m p_m^\dagger | 0 \rangle = 0. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Abbildung 2.6 zeigt das Ergebnis der Rechnung für den Fall verschwindender p-d Hybridisierung (links) und für einen realistischen Wert von  $T_{pd} = 2.5$  eV (rechts). Im bindenden unhybridisierten Grundzustand befindet sich das Loch in einem

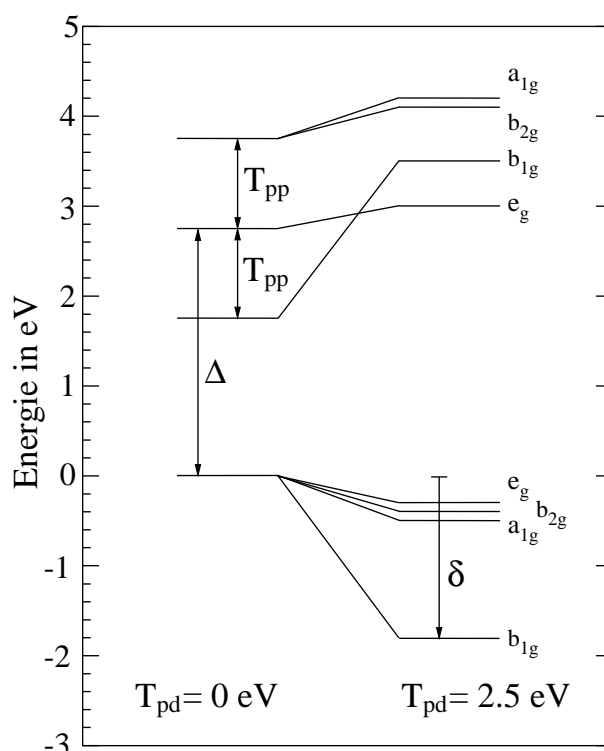


Abbildung 2.6: Das Energieniveau-Diagramm eines  $(\text{CuO}_4)^{6-}$  Clusters. Zur Erklärung vgl. Text.

Cu Orbital ( $\alpha_m = 1; \beta_m = 0$ ) und hat die Energie  $E = 0$  eV. Die antibindenden Zustände sind um die Ladungstransferenergie  $\Delta$  zu höheren Energien hin verschoben und aufgrund ihrer unterschiedlichen p-p Hybridisierungsenergie auch für  $T_{pd} = 0$  eV aufgespalten (vgl. Tabelle 2.2).

Die Berücksichtigung der p-d Hybridisierung führt zu weiterer Aufspaltung sowohl der bindenden als auch der antibindenden Zustände. Der Grundzustand ist die bindende Kombination von Sauerstoff- und Kupfer-Orbitalen in  $b_{1g}$  Symmetrie, da hier die Absenkung  $\delta$  durch die Hybridisierung am größten ist.

Neben der Symmetrie und der Energie des Grundzustands erhält man auch die Energien lokaler optischer d-d Übergänge (1.3 eV, 1.4 eV, 1.5 eV), also dipolverbotener Übergänge zwischen d-Orbitalen verschiedener Symmetrie  $m$  an ein und demselben Kupferatom, sowie die Energien der Übergänge in die antibindenden Zustände zwischen 4.8 eV und 6.1 eV oberhalb des Grundzustandes.

Letztere Übergänge haben noch eine weitere Eigenschaft. Wie man an den Gleichungen (2.25) und (2.26) erkennen kann, sind die Gewichtungskoeffizienten  $\alpha_m$

und  $\beta_m$  zwischen bindendem und antibindendem Zustand vertauscht. Dies führt dazu, dass man einen Übergang zwischen diesen beiden Zuständen als Ladungstransfer verstehen kann. So ist beispielsweise im Fall ohne p-d Hybridisierung  $\alpha_m = 1$  und  $\beta_m = 0$ . Der Erzeuger des bindenden Zustandes erzeugt demnach ein Loch in einem Kupfer Orbital, während der Erzeuger des antibindenden Zustands ein Loch in einem Sauerstoff Orbital erzeugt. Beim Übergang vom bindenden Grundzustand in einen antibindenden angeregten Zustand wechselt das Loch also vom Kupferatom zum Sauerstoffatom.

Bei der Interpretation der in Abbildung 2.6 dargestellten Ergebnisse der Cluster Rechnung ist zu beachten, dass die Größe der Bandlücke, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, durch nicht-lokale Anregungen bestimmt wird. Diese können in einem Modell, welches nur einen einzelnen  $(\text{CuO}_4)^{6-}$  Cluster enthält, nicht wiedergegeben werden [Eskes 1990].

Die wichtigste nicht-lokale Anregung, die bei CuO und verwandten Kupraten auch die Größe der Bandlücke bestimmt [Hasan 2000], ist in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt. Nach einem Ladungstransferprozess geht ein Loch vom Kupferatom am Ort  $i$  zu einem benachbarten Sauerstoffatom über. Letzteres ist ebenfalls Nachbar eines weiteren Kupferatoms am Ort  $j$ . Das Loch am Sauerstoffatom zwischen  $i$  und  $j$  kann mit den drei weiteren Sauerstoffatomen bei  $j$  hybridisieren und weiterhin mit dem vorhandenen Loch des Kupferatoms bei  $j$  zu einem Singlett Zustand koppeln. Durch einen Hopping Prozess mit einem weiteren Nachbarn  $k$  von  $j$  ( $k \neq i$ ) kann dieses Paar zweier gekoppelter Löcher, welches als *Zhang-Rice Singlett* (ZRS) bezeichnet wird [Zhang 1988], durch das Gitter propagieren, wobei sich jeweils Loch ein von  $k$  nach  $j$  bewegt, wenn das ZRS von  $j$  nach  $k$  wechselt.

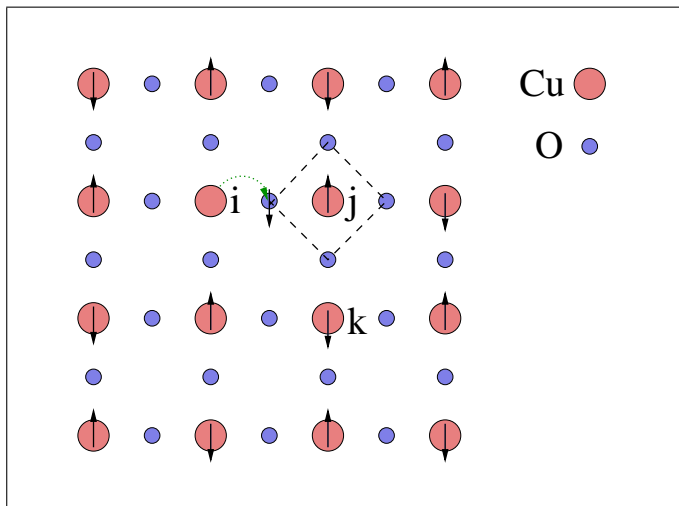


Abbildung 2.7: Darstellung des Zhang-Rice Singletts. Die Pfeile symbolisieren die Ausrichtung des Spins der Löcher in dem antiferromagnetisch geordneten Gitter. Das Singlett ist die Kopplung des Kupfer Lochs am Ort  $j$  mit dem hybridisierten Sauerstoff Loch, welches durch das gestrichelte Quadrat gekennzeichnet ist.

## 2.5 Die Kristallstruktur von CuO

CuO kristallisiert in der monoklinen Struktur der Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) mit vier CuO Einheiten in der Einheitszelle [Åsbrink 1970]. Die Maße der Einheitszelle sind  $a=4.68 \text{ \AA}$ ,  $b=3.42 \text{ \AA}$ ,  $c=5.13 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  und  $\beta = 99.5^\circ$ , wobei  $\beta$  der Winkel zwischen  $a$ - und  $c$ -Achse ist ( $\alpha, \gamma$  analog). Die Positionen der Basisatome in Kristallkoordinaten sind:

$$\begin{aligned} \text{Cu} & : \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0\right) ; \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right) ; \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}\right) ; \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}\right) \\ \text{O} & : \left(0, y, \frac{1}{4}\right) ; \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4}\right) ; \left(0, -y, \frac{3}{4}\right) ; \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}\right) \end{aligned}$$

mit  $y = 0.42$ . In dieser Kristallstruktur ist Kupfer koplanar von vier Sauerstoffatomen umgeben, die auf den Ecken eines annähernd rechtwinkligen Parallelogramms angeordnet sind (Seitenlängen  $2.9 \text{ \AA}$  und  $2.62 \text{ \AA}$ , Eckwinkel  $90.3^\circ$  und  $89.7^\circ$ ). Sauerstoff ist von vier Kupferatomen umgeben, deren Positionen den Ecken eines verzerrten Tetraeders entsprechen.

Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 2.8 eine perspektivische Sicht auf die Anordnung einiger Kupfer- und Sauerstoffatome des Kristallgitters, sowie die Abmessungen der Einheitszelle. Man erkennt zudem, dass sich durch die koplanare Anordnung der Sauerstoff-Nachbarn jedes Kupferatoms zwei Arten von Ketten ausbilden, deren Flächen in der Abbildung schattiert dargestellt sind. Die Ketten, die im Weiteren mit  $A$  und  $B$  bezeichnet werden sollen, setzen sich in  $[110]$  Richtung ( $A$ ) bzw. in  $[\bar{1}10]$  Richtung ( $B$ ) fort. Beide Ketten sind durch Sauerstoffatome an den Ecken verknüpft und es ergibt sich in  $[001]$  Richtung ( $c$ -Achse) eine alternierende Reihenfolge von  $A$  und  $B$ . Die Normalenvektoren der beiden Flächen, aus denen sich die Ketten zusammensetzen, sind in kartesischen Koordinaten gegeben durch:

$$\hat{n}_A = (0.569, -0.778, 0.267) \quad \text{und} \quad \hat{n}_B = (0.569, 0.778, 0.267), \quad (2.28)$$

woraus sich ein Schnittwinkel von  $77.84^\circ$  zwischen den Ebenen errechnet.

In Hinblick auf die durchgeführten Messungen ist es hierbei wichtig festzustellen, dass die Existenz zweier unterschiedlich orientierter Ebenen zu einer Einschränkung der möglichen Ausrichtungen des Polarisationsvektors  $\hat{e}_1$  von linear polarisierter einfallender Strahlung in Bezug auf die  $\text{CuO}_2$  Ebenen führt. So ist es z.B. nicht möglich, dass  $\hat{e}_1$  senkrecht auf *beiden* Ebenen steht (reine  $\pi$ -Polarisation). Möglich ist dagegen eine Orientierung, in der  $\hat{e}_1$  in Richtung der Schnittlinie beider Ebenen ausgerichtet ist und daher parallel zu beiden Ebenen ist. In diesem Fall der reinen  $\sigma$ -Polarisation besteht ein Freiheitsgrad, nämlich die Rotation um eine Achse, die parallel zu  $\hat{e}_1$  ist.

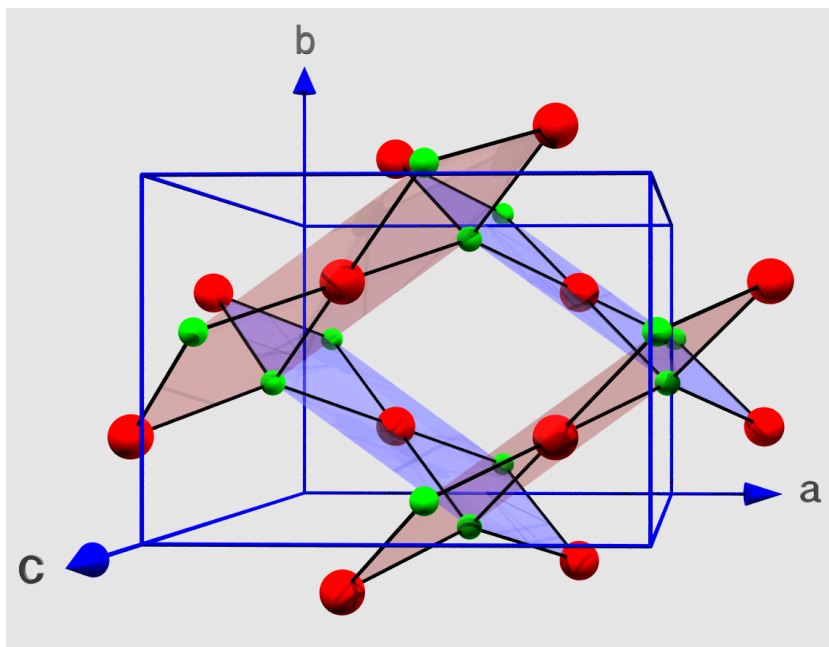


Abbildung 2.8: Die Kristallstruktur von CuO. Kupferatome sind durch große, Sauerstoffatome durch kleine Kugeln dargestellt. Die Flächen der beiden Arten von  $\text{CuO}_2$  Ketten sind schattiert dargestellt (vgl. Text).

Für die durchgeführten Experimente wurde ein CuO Einkristall bei der Firma *Kristallhandel Kelpin* (Leimen) erworben. Der Kristall besitzt die Form eines Plättchens mit einer Länge von 11 mm und einer Breite von 1.5 mm. Der Querschnitt ist U-förmig mit einer maximalen Dicke von 0.5 mm. Für alle Experimente wurde die  $11 \times 1.5 \text{ mm}^2$  große und makroskopisch glatte Fläche des Kristalls als die dem einfallenden Strahl zugewandte Probenoberfläche benutzt.

Zur Orientierung des Kristalls wurde eine Laue-Aufnahme angefertigt und mit Simulationen verglichen, die mithilfe des frei erhältlichen Programms *LaueX* durchgeführt wurden. Anhand von 17 beobachteten Reflexen in der Laue-Aufnahme konnte festgestellt werden, dass die Flächennormale der  $11 \times 1.5 \text{ mm}^2$  großen Fläche der b-Achse des Kristalls und die 11 mm lange Längsachse der dazu senkrechten a-Achse des Kristalls entspricht.



## Kapitel 3

# Fluoreszenzspektroskopie an CuO

In diesem Kapitel werden Messungen der Kupfer  $K_{\alpha_1}$ -Fluoreszenzspektren von CuO beschrieben. Die Anregungsenergie wurde dabei so gewählt, dass sie wenige eV unterhalb der Kupfer K-Kante liegt. Nach den Überlegungen aus Abschnitt 1.3 ermöglicht dies, Zwischenzustände nahe der Fermienergie resonant anzuregen.

Das Experiment wurde am Messplatz des harten Röntgenwigners (HARWI) am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) in der Zeit vom 14. August bis zum 28. August 2000 durchgeführt.

Im Folgenden wird zunächst der Messplatz und das verwendete Rowland-Spektrometer beschrieben. Weiterhin wird näher auf die Durchführung des Experiments eingegangen, um anschließend die Ergebnisse zu präsentieren. Nach einer zunächst qualitativen Untersuchung der gewonnenen Messdaten erfolgt eine detaillierte quantitative Analyse und eine Beschreibung der dabei verwendeten Methoden. Anschließend werden die gefundenen Ergebnisse interpretiert und mit der Theorie verglichen. Ein letzter Abschnitt beschäftigt sich mit der Abhängigkeit der Fluoreszenzspektren von der Polarisation und der Richtung der einfallenden Strahlung. Hier wird durch eine Analyse des Matrixelementes, welches im resonanten Streuquerschnitt den Absorptionsprozess des Photons beschreibt, ein Ausdruck für die explizite Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Streugeometrie hergeleitet. Anschließend werden entsprechende Messungen präsentiert und mithilfe der Theorie gedeutet.

### 3.1 Das Rowland-Spektrometer am HARWI Messplatz

Alle in diesem Kapitel dargestellten Messungen wurden am HARWI Messplatz des DORIS III Speicherrings am HASYLAB durchgeführt. Während der Messzeiten wurde DORIS III im sogenannten 5-bunch-mode bei einer Energie von 4.45 GeV betrieben. Nach den in der Regel alle acht Stunden durchgeführten Injektionen

betrug der maximale gespeicherte Positronenstrom etwa 150 mA bei einer Lebensdauer von 10 Stunden.

Der 20-polige Hybrid-Typ Wiggler, der als Quelle für die Synchrotronstrahlung dient, besitzt bei dem benutzten Wigglergap von 30 mm eine kritische Energie von 16.1 keV. Nachdem der im Wiggler erzeugte, polychromatische Synchrotronstrahl mehrere wassergekühlte Graphit- und Berylliumfenster passiert, wird er durch einen Si (511) Doppelkristall Monochromator monochromatisiert. Dieser besteht aus einem gekühlten planaren ersten und einem sagittal fokussierenden zweiten Kristall, welcher zum ersten vertikal versetzt ist. Durch die Krümmung des zweiten Kristalls wird erreicht, dass der am Monochromator 10 cm breite Strahl auf eine Fläche von etwa  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  am Ort der Probe fokussiert wird.

Für die Energieanalyse der von der Probe in eine bestimmte Richtung gestreuten Strahlung stand ein hochauflösendes Rowland-Spektrometer zur Verfügung, welches in Abbildung 3.1 dargestellt ist.

Noch vor der Probe befindet sich ein System aus horizontalen und vertikalen

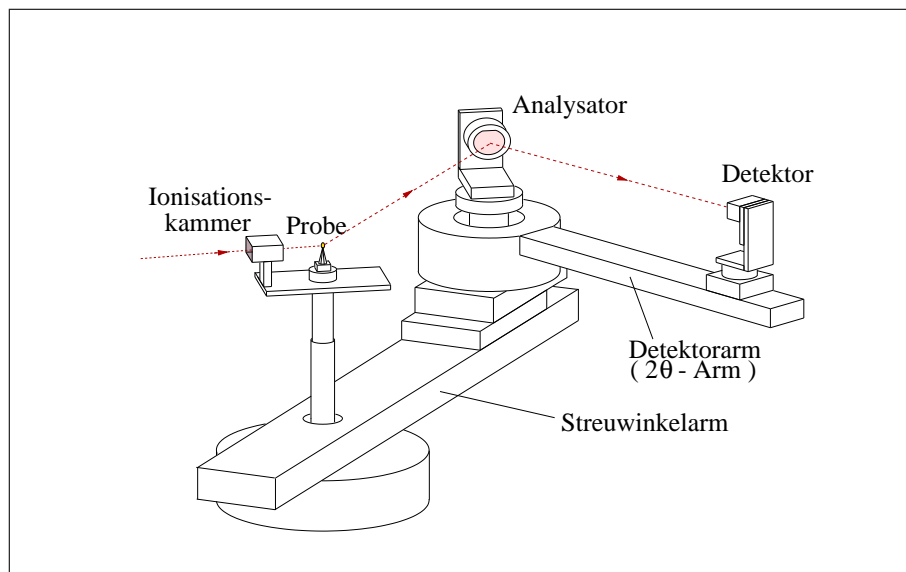


Abbildung 3.1: Darstellung des Rowland-Spektrometers [Wohlert 2000]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Abbildung des Blendensystems und der evakuierbaren Streukammer, die die Probe einschließt, verzichtet.

Blenden sowie eine Ionisationskammer, die als Referenz für die Intensität der einfallenden Strahlung dient. Die Öffnung der Blenden wird dabei so eingestellt, dass der gesamte Strahl, der die Ionisationskammer durchläuft, auch auf die Probe trifft. Dies gewährleistet, dass kleine Änderungen der Strahlage nicht dazu führen können, dass ein Teil des Strahls die Probe verfehlt, was zu einer Verringerung der

Streuintensität, nicht aber des Normierungssignals der Ionisationskammer führen würde.

Eine ausführliche Diskussion der Eigenschaften des Spektrometers findet sich bei Wohlert [Wohlert 2000], daher soll an dieser Stelle nur auf die wichtigsten Grundlagen eingegangen werden.

Grundprinzip der kristalldispersiven Energieanalyse ist die Ausnutzung der sogenannten Rowland-Geometrie. Dabei befinden sich sowohl der Emissionspunkt der gestreuten Strahlung als auch der sphärisch gekrümmte Analysatorkristall und der Detektor auf dem sogenannten Rowland-Kreis. Dessen Durchmesser ist gleich dem Krümmungsradius des Analysators. In dieser Geometrie trifft jeder Strahl die gekrümmten Netzebenen des Analysatorkristalls unter demselben Winkel. Die Strahlen, deren Energie die Bragg-Bedingung erfüllt, werden am Analysator Bragg-reflektiert und wieder auf dem Rowland-Kreis fokussiert. In diesem Fokus wird der Detektor positioniert. Wie in Abbildung 3.2 dargestellt, lässt sich somit jedem Emissionspunkt auf dem Rowlandkreis eine Energie zuordnen, was die Grundlage für eine Energieanalyse liefert.

Wie aus Abbildung 3.2 ebenfalls hervorgeht, kommt es aufgrund der unterschiedlichen Krümmungsradien von Analysatorkristall und Rowlandkreis zu einer leichten Ablage des Analysators. Zur Vermeidung der sich daraus ergebenden Auflösungsverschlechterung ist es prinzipiell möglich, die Oberfläche des Analysator so anzuschleifen, dass die Oberfläche denselben Krümmungsradius wie der Rowlandkreis besitzt (Johanson-Geometrie). In der Praxis verzichtet man jedoch auf dieses technisch sehr aufwendige Verfahren und es findet sich fast ausschließlich die in Abbildung 3.2 dargestellte Geometrie (Johann-Geometrie).

Da es bei einem aus einer definierten Richtung einfallenden Synchrotronstrahl nicht möglich ist, zur Aufnahme eines Energiespektrums den Ort des Emissionspunktes auf dem Rowlandkreis beliebig zu variieren, wird die Probenposition und damit der Emissionspunkt festgehalten und stattdessen Analysator und Detektor bewegt. Um die Rowland-Geometrie einzuhalten, ist es dazu für jede einzustellende Energie notwendig, den Analysator-Braggwinkel ( $\theta$ ), den Winkel zwischen Streuwinkelarm und Detektorarm ( $2\theta$ ), den Abstand zwischen Probe und Analysator sowie den Abstand zwischen Analysator und Detektor zu ändern. Schließlich ist es noch sinnvoll, dass die gesamte Anordnung um eine durch die Probe festgelegte Achse drehbar ist, um Energiespektren bei verschiedenen Streuwinkeln zwischen einfallendem und gestreutem Strahl messen zu können. Alle diese Freiheitsgrade sind in dem in Abbildung 3.1 dargestellten Spektrometer realisiert.

Eine Besonderheit des HARWI Messplatzes ergibt sich durch die trotz Fokussierung noch immer große horizontale Dimension des einfallenden Strahls. Anstatt eines einzelnen Punktes wird hierdurch immer ein endlicher Bereich auf der Probe beleuchtet. Da jeder Punkt in diesem Bereich das gesamte Streuspektrum emit-

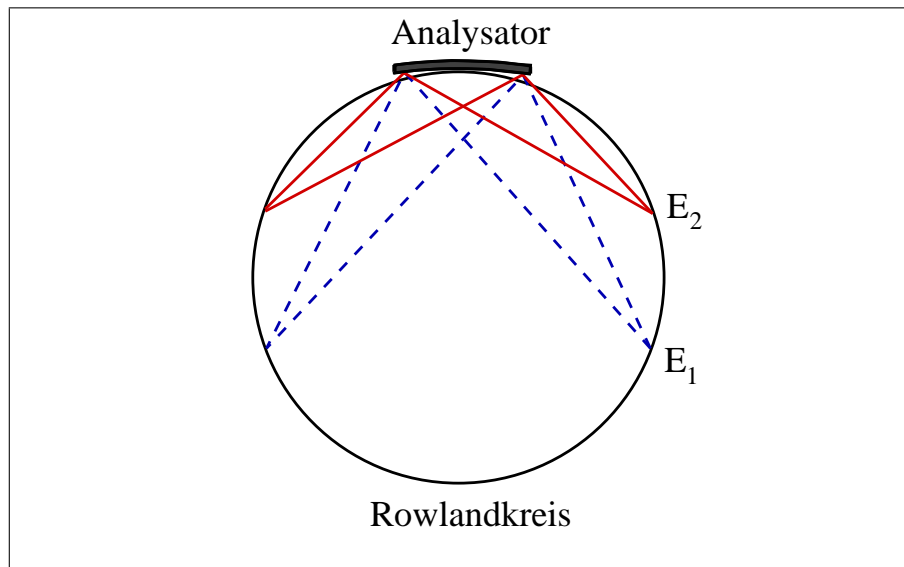


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Rowland-Geometrie. Alle von einem Punkt des Rowland-Kreises emittierten Strahlen treffen den Analysatorkristall unter dem gleichen Winkel. Strahlen, deren Energie die Bragg-Bedingung erfüllt, werden wieder auf dem Rowland-Kreis fokussiert. Jedem Punkt auf dem Rowlandkreis lässt sich so eine bestimmte Energie zuordnen. Aufgrund der unterschiedlichen Krümmungsradien von Analysatorkristall und Rowlandkreis kommt es am Rand des Analysators zu einer leichten Ablage.

tiert, erhält man durch Projektion des Leuchtflecks auf den Rowlandkreis einen Energiebereich von mehreren eV Breite, die sogenannte Ausleuchtung, in der alle Punkte die Bragg-Bedingung am Analysator erfüllen und daher wieder auf einem endlichen Bogen des Rowlandkreises abgebildet werden. Hier erlaubt die Verwendung eines positionsempfindlichen Detektors (PSD) den gesamten Bereich orts aufgelöst zu detektieren und damit energetisch zu analysieren, ohne dass es zu einer drastischen Verschlechterung der Auflösung kommt. Dies wäre der Fall, wenn ein Detektor ohne Ortsauflösung die Intensität über den gesamten Ausleuchtungsbereich schlicht aufintegrieren würde.

Damit sich die unbekannte und in der Regel ungleichmäßige Ausleuchtung der Probe nicht auf die Form des gemessenen Spektrums auswirkt, ist es jedoch nach wie vor nötig, wie im oben beschriebenen Fall eines punktförmigen Leuchtflecks, das Energiespektrum in kleinen Intervallen abzuscannen. Ist die Intervallbreite klein gegen die energetische Breite der Ausleuchtung, so geht in das gemessene Spektrum nicht die Form der Ausleuchtungskurve sondern nur ihr Integral ein, welches als konstant angesehen werden kann (*Integralmethode*, vgl. [Wohlert 2000]).

## 3.2 Messung der Kupfer $K_{\alpha_1}$ -Fluoreszenz von CuO

Ziel der in diesem Abschnitt beschriebenen Messungen ist es, Informationen über unbesetzte Zustände nahe der Fermienergie zu gewinnen. Wie aus den Überlegungen in Abschnitt 1.3 hervorgeht, werden solche Zustände resonant angeregt, wenn die Energie der einfallenden Photonen  $\hbar\omega_1$  gleich der Differenz der Energien  $E_n$  eines solchen Zustands und der Energie  $E_i$  eines Core-Elektrons ist. Eine  $K_{\alpha_1}$ -Emission entsteht, wenn ein so entstandenes 1s-Core-Loch durch ein  $2p_{3/2}$  Elektron aufgefüllt wird. Weiterhin wurde gezeigt, dass für den Fall, dass  $\hbar\omega_1$  wenige eV unterhalb dieser Resonanzenergie  $E_K = (E_n - E_i)$  liegt, das Maximum der Fluoreszenzlinie im Emissionsspektrum nicht bei  $\hbar\omega_2^{\max} = E_\alpha = (E_{2p} - E_{1s})$  auftritt, sondern zu niedrigeren Energien hin verschoben ist. Die Verschiebung ist dabei zur Differenz  $E_0 - E_K$  proportional. Sind mehrere Zwischenzustände mit unterschiedlichen Energien  $E_n$  möglich, so ergeben sich für diese auch unterschiedliche Verschiebungen. Im Emissionsspektrum tauchen in dem Fall mehrere Maxima auf, denen sich verschiedene Zwischenzustände zuordnen lassen.

### 3.2.1 Eichung von Monochromator und Spektrometer

Um zunächst den Monochromator zu eichen, wurde das Signal eines Germanium-Halbleiterdetektors benutzt und die Intensität der  $K_\alpha$ -Strahlung einer Kupfer Streuprobe in Abhängigkeit von der Monochromatorenergie gemessen. Bei Erreichen der Kupfer K-Kante nimmt die Intensität der so gemessenen Fluoreszenzstrahlung deutlich zu. Trägt man die Intensität gegen die Anregungsenergie auf, so zeigt sich eine Kantenstruktur, die mit der Absorptionskante vergleichbar ist. Es ist jedoch zu beachten, dass diese sogenannte Fluoreszenzkante durch Selbstabsorptionseffekte beeinflusst wird. Ein Anstieg der Absorption bedeutet nämlich nicht nur eine Zunahme des Wirkungsquerschnitts für die Fluoreszenz, sondern auch eine Abnahme des effektiv streuenden Volumens. Daher ist der Wendepunkt der Fluoreszenzkante nicht mit der Bindungsenergie des Kupfer 1s Elektrons identisch, wie dies bei der Absorptionskante der Fall ist. Bei Kenntnis des Massenschwächungskoeffizienten  $\mu$  ist es aber möglich, aus diesem die Fluoreszenzintensität zu berechnen. Nimmt man näherungsweise an, dass der Wirkungsquerschnitt  $\sigma(E)$  proportional zu  $\mu(E)$  ist, so erhält man für die Fluoreszenzintensität [Enkisch 1998]:

$$I_{\text{fluo}}(E_i) \propto \frac{\mu(E_i)}{\cos \alpha_i} \frac{1}{\frac{\mu(E_i)}{\cos \alpha_i} + \frac{\mu(E_o)}{\cos \alpha_o}} \quad (3.1)$$

Hierbei sind  $\alpha_i$  und  $\alpha_o$  die Winkel des einfallenden- und des ausfallenden Strahls zur Oberflächennormalen der Streuprobe.  $E_i$  und  $E_o$  sind die Energien der einfallenden und der ausfallenden Strahlung, wobei für  $E_o$  die Energie der  $K_{\alpha_1}$ -Fluoreszenz  $E_\alpha = 8047.8$  eV eingesetzt werden kann [Zschornack 1989]. Die auf

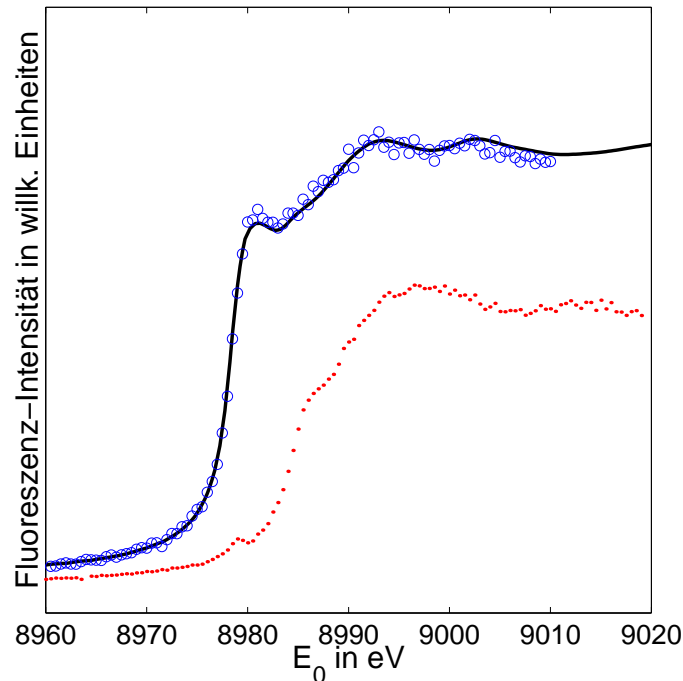


Abbildung 3.3: Die gemessene Fluoreszenzkante von reinem Kupfer ( $\circ$ ) nach Eichung des Monochromators, die aus dem Massenschwächungskoeffizienten  $\mu$  berechnete Fluoreszenzkante von reinem Kupfer (—) und die gemessene Fluoreszenzkante von Kupfer in CuO ( $\cdots$ ).

diese Weise berechnete Fluoreszenzkante lässt sich mit der gemessenen vergleichen und erlaubt somit eine Eichung der Energieachse.

Direkt im Anschluss wurde mit dem geeichten Monochromator eine Fluoreszenzkante von Kupfer in CuO aufgenommen, welche bei späteren Experimenten als Referenz diente. Der Wendepunkt dieser Kante befindet sich bei 8984 eV. Abbildung 3.3 zeigt die gemessenen Fluoreszenzkanten von elementarem Kupfer und die von Kupfer in CuO, sowie die nach (3.1) aus  $\mu$  berechnete Fluoreszenzkante. Der Massenschwächungskoeffizient wurde einer XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) Datenbank entnommen [Lytle 1995].

Zur Eichung des Spektrometers wurde die Kupfer  $K_{\alpha_1}$ -Linie von CuO benutzt. Bei einer Anregungsenergie weit oberhalb der K-Kante zeigt die Fluoreszenz keine Raman-Shift, das Maximum befindet sich also genau bei dem Literaturwert von 8047.8 eV.

### 3.2.2 Durchführung der Messungen und erste Ergebnisse

Nach der Eichung von Monochromator und Spektrometer wurden  $K_{\alpha_1}$ -Emissionsspektren bei Primärenergien  $E_0$  von 8976 eV bis 8986 eV in Schritten von 0.5 eV aufgenommen. Die Fluoreszenzspektren wurden dabei im Bereich zwischen 8035 eV und 8055 eV gemessen, wozu ein Si(444) Analysator benutzt wurde. Abbildung 3.4 zeigt eine Übersicht über alle gemessenen Spektren. Eine Vergrößerung für Anregungsenergien bis 8983.5 eV ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Man

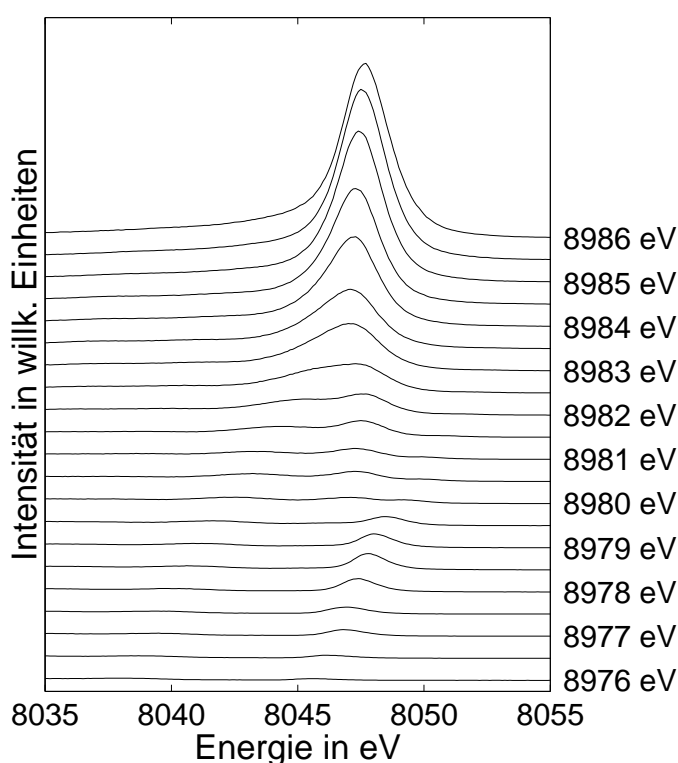


Abbildung 3.4: Die Kupfer  $K_{\alpha_1}$ -Fluoreszenzspektren von CuO. Zur besseren Übersicht sind die Spektren für verschiedene Anregungsenergien vertikal gegeneinander verschoben. Der jeweilige Wert der Anregungsenergie  $E_0$  ist rechts abzulesen.

erkennt, dass bei höheren Primärenergien die Intensität der Fluoreszenzlinie stark zunimmt, jedoch Position und Form der Linie keine Änderungen mehr zeigen. Dagegen lässt sich das Emissionsspektrum bei Anregungsenergien unterhalb von 8983 eV eindeutig in drei Komponenten zerlegen. Diese, bei  $E_0 = 8980$  eV besonders gut zu erkennenden Strukturen, sollen im Folgenden mit **A**, **B** und **C**

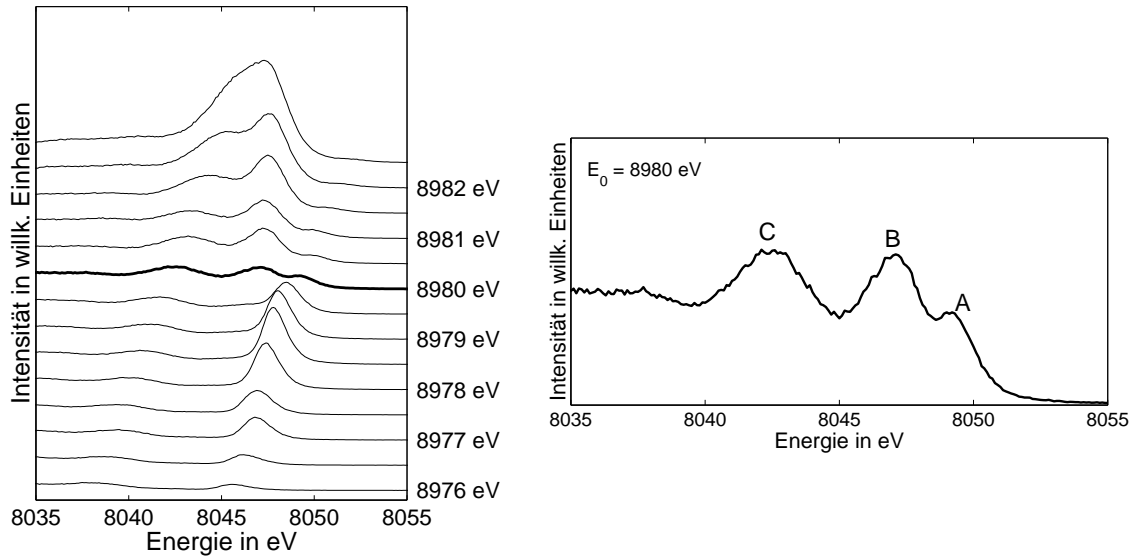


Abbildung 3.5: links: Die Kupfer  $K_{\alpha_1}$ -Fluoreszenzspektren von CuO wie in Abb. 3.4, aber vergrößert für  $E_0 < 8983$  eV. rechts: Vergrößerung des Spektrums für  $E_0 = 8980$  eV. Die drei Komponenten **A**, **B** und **C** sind deutlich zu erkennen.

bezeichnet werden und hinsichtlich ihres Resonanz- und Dispersionsverhaltens als Funktion von  $E_0$  untersucht werden. Man stellt zunächst rein qualitativ fest:

- Die Struktur **A** ist bereits bei Anregungsenergien  $E_0$  von 8976 eV erkennbar und erreicht etwa bei 8978.5 eV maximale Intensität. Die Position des Maximums zeigt eine lineare Abhängigkeit von  $E_0$ . Nach Erreichen der maximalen Intensität setzt sich diese lineare Dispersion fort. Dieses Verhalten entspricht in der Diskussion in Abschnitt 1.3 dem Fall 1, also einer Anregung in ein energetisch scharfes Niveau.
- Die Struktur **C** ist ebenfalls schon bei niedrigen Anregungsenergien vorhanden und gewinnt bei Annäherung von  $E_0$  an den Wendepunkt der Fluoreszenzkante von CuO bei  $E_0 = 8984$  eV stark an Intensität. **C** liefert hier den Hauptteil der integralen Intensität der Kupfer  $K_{\alpha_1}$ -Emission.
- **B** ist nur in einem begrenzten Bereich von  $E_0$  als separate Struktur erkennbar und gewinnt hier deutlich an Intensität. Im Vergleich zur Struktur **C** ist **B** jedoch deutlich schwächer und bei höheren Energien nicht mehr von dieser zu trennen.



### 3.2.3 Stabilität des Monochromators

Vor einer detaillierten, quantitativen Analyse dieses Verhaltens der drei Komponenten ist noch die Stabilität des Monochromators zu untersuchen. Diese ist besonders bei der Messung der hier dargestellten Fluoreszenzspektren kritisch, da die Zeit für die Aufnahme eines Spektrums (etwa zwei Stunden) deutlich geringer ist als die Zeit zwischen zwei Injektionen und so nicht über einen kompletten Injektionszyklus gemittelt wird. Als Problem erweist sich hier die variable thermische Belastung des ersten Monochromatorkristalls. Da der im Ring gespeicherte Strom mit der Zeit abnimmt, kann es aufgrund der abnehmenden Wärmelast auf dem ersten Monochromatorkristall zu einer leichten Verstimmung des Braggwinkels kommen. Bei unverändertem Braggwinkel des zweiten Monochromatorkristalls führt dies zu einem Intensitätsabfall im monochromatischen Röntgenstrahl. Um dies zu vermeiden, wurde der zweite Kristall vor der Messung jedes einzelnen Spektrums durch eine Piezosteuerung nachgeregelt, wodurch die Intensität zwar maximiert wurde, es jedoch auch zu einer leichten Verschiebung der Energie  $E_0$  des auf die Probe treffenden Strahls kam.

Im Fall der hier beschriebenen Messungen von Fluoreszenzspektren bei Primärenergien unterhalb der K-Kante führt aber schon eine kleine Änderung von  $E_0$  aufgrund der Raman-Shift zu deutlich messbaren Verschiebungen der Spektren. Um dies zu untersuchen, wurden bei einer festen Monochromatorenergie von 8978.5 eV mehrere Spektren bei verschiedenen Speicherringströmen aufgenommen. Die genaue Position des Maximums von **A** eines jeden Spektrums wurde bestimmt und gegen das Signal der Ionisationskammer in diesem Maximum aufgetragen<sup>1</sup>. Das Ionisationskammersignal dient hier als Referenz für die Intensität der auf den ersten Monochromatorkristall auftreffenden weißen Synchrotronstrahlung und damit als Maß für die Wärmelast auf diesem Kristall. Es ergibt sich die in Abbildung 3.6 dargestellte Abhängigkeit.

Trotz der relativ starken statistischen Schwankungen wird die annähernd lineare Beziehung zwischen der Position des Maximums der Struktur **A** und dem Signal der Ionisationskammer deutlich. Unter Verwendung der eingezeichneten Ausgleichsgeraden kann daher die Abweichung der tatsächlichen Primärenergie von der nominellen Monochromatorenergie berechnet werden und so die Drift von  $E_0$  bei abnehmender Intensität des Synchrotronstrahls korrigiert werden.

## 3.3 Auswertung der Messdaten

Ziel der hier beschriebenen quantitativen Analyse der Messdaten ist es, die genaue Primärenergieabhängigkeit von Position und Intensität der drei beobachte-

<sup>1</sup>Die in Abschnitt 3.4 dargestellten Spektren wurden hier ebenfalls benutzt.

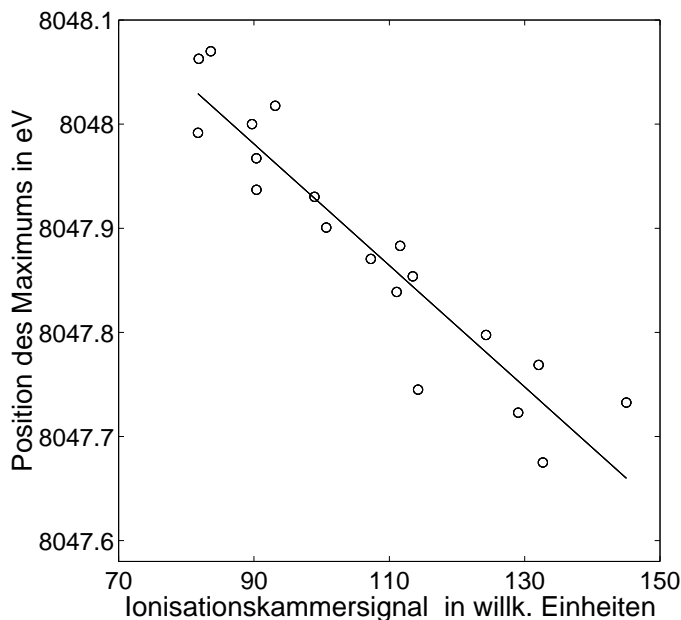


Abbildung 3.6: Die Position des Maximums der Struktur **A** als Funktion des Ionisationskammersignals und damit der einfallenden Intensität. Wie durch die eingezeichnete Ausgleichsgerade angedeutet, führt die mit der Zeit abnehmende Wärmelast auf dem ersten Monochromatorkristall zu einer annähernd linearen Drift der Monochromatorenergie.

ten Strukturen über einen möglichst großen Bereich von  $E_0$  zu untersuchen. Da sich die drei Komponenten des Fluoreszenzspektrums teilweise überlagern, ist es dazu notwendig, eine geeignete analytische Funktion durch einen multidimensionalen Fit mehrerer Parameter an jedes einzelne Spektrum anzupassen. Dabei ist die Wahl einer optimalen Fitfunktion von besonderer Bedeutung. In Frage kommt eine Linearkombination von Lorentz- und Gaußfunktionen mit verschiedenen Amplituden, Halbwertsbreiten und Zentren.

### 3.3.1 Wahl der Fitfunktionen

Um zu erreichen, dass die gewählte Fitfunktion das gemessene Spektrum optimal wiedergibt, ist es notwendig, die bisherigen qualitativen Beobachtungen und das Wissen über die Form der Emissionsspektren aus Abschnitt 1.3 einzubringen. Wie schon erwähnt entspricht das Verhalten von **A** einer Emission aus einem resonant angeregten, energetisch scharfen Zwischenzustand, was zu einem lorentzförmigen

Spektrum führen sollte. Berücksichtigt man ferner die endliche Auflösung des Spektrometers, so erwartet man für die Form von **A** die Faltung einer Lorentzfunktion mit der gaußförmigen experimentellen Auflösungsfunktion.

Leider gibt es für diese sogenannte Voigtfunktion keine exakte analytische Darstellung. Eine solche ist für die Fit-Prozedur aber notwendig, da das Berechnen einer Faltung für jeden Funktionsaufruf extrem viel Rechenzeit beanspruchen würde. Zur Lösung dieses Problems benutzt man daher eine sogenannte Pseudo-Voigtfunktion, welche die Summe einer Gauß- und einer Lorentzfunktion mit identischen Zentren ist. Das Amplitudenverhältnis beider Funktionen wird dabei so gewählt, dass ihre Superposition der exakten Voigtfunktion möglichst nahe kommt. Details hierzu finden sich im Anhang A.

Auch bei **B** und **C** ist die gaußförmige experimentelle Auflösungsfunktion zu berücksichtigen. Zunächst vergleicht man das qualitative Verhalten von **C** mit den Überlegungen aus Abschnitt 1.3. Hier fällt insbesondere das Ausbleiben einer Resonanz mit einem Intensitätsmaximum als Funktion von  $E_0$  wie bei **A** auf und weiterhin das Auftreten einer linearen Raman-Shift bis hin zu einer bestimmten Grenzenergie, ab der sich dann keine weitere Verschiebung zeigt. Man kommt zu dem Schluss, dass es sich hier um eine Kontinuumsanregung handeln muss, wie sie im Fall 2 in Abschnitt 1.3 beschrieben wird.

Es ist daher zu erwarten, dass die niederenergetische Seite einen lorentzartigen Verlauf aufweist, bestimmt durch die Halbwertsbreite  $\Gamma_{1s}$  des 1s-Loch Zustands. Die hochenergetische Seite ist dagegen gaußförmig, dominiert durch die apparative Auflösungsfunktion, deren Breite von etwa 1.5 eV deutlich größer ist als die Lorentzbreite  $\Gamma_{2p}$  des 2p-Loch Endzustands von etwa 0.6 eV.

Der Bereich, in dem die Anpassung der Fitfunktion an die experimentellen Spektren durchgeführt wurde, ist so gewählt, dass er nur wenige eV der lorentzförmigen niederenergetischen Seite von **C**, sowie das Maximum und die hochenergetische gaußförmige Seite einschließt. Aus diesem Grund kann für **C** in guter Näherung eine Gaußfunktion angesetzt werden.

Für **B** wurde ebenfalls eine Gaußfunktion angesetzt. Da **B** bei fast allen Spektren stark von **A** und **C** überlagert wird und eine deutlich geringere Intensität aufweist, ist hier die Wahl der Fitfunktion weniger kritisch. Es zeigt sich jedoch, dass eine im Vergleich zur Gaußfunktion langsamer abfallende Voigt- oder Lorentzfunktion den raschen Abfall auf der hochenergetischen Seite von **B** insbesondere bei den Spektren mit  $E_0 \geq 8980.5$  eV nicht reproduzieren kann.

Für die Fitfunktion wird also eine Linearkombination von je einer Gaußfunktion für **B** und **C** und einer Pseudo-Voigtfunktion für **A** angesetzt. Bei allen drei Einzelfunktionen wurden die jeweilige Zentrumsposition, die Amplitude und die Halbwertsbreite als freie Fitparameter benutzt. Zusammen mit einem unbekanntem, aber als konstant angenommenen Untergrund erhält man damit zehn freie Parameter.

### 3.3.2 Ergebnisse und Stabilität der Fitprozedur

Mit der so gewählten Fitfunktion wurde für jedes Fluoreszenzspektrum ein multi-dimensionaler Fit der zehn Parameter durchgeführt. Als Ergebnis sind die Amplituden und Zentrumspositionen der Strukturen **A**, **B** und **C** in den Abbildungen 3.7, 3.8 und 3.9 gegen die Anregungsenergie  $E_0$  aufgetragen. Letztere wurde zuvor nach dem in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Verfahren auf den durch die Wärmelast verursachten Drifteffekt des Monochromators korrigiert.

Neben den Werten, die als Ergebnis aus den Fits hervorgehen, ist für die Intensitäten eine angepasste Pseudo-Voigtfunktion und für die Positionen eine Ausgleichsgerade eingezeichnet, die den jeweiligen Verlauf der Parameter als Funktion von  $E_0$  gut wiedergeben.

Die ebenfalls in die Abbildungen eingezeichneten Balken sind nicht als Fehlerbalken zu verstehen, sondern geben Aufschluss über die Stabilität der einzelnen Fits. Der Fehler, der im Sinne einer gaußschen Fehlerfortpflanzung aus der statistischen Unsicherheit der gemessenen Spektren folgt, ist gegenüber dem systematischen Fehler, der sich aus dem Ansatz einer Linearkombination von Gauß- und Lorentzfunktionen als Fitfunktion ergibt, vernachlässigbar.

Es zeigt sich, dass gerade bei solchen Spektren, bei denen eine Struktur eine andere fast überdeckt, das Fitergebnis unstabil wird, d.h. dass die Wahl der Parameter, welche die überdeckte Struktur beschreiben, kaum Einfluss auf das Ergebnis hat. Um eine Aussage über die Unsicherheit der einzelnen Parameter treffen zu können, wurde daher folgendermaßen vorgegangen:

Zunächst wurden in einem Fit alle zehn Parameter frei gegeben. Dann wurde einer der Parameter  $p_n$  festgehalten und zwar auf einem Wert  $p_n^0 + \Delta p_n$ . Hierbei ist  $p_n^0$  der optimale Wert für  $p_n$ , also der Wert, bei dem das Abweichungsquadrat

$$\chi^2 = \sum_i (I(E_i) - I_{\text{Fit}}(E_i))^2 \quad (3.2)$$

minimal wird.  $I(E_i)$  und  $I_{\text{Fit}}(E_i)$  bezeichnen dabei die Intensität des Spektrums bzw. den Wert der Fitfunktion bei der Energie  $E_i$ . Bei einem erneuten Fit mit der so eingeführten Zwangsbedingung  $p_n \stackrel{!}{=} p_n^0 + \Delta p_n$  wurden nur die übrigen neun Parameter frei gelassen. Es wurde so zugelassen, dass die Auswirkungen des nicht optimalen Wertes von  $p_n$  durch Variation der restlichen Parameter teilweise kompensiert werden. Die in die Abbildung eingezeichneten Balken geben für den jeweiligen Parameter den Bereich an, in dem dieser Parameter schwanken kann, ohne dass  $\chi^2$  um mehr als zehn Prozent von seinem Minimum abweicht.

Man erkennt, dass die meisten Fits von **A** und **C** eine hohe Stabilität aufweisen, dass also schon eine sehr geringe Abweichung eines Parameters von dem optimalen Wert zu einer großen Änderung des Abweichungsquadrats führt. Dagegen ist die Unsicherheit der Parameter der Struktur **B** bedeutend größer. Das Ergebnis

für die Amplitude von **B** bei  $E_0 = 8982.5$  eV ist bereits als unstabil anzusehen. Aufgrund der teilweisen Überlagerung von **B** und **C** kann eine Abweichung der Amplitude von **B** vom Idealwert durch Anpassung der Parameter von **C** leicht kompensiert werden. Es wurde daher auf einen Fit von Spektren bei noch höheren Primärenergien verzichtet.

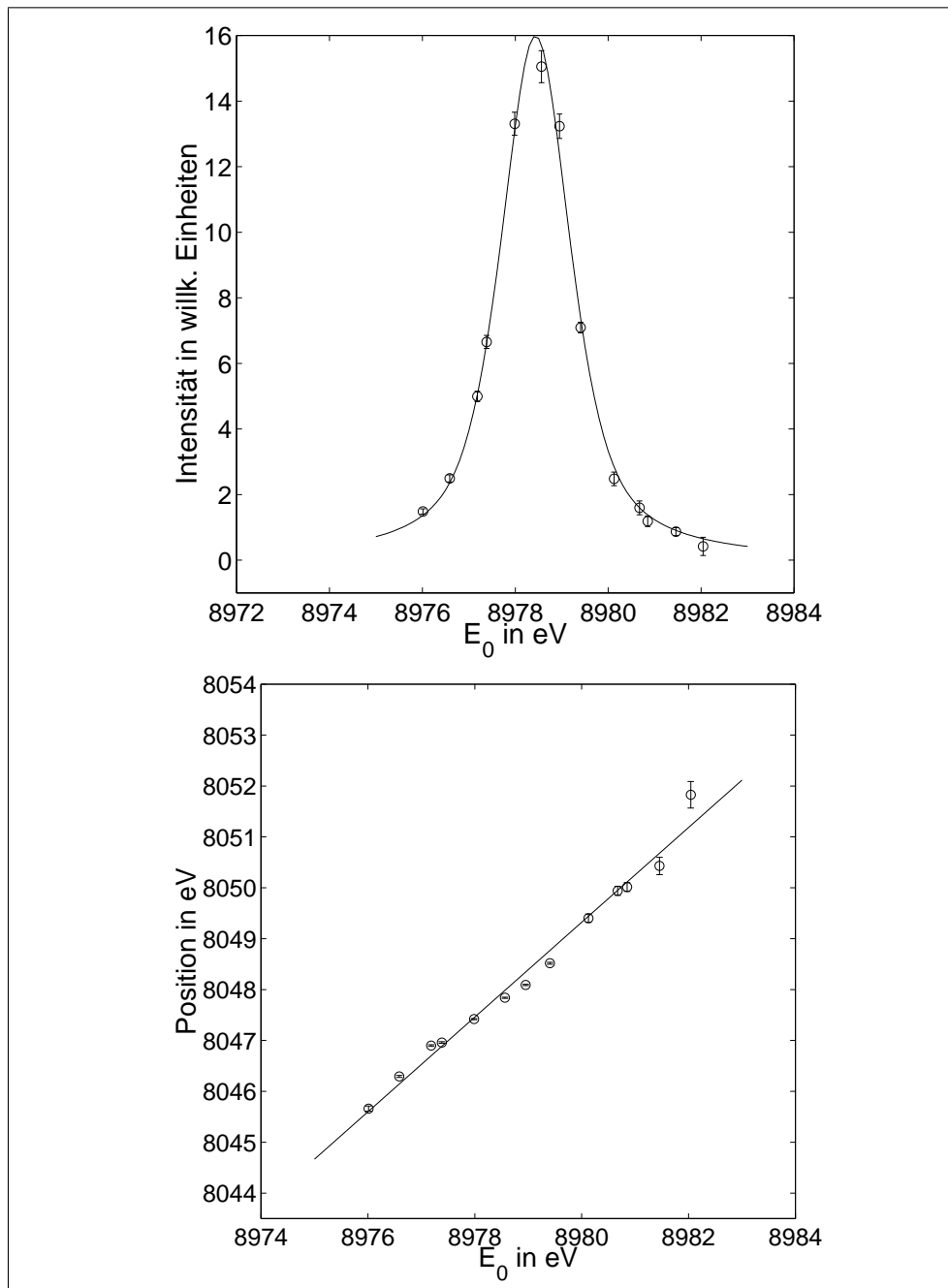


Abbildung 3.7: Amplitude (oben) und Position (unten) der Struktur **A**. Die Punkte entsprechen den Ergebnissen der Fits der einzelnen Spektren. Um den gesamten Intensitätsverlauf als Funktion von  $E_0$  zu verdeutlichen, wurde eine Pseudo-Voigtfunktion angepasst, die als durchgezogene Linie in der oberen Abbildung dargestellt ist. Die in die untere Abbildung eingezeichnete Ausgleichsgerade verdeutlicht die lineare Raman-Shift.

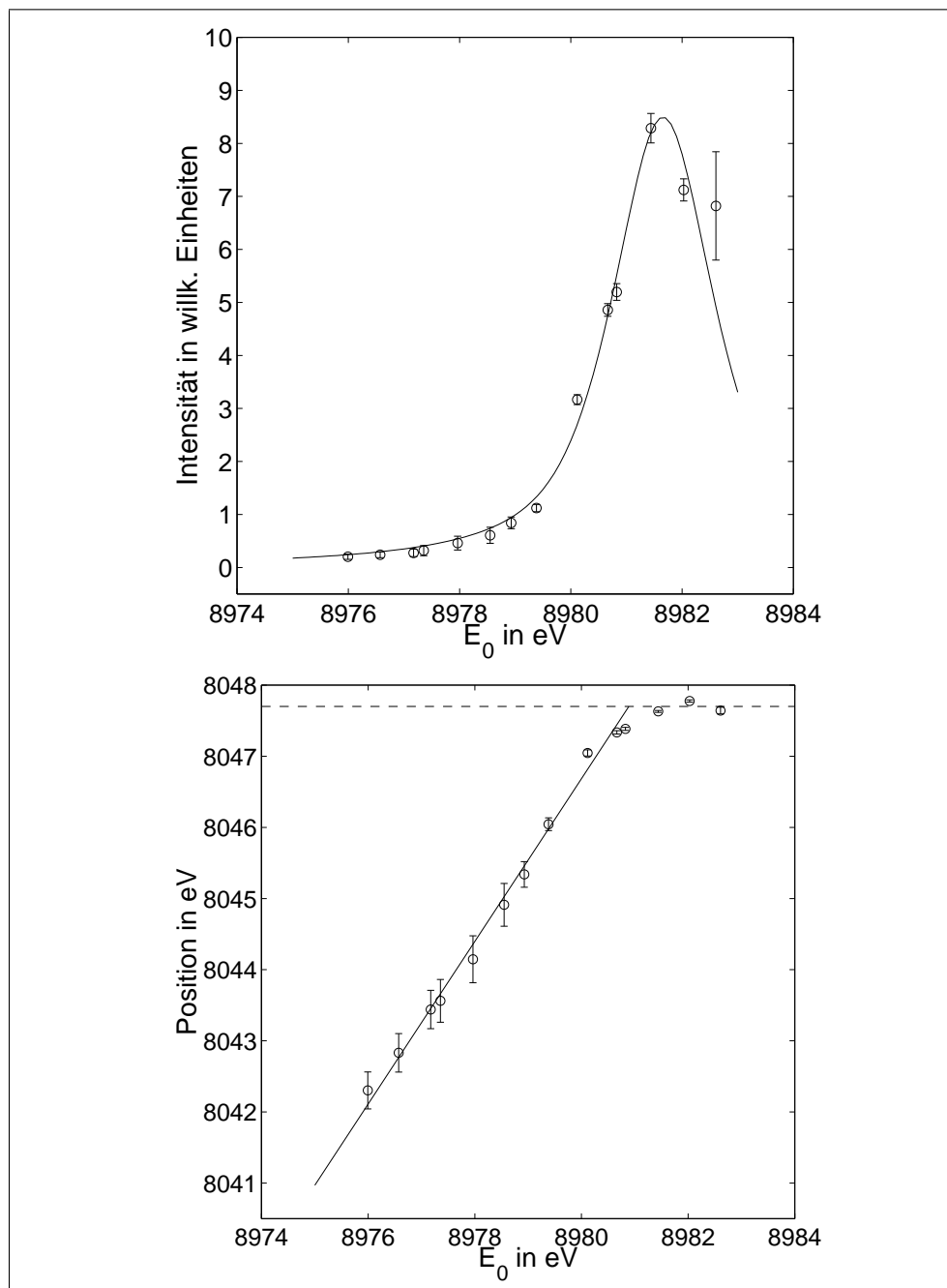


Abbildung 3.8: Amplitude (oben) und Position (unten) der Struktur **B**. Die Punkte entsprechen den Ergebnissen der Fits der einzelnen Spektren. Die durchgezogene Linie oben ist eine an die ansteigende Flanke bis einschließlich  $E_0 = 8981.5$  eV angepasste Pseudo-Voigtfunktion. Die unten eingezeichnete Ausgleichsgerade beschreibt die lineare Raman-Shift bis  $E_0 = 8980$  eV. Die gestrichelte Linie zeigt die Position der Kupfer  $K_{\alpha_1}$ -Fluoreszenzlinie bei Anregungsenergien weit oberhalb der K-Kante.

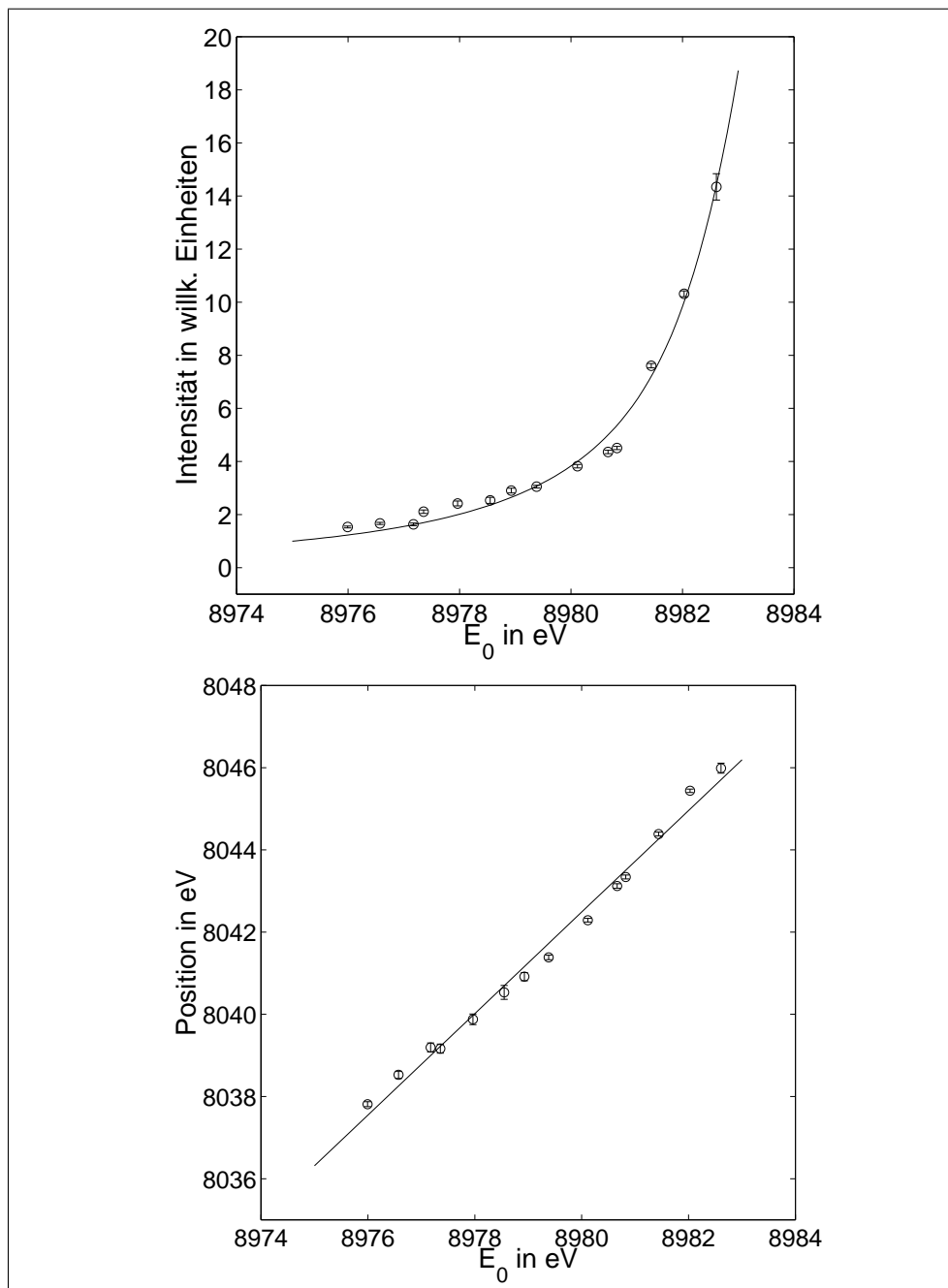


Abbildung 3.9: Amplitude (oben) und Position (unten) der Struktur C. Die Punkte entsprechen den Ergebnissen der Fits der einzelnen Spektren. Wie in Abbildung 3.7 und 3.8 wird der Intensitätsverlauf durch eine angepasste Pseudo-Voigtfunktion (oben) und die Dispersion durch eine Ausgleichsgerade (unten) gut wiedergegeben.



### 3.3.3 Deutung der Ergebnisse

Die Struktur **A** zeigt ein Resonanzverhalten, wobei das Maximum der Intensität bei einer Anregungsenergie von  $E_0 = 8978.5$  eV erreicht wird. Bei dieser Energie befindet sich das Maximum im Emissionsspektrum bei  $E = 8047.8$  eV, also genau beim Literaturwert der Kupfer  $K_{\alpha_1}$ -Fluoreszenz, der im Folgenden mit  $E_\alpha$  bezeichnet werden soll. Weiterhin zeigt **A** über den gesamten Bereich eine lineare Dispersion.

Die Resonanz von **A** bei einer Anregungsenergie, die immerhin 5.5 eV vor dem Wendepunkt der Fluoreszenzkante liegt, führt zu einer deutlich sichtbaren Struktur im Fluoreszenzkanten-Spektrum, die bei elementarem Kupfer nicht vorhanden ist (vgl. Abbildung 3.3). Dieser Vorkantenpeak wird in der Literatur einem dipolverbotenen Übergang  $1s \rightarrow 3d$  zugeschrieben, also einem Quadrupolübergang in das bei CuO teilweise unbesetzte 3d-Band [Bair 1980]. Da die 3d-Zustände stark lokalisiert sind, die Bänder also nur schwach dispergieren, zeigt die zugehörige unbesetzte 3d-Zustandsdichte nur eine geringe energetische Breite und wird gut durch den Grenzfall 1 aus Abschnitt 1.3 beschrieben. Eine genauere Charakterisierung der Symmetrie des unbesetzten 3d-Zustands, der zur Struktur **A** im Emissionsspektrum führt, erfolgt in Abschnitt 3.4 nach der Untersuchung der Polarisationsabhängigkeit.

Die Struktur **C** hat im Fluoreszenzspektrum einen Abstand von etwa 7 eV von **A** und zeigt eine lineare Raman-Shift. Der Intensitätsverlauf wird gut durch eine Voigtfunktion beschrieben, wobei allerdings das Maximum der Intensität in dem betrachteten Primärenergiebereich noch nicht erreicht ist. Bei höheren Anregungsenergien zeigen die Fluoreszenzspektren nur noch eine einzelne Struktur bei einer Energie von  $E_\alpha$ . Man kann daher davon ausgehen, dass sich die lineare Shift von **C** nach Erreichen dieser Position nicht weiter fortsetzt. Dies ist das Verhalten, welches man nach Abschnitt 1.3 von einer Anregung in das Kontinuum erwartet. **C** lässt sich damit eindeutig einer dipolerlaubten Anregung in p-artige unbesetzte Kontinuumszustände des Kupfers zuordnen. Eine genauere Charakterisierung dieser Anregung erfolgt ebenfalls in Abschnitt 3.4 sowie im Zusammenhang mit der folgenden Diskussion von **B**.

Die Struktur **B** taucht in den Emissionsspektren bei etwa 3 eV niedrigeren Energien auf als **A** und zeigt zunächst ebenfalls eine lineare Raman-Shift. Dabei wächst die Intensität stetig an. Der Intensitätsverlauf wird in dem ansteigenden Bereich durch eine Voigtfunktion gut wiedergegeben. Ab einer Energie  $E_0$  von etwa 8981 eV endet die lineare Verschiebung des Zentrums von **B** mit  $E_0$ , stattdessen bleibt die Position von **B** im Fluoreszenzspektrum konstant bei der Energie  $E_\alpha$ . Die Intensität erreicht hier ihr Maximum, sinkt jedoch bei  $E_0 = 8982$  eV und  $E_0 = 8982.5$  eV wieder ab. Es ist hier allerdings zu beachten, dass die Stabilität des Fits insbesondere bei  $E_0 = 8982.5$  eV schon sehr schlecht ist, da sich die Strukturen **B** und **C**

aufgrund ihres geringen energetischen Abstands nicht mehr gut trennen lassen. Auch die Näherung der Linienformen von **B** und **C** durch Gaußfunktionen kann zu einer Verfälschung der Fitergebnisse führen, wenn beide Strukturen im Emissionsspektrum nahe beieinander liegen. Aus diesen Gründen lässt sich nur schwer eine Aussage über den tatsächlichen Intensitätsverlauf der Struktur **B** bei Anregungsenergien  $E_0 > 8982$  eV treffen. Weder ein resonantes Verhalten wie bei **A**, noch eine Sättigung des Intensitätsanstiegs, wie man es für Kontinuumsanregungen erwarten würde, ist mit Sicherheit auszuschließen. Dagegen deutet die konstante Position von **B** bei höheren Anregungsenergien darauf hin, dass es sich hier eher um Kontinuumsanregungen als um Anregungen in ein energetisch scharfes Niveau handelt.

Um die Existenz der beiden Strukturen **B** und **C** zu erklären, vergleicht man zunächst die hochaufgelösten Fluoreszenzspektren mit der gemessenen Fluoreszenzkante aus Abbildung 3.3. Dabei ist zu bedenken, dass die Kante mithilfe eines Germanium-Halbleiterdetektors aufgenommen wurden, dessen energetische Auflösung nur einige 100 eV beträgt. Die Kantenform wird also nicht durch die Intensität des Spektrums bei  $E_\alpha$  bestimmt, sondern durch das Integral über das gesamte Spektrum. Der Beitrag von **C** zur integralen Intensität dominiert hier ab einer Anregungsenergie  $E_0$  von etwa 8982 eV, während **A** zu einer deutlichen und **B** zu einer kaum erkennbaren Vorkantenstruktur führt. Eine ähnliche Form erwartet man auch von dem aus Absorptionsmessungen gewonnenen Massenschwächungskoeffizienten, der sich von der Fluoreszenzkante, wie schon in Abschnitt 3.2.1 erwähnt, im Wesentlichen nur um den Einfluss der Selbstabsorption unterscheidet. Die hier dargestellten Ergebnisse lassen sich also mit diesen, in der Literatur häufiger zu findenden, sogenannten XANES Spektren (X-ray Absorption Near-Edge Structure) und den zugehörigen Modellrechnungen vergleichen. Man findet dabei weitgehende Übereinstimmung darin (z.B. [Tranquada 1991] oder [Bair 1980]), dass anders als bei elementarem Kupfer oder  $\text{Cu}^{2+}$  Ionen nicht Anregungen der Art  $1s3d^9 \rightarrow \underline{1s}3d^94p$  das Schwellverhalten der Kante hervorrufen, sondern dass bei CuO und allgemein bei Kupraten neben der Anregung eines Elektrons von 1s nach 4p auch noch ein Ladungstransfer stattfindet. Genau an der Kante erhält man also Anregungen der Art  $1s3d^9 \rightarrow \underline{1s}3d^{10}\underline{L}4p$ , wobei (in einem rein ionischen Bild) ein Elektron des Liganden, im vorliegenden Fall also des Sauerstoff, zum Kupferatom wechselt. Dies bewirkt eine zusätzliche Abschirmung des 1s-Lochs, was die Gesamtenergie dieser Elektronenkonfiguration gegenüber  $\underline{1s}3d^94p$  absenkt. **C** ist also eindeutig einer solchen Anregung  $1s3d^9 \rightarrow \underline{1s}3d^{10}\underline{L}4p$  mit anschließender  $K_\alpha$ -Emission  $\underline{1s}2p \rightarrow 1s\underline{2p}$  zuzuschreiben.

Eine ebenso eindeutige Zuordnung von **B** ist nicht möglich. Aus den hier dargestellten Ergebnissen lässt sich lediglich schließen, dass eine geringe, aber nicht zu vernachlässigende unbesetzte p-artige Zustandsdichte bereits wenige eV oberhalb des unbesetzten 3d-Bandes einsetzt. In den meisten Modellrechnungen fehlt aller-

dings ein Hinweis auf solche Zustände, die energetisch zwischen den Quadrupolanregungen und den oben beschriebenen Kontinuumsanregungen liegen müssten. Allerdings wird in vielen dieser Rechnungen entweder das im Zwischenzustand vorhandene 1s-Loch vernachlässigt (z.B. [Grioni 1989]) oder sie beziehen sich auf Systeme mit einer höheren Symmetrie (z.B. [Tranquada 1991] oder [Bair 1980]). Dagegen zeigen RS-MS Rechnungen (Real-Space Multiple-Scattering), die innerhalb des berechneten Clusters die tatsächliche Struktur von CuO verwenden, einen deutlichen Vorpeak vor der eigentlichen Kante [Šipr 1992]. Wie man in Abbildung 3.10 erkennt, stimmt die Position dieses Vorpeaks gut mit der Anregungsenergie überein, bei der die Struktur **B** im Fluoreszenzspektrum ihr Intensitätsmaximum erreicht. Da in dieses Modell keine Quadrupolübergänge eingehen [Bocharov 2001], enthält die berechnete Kante keinen Hinweis auf eine dritte Struktur.

Im Experiment ist die Struktur **A** im Gegensatz zu **B** deutlich erkennbar ist. Dies

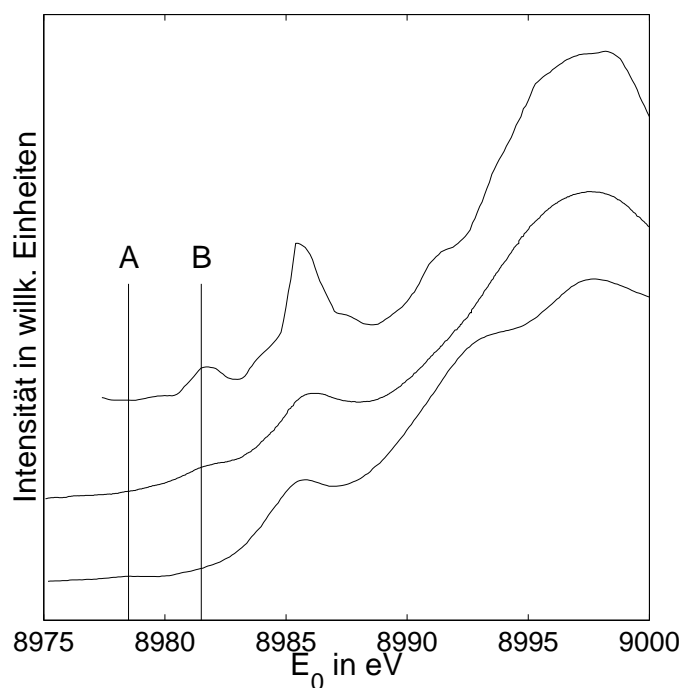


Abbildung 3.10: Vergleich zwischen gemessener und berechneter CuO Absorptionskante. Die obere Kurve ist das Ergebnis der RS-MS Rechnung von Šipr [Šipr 1992]. Für die mittlere Kurve wurde dieses Ergebnis mit einer Lorentzfunktion gefaltet, um damit die Lebensdauer verbreiterung des Core-Loch Zustands und des angeregten Elektrons zu berücksichtigen. Die untere Kurve ist eine gemessene Absorptionskante von CuO. Die senkrechten Linien markieren die Energien, bei denen die Struktur **A** bzw. **B** im Fluoreszenzspektrum maximale Intensität erreichen.

ist vermutlich der Grund dafür, dass bei Šipr der in den Rechnungen auftauchende Vorkantenpeak der experimentellen Struktur **A** zugeordnet wurde. Die auftretende Diskrepanz der Energien von 3 eV wurde dabei durch die in der Rechnung benutzte Näherung eines nicht selbstkonsistenten Potentials erklärt.

Mit Kenntnis der hier dargestellten Resultate kann man jedoch leicht schlussfolgern, dass die in der Rechnung auftretende Vorkantenstruktur tatsächlich **B** zuzuordnen ist, während **A** durch die Vernachlässigung von Quadrupolübergängen in den Rechnungen nicht auftreten kann.

### 3.4 Die Polarisationsabhängigkeit der Fluoreszenzspektren

In diesem Abschnitt wird die Abhängigkeit der Fluoreszenzspektren von der Streugeometrie untersucht. Weil die benutzte Synchrotronstrahlung linear in der Speicherebene polarisiert ist, bedeutet eine Änderung des Einfallswinkels der Strahlung auf die Streuprobe auch eine Änderung des Polarisationsvektors  $\hat{\epsilon}_1$  in Bezug auf das Koordinatensystem der Probe. Das explizite Auftreten von  $\hat{\epsilon}_1$  im Streuquerschnitt (1.26) verdeutlicht, dass damit auch eine Modulation der Streuintensität verbunden sein kann. Zunächst betrachtet man daher die Polarisationsabhängigkeit des Matrixelementes, in dem  $\hat{\epsilon}_1$  auftritt.

#### 3.4.1 Polarisationsabhängigkeit des Dipol- und Quadrupol-Matrixelementes

Ausgangspunkt für die Herleitung der Polarisationsabhängigkeit ist das Matrixelement  $M_{i,n}$ , welches die Absorption des einfallenden Photons im resonanten Streuprozess beschreibt. Betrachtet man näherungsweise nur die Streuung an einem einzelnen Elektron, welches aufgrund der Wechselwirkung mit dem Photon vom Zustand  $|i\rangle$  in den Zustand  $|n\rangle$  übergeht, so erhält man nach Gleichung 1.26:

$$I(\hat{\epsilon}_1, \vec{k}_1) \propto |M_{i,n}|^2 = \left| \langle n | \hat{\epsilon}_1 \cdot \vec{p} e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} | i \rangle \right|^2. \quad (3.3)$$

Als nächstes entwickelt man die Exponentialfunktion, wobei nur die Terme nullter Ordnung (Dipol-Näherung) und erster Ordnung (Quadrupol-Näherung) berücksichtigt werden, also

$$e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} \approx 1 + i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}. \quad (3.4)$$

Für das Matrixelement erhält man damit, getrennt nach Dipol- und Quadrupolanteil:

$$M_{i,n} \approx M_{i,n}^D + M_{i,n}^Q = \langle n | \hat{\epsilon}_1 \cdot \vec{p} | i \rangle + i \langle n | \hat{\epsilon}_1 \cdot \vec{p} \vec{k}_1 \cdot \vec{r} | i \rangle \quad (3.5)$$

Weiter ist es hilfreich, den auftretenden Impulsoperator  $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$  in einen Ortsoperator  $\vec{r}$  zu überführen [Brouder 1990]. Für den Dipolanteil nutzt man dazu den Kommutator

$$\vec{p} = \frac{m}{i\hbar} [\vec{r}, H_0] \quad (3.6)$$

und erhält

$$M_{i,n}^D = \frac{m}{i\hbar} \langle n | \hat{\epsilon}_1 (\vec{r} H_0 - H_0 \vec{r}) | i \rangle = \frac{m}{i\hbar} (E_i - E_n) \langle n | \hat{\epsilon}_1 \cdot \vec{r} | i \rangle. \quad (3.7)$$

Nach einer analogen Ersetzung im Quadrupol-Matrixelement unter Ausnutzung von [Brouder 1990]

$$\hat{\epsilon}_1 \cdot \vec{p} \vec{k}_1 \cdot \vec{r} = i \frac{m}{2\hbar} [\hat{\epsilon}_1 \cdot \vec{r} \vec{k}_1 \cdot \vec{r}, H_0] + \frac{1}{2} (\hat{\epsilon}_1 \times \vec{k}_1) \cdot \vec{L} \quad (3.8)$$

erhält man als Ergebnis für die Intensität der Fluoreszenzstrahlung

$$I(\hat{\epsilon}_1, \vec{k}_1) \propto |M_{i,n}|^2 \approx |M_{i,n}^D + M_{i,n}^Q|^2 \propto |\langle n | \hat{\epsilon}_1 \cdot \vec{r} | i \rangle|^2 + \frac{1}{4} |\langle n | \hat{\epsilon}_1 \cdot \vec{r} \vec{k}_1 \cdot \vec{r} | i \rangle|^2. \quad (3.9)$$

Aufgrund der Orthogonalität von  $|n\rangle$  und  $|i\rangle$  liefert der zweite Summand in (3.8) keinen Beitrag, da hier kein Ortsoperator auftritt. Der Mischterm aus  $M_{i,n}^D$  und  $M_{i,n}^Q$  entfällt ebenfalls, da  $M_{i,n}^D$  rein imaginär und  $M_{i,n}^Q$  rein reell ist.

Im Folgenden sind nun die auftretenden Skalarprodukte auszumultiplizieren und die Matrixelemente zu berechnen. Zu diesem Zweck wählt man als Basis für die Zustände  $|i\rangle$  und  $|n\rangle$  die reellen Darstellungen  $\mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi)$  (mit  $|m| \leq l$ ) der sphärischen Harmonischen. Sie sind definiert als [Varshalovich 1988]:

$$\mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) = \begin{cases} \frac{1}{2} [Y_{l,m}(\theta, \varphi) + Y_{l,m}^*(\theta, \varphi)] & \text{für } m \geq 0 \\ \frac{1}{2i} [Y_{l,m}(\theta, \varphi) - Y_{l,m}^*(\theta, \varphi)] & \text{für } m < 0 \end{cases}, \quad (3.10)$$

wobei  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  die sphärischen Harmonischen sind. Man erhält:

$$|n\rangle = \sum_{l,m} P_{l,m} R_l(r) \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi). \quad (3.11)$$

$P_{l,m}$  sind die Entwicklungskoeffizienten und  $R_l(r)$  ist der winkelunabhängige Radialteil der Wellenfunktion, der im Folgenden nicht weiter betrachtet werden soll. Da der Anfangszustand  $|i\rangle$  bei der in dieser Arbeit untersuchten  $K_{\alpha_1}$ -Fluoreszenz

die 1s-Wellenfunktion eines Core-Elektron ist, sind hier aufgrund der Dipol- und Quadrupolauswahlregeln nur die Funktionen

$$\begin{aligned}
\mathcal{Y}_{0,0} &= s = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} & \mathcal{Y}_{2,-2} &= d_{xy} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} xy \\
\mathcal{Y}_{1,1} &= p_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} x & \mathcal{Y}_{2,-1} &= d_{xz} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} xz \\
\mathcal{Y}_{1,-1} &= p_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} y & \mathcal{Y}_{2,1} &= d_{yz} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} yz \\
\mathcal{Y}_{1,0} &= p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} z & \mathcal{Y}_{2,2} &= d_{x^2-y^2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} (x^2 - y^2) \\
& & \mathcal{Y}_{2,0} &= d_{z^2} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3z^2 - 1)
\end{aligned} \tag{3.12}$$

von Bedeutung.

Das nächste Ziel ist es, die in den Matrixelementen auftretenden Komponenten des Ortsoperators  $\vec{r}$  ebenfalls durch reelle sphärische Harmonische auszudrücken. Anschließend lassen sich die Integrationen durch Ausnutzen der Orthogonalitätsrelation

$$\int \mathcal{Y}_{l,m} \mathcal{Y}_{l',m'} d\vec{r} = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \tag{3.13}$$

leicht berechnen. Für den winkelabhängigen Teil des Dipol-Matrixelements erhält man über

$$\hat{\epsilon}_1 \cdot \hat{r} = \epsilon_x x + \epsilon_y y + \epsilon_z z = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} (\epsilon_x p_x + \epsilon_y p_y + \epsilon_z p_z) \tag{3.14}$$

und mit dem Anfangszustand

$$|i\rangle = R_{0,1}(r) \mathcal{Y}_{00}(\theta, \varphi) \tag{3.15}$$

sowie der Zerlegung (3.11) und unter Ausnutzung der Orthogonalität (3.13):

$$M_{i,n}^D \propto \epsilon_x P_{1,1} + \epsilon_y P_{1,-1} + \epsilon_z P_{1,0}. \tag{3.16}$$

Analog ergibt sich für den winkelabhängigen Teil des Quadrupol-Matrixelements<sup>2</sup> zunächst:

$$\begin{aligned}
\hat{\epsilon}_1 \cdot \hat{r} \hat{k}_1 \cdot \hat{r} &= (\epsilon_x k_y + \epsilon_y k_x) xy + (\epsilon_x k_z + \epsilon_z k_x) xz + \frac{1}{2} \epsilon_z k_z (3z^3 - 1) \\
&+ (\epsilon_y k_z + \epsilon_z k_y) yz + \frac{1}{2} (\epsilon_x k_x - \epsilon_y k_y) (x^2 - y^2), \tag{3.17}
\end{aligned}$$

<sup>2</sup>für eine ausführliche Herleitung vgl. [Enkisch 2001]

wobei die Normierungsbedingung  $x^2 + y^2 + z^2 = 1$  benutzt wurde. Man erhält schließlich:

$$M_{i,n}^Q \propto \sqrt{\frac{4\pi}{15}} \left[ (\epsilon_x k_y + \epsilon_y k_x) P_{2,-2} + (\epsilon_x k_z + \epsilon_z k_x) P_{2,-1} + \sqrt{3} (\epsilon_z k_z) P_{2,0} + (\epsilon_y k_z + \epsilon_z k_y) P_{2,1} + (\epsilon_x k_x - \epsilon_y k_y) P_{2,2} \right]. \quad (3.18)$$

Man nennt die Quadrate der polarisationsabhängigen bzw. polarisations- und  $\vec{k}_1$ -abhängigen Vorfaktoren der Entwicklungskoeffizienten in (3.16) und (3.18) die *partiellen Spektralgewichte* [Bocharov 1998]. Abhängig von der jeweiligen Streugeometrie bewirken sie eine unterschiedliche Gewichtung der Komponenten  $P_{l,m}$ , aus denen sich die Fluoreszenzintensität zusammensetzt. Die Variation der Streugeometrie erlaubt es also, Rückschlüsse über die Größe dieser Komponenten zu ziehen.

### 3.4.2 Messung der Polarisationsabhängigkeit

Zur Messung des in 3.4.1 beschriebenen Einflusses der Polarisation des einfallenden Strahls auf die Fluoreszenzintensität wurden Kupfer  $K_{\alpha_1}$ -Emissionsspektren von CuO bei einer festen Anregungsenergie von  $E_0 = 8978.5$  eV gemessen, also genau bei der Resonanzenergie der Struktur **A**, die einem Quadrupolübergang zugeschrieben wurde. Neben **A** ist in den Spektren auch die Struktur **C** deutlich zu erkennen, sodass sich auch das Verhalten dieses Dipolübergangs untersuchen lässt.

Um eine Änderung der Spektralgewichte zu erreichen, wurde der Einfallswinkel  $\gamma$  des Synchrotronstrahls in Bezug auf die Oberflächennormale der Probe variiert.  $\gamma = 0^\circ$  entspricht einem senkrechten und  $\gamma \rightarrow 90^\circ$  einem streifenden Einfall. Bei allen Messungen betrug der Streuwinkel  $\Phi = 90^\circ$ . Da der einfallende Synchrotronstrahl in der Speicherringebene linear polarisiert ist, bedeutet eine Veränderung von  $\gamma$  durch Rotation der Probe um eine Achse senkrecht zur Ringebene ebenfalls eine Variation des Polarisationsvektors  $\hat{\epsilon}_1$  und des Wellenvektors  $\vec{k}_1$  in Bezug auf das Koordinatensystem des Kristalls. Abbildung 3.11 zeigt das Fluoreszenzspektrum für sieben verschiedene Werte von  $\gamma$ .

Man erkennt deutlich die mit  $\gamma$  stetig anwachsende Intensität von **C**. Dagegen sinkt die Intensität von **A** mit zunehmendem  $\gamma$  zunächst ab, erreicht zwischen  $42^\circ$  und  $54^\circ$  ein Minimum und steigt schließlich wieder an.

### 3.4.3 Vergleich und Schlussfolgerungen

Zur Berechnung der partiellen Spektralgewichte aus 3.4.1 muss zunächst ein geeignetes Koordinatensystem gewählt werden. Die Verwendung der Kristallachsen als

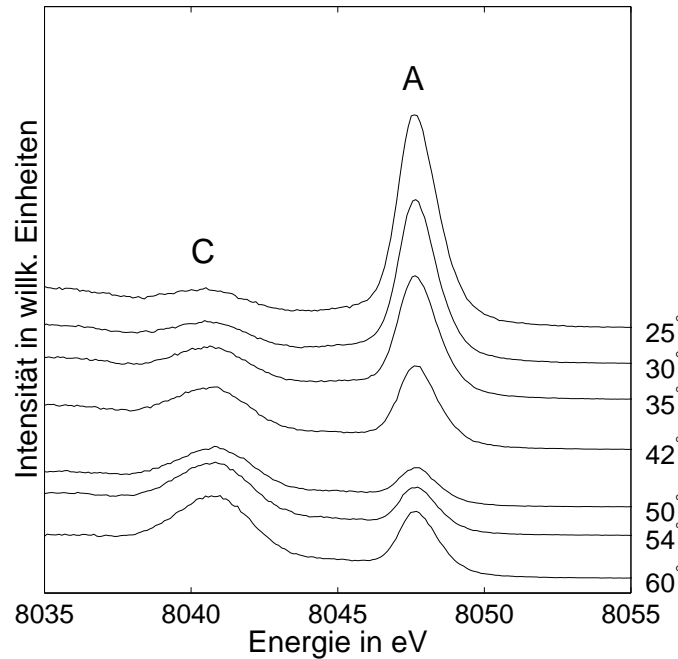


Abbildung 3.11: Das Kupfer  $K_{\alpha_1}$ -Spektrum von CuO für sieben verschiedene Einfallswinkel  $\gamma$ . Zur besseren Übersicht wurden die Spektren um einen Wert, der proportional zu  $\gamma$  ist, vertikal verschoben. Die Werte von  $\gamma$  der einzelnen Spektren sind rechts abzulesen.

Basis ist hier ungünstig, da sie aufgrund der monoklinen Struktur von CuO nicht orthogonal sind. Weiterhin ist es sinnvoll die lokale Symmetrie an den Kupferatomen zu berücksichtigen, weil sich die Orbitale entsprechend dieser Symmetrie ausrichten. Eine Anlehnung des Koordinatensystems an die Richtung der Kupfer-Sauerstoff Bindungen führt daher zu einer möglichst einfachen Zerlegung der Wellenfunktionen in (3.11). Allerdings ist auch die Wahl der Bindungsachsen selbst als Basis nicht möglich, da diese ebenfalls nicht orthogonal sind. Daher wurde als Kompromiss ein Koordinatensystem gewählt, bei dem die z-Achse, wie in Abbildung 3.12 dargestellt, senkrecht auf der lokalen  $\text{CuO}_2$  Flächen steht und die x-Achse auf der Verbindungslinie zwischen zwei Kupferatomen derselben Kette liegt. Die x-Achse halbiert dabei den O-Cu-O Bindungswinkel von  $86.4^\circ$  [Åsbrink 1991]. Die y-Achse wurde orthogonal zur x- und z-Achse gewählt.

Bei dieser Wahl des Koordinatensystems ist es wichtig zu beachten, dass die Nomenklatur der Orbitale nicht mehr mit der aus Abschnitt 2.4.4 übereinstimmt. In dem dort vorliegenden quadratisch-planaren Cluster liegen x- und y-Achse ent-



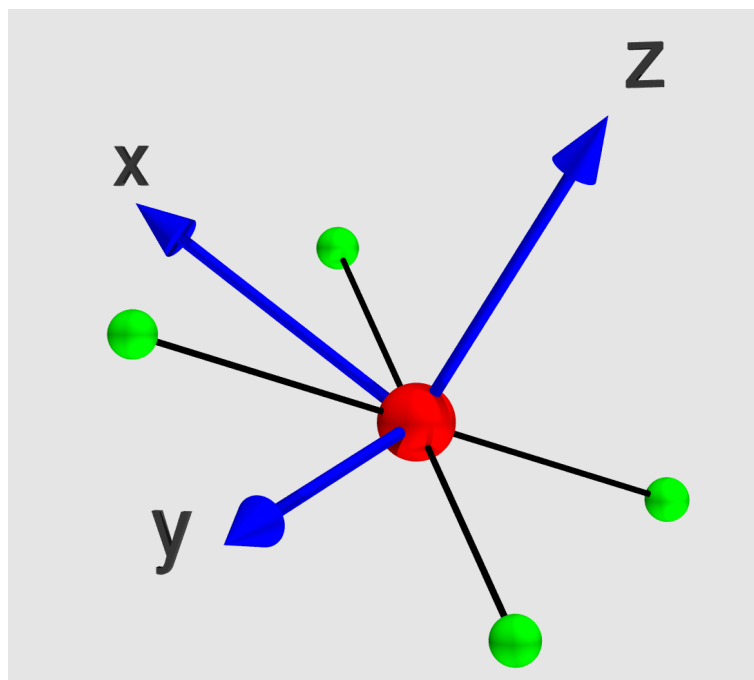


Abbildung 3.12: Darstellung des gewählten Koordinatensystems. Die kleineren Kugeln entsprechen den Sauerstoffatomen, die zentrale größere Kugel stellt ein Kupferatom dar.

lang der Kupfer-Sauerstoff Bindungen. Als niedrigster unbesetzter Zustand ergab sich das  $d_{x^2-y^2}$  Orbital, welches in jenem Koordinatensystem ebenfalls entlang der Bindungen orientiert ist. Da die Energie der d-Orbitale nicht von der willkürlichen Wahl des Koordinatensystems abhängt, ist zu erwarten, dass das entlang der Bindungen orientierte d-Orbital, auch in der realen CuO Struktur den niedrigsten unbesetzten Zustand bildet. In dem hier verwendeten Koordinatensystem ist dieses Orbital mit  $d_{xy}$  zu bezeichnen.

Es ist weiterhin zu beachten, dass durch die beiden vorhandenen, unterschiedlich orientierten Ketten auch zwei verschiedene lokale Koordinatensysteme existieren. Daher muss die Zerlegung der Vektoren  $\hat{\epsilon}_1$  und  $\hat{k}_1$  in ihre Komponenten für jedes der beiden Koordinatensysteme einzeln durchgeführt und die Beiträge zur Streuintensität aufsummiert werden. Die so berechneten Spektralgewichte sind in den Abbildungen 3.13 und 3.14 als Funktion des Einfallswinkels  $\gamma$  dargestellt. Zur Vereinfachung wurden sie den Orbitalen zugeordnet, auf deren Entwicklungskoeffizienten sie sich beziehen. So ist beispielsweise das Spektralgewicht von  $P_{2,2}$ , dem

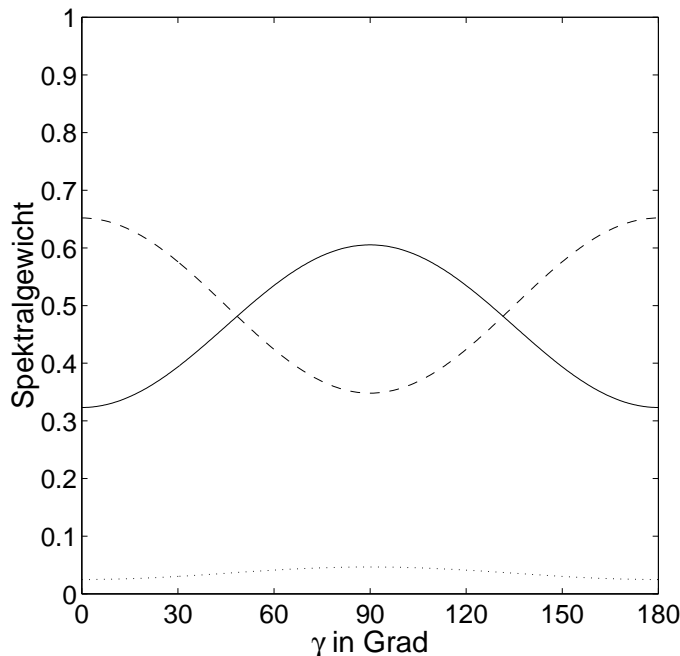


Abbildung 3.13: Die partiellen Spektralgewichte von  $p_x$  (---),  $p_y$  (····) und  $p_z$  (—).

Entwicklungskoeffizienten von  $\mathcal{Y}_{2,2}$ , mit  $d_{x^2-y^2}$  bezeichnet.

Vergleicht man das so berechnete Verhalten der partiellen Spektralgewichte mit den experimentellen Ergebnissen, so stellt man zunächst fest, dass die mit  $\gamma$  zunehmende Intensität von **C** genau dem Verhalten des spektralen Gewichts eines  $p_z$ -Orbitals entspricht. Dagegen würde ein  $p_x$ -Orbital ein entgegengesetztes Verhalten zeigen und ein  $p_y$ -Orbital in dieser Geometrie nur einen sehr kleinen, mit  $\gamma$  kaum variierenden Beitrag liefern. Damit, und mit dem Ergebnis der Überlegung aus Abschnitt 3.3.3, lässt sich **C** eindeutig einer Anregung  $1s3d^9 \rightarrow \underline{1sd}^{10}\underline{L}4p_\pi$  zuordnen. Wie in der Literatur häufig zu finden, ist hierbei das auf den  $\text{CuO}_2$  Ebenen senkrecht stehende  $p_z$ -Orbital mit  $p_\pi$  bezeichnet.

Eine Zuordnung von **A** zu einer Anregung in ein unbesetztes d-Orbital einer ganz bestimmten Symmetrie ist dagegen weit schwieriger. Wie man in Abbildung 3.14 erkennt, weisen die Spektralgewichte von  $d_{xz}$  und  $d_{xy}$  ein Maximum bei  $\gamma = 45^\circ$  auf, während die Gewichte von  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{z^2}$ , genau wie das Experiment, an derselben Stelle ein Minimum zeigen.

Andererseits sagt die in Abschnitt 2.4.4 beschriebene Cluster Rechnung einen Grundzustand vorher, in dem sich das 3d-Loch in einem  $3d_{x^2-y^2}$  Orbital befindet. In dem hier verwendeten Koordinatensystem wäre demnach eine An-

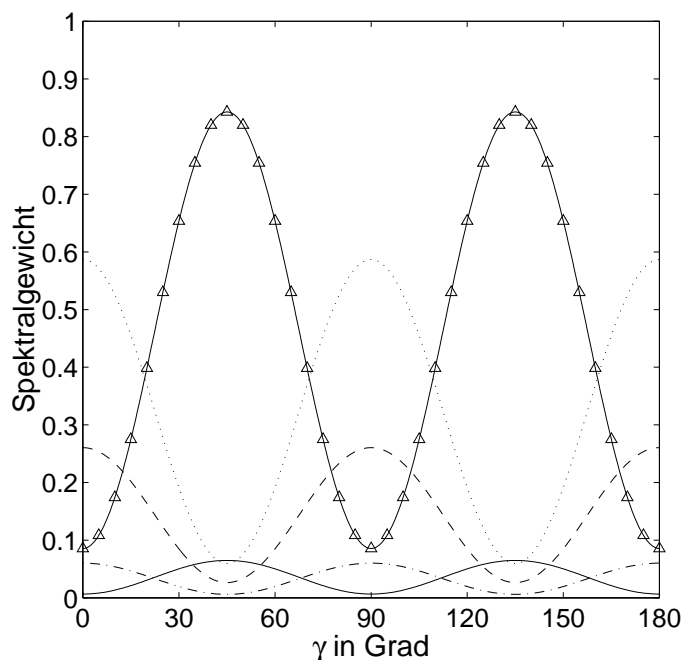


Abbildung 3.14: Die partiellen Spektralgewichte von  $d_{xy}$  (—)  $d_{xz}$  (—△—)  $d_{yz}$  (- · -)  $d_{x^2-y^2}$  (- -) und  $d_{3z^2-1}$  (···)

regung  $1s \rightarrow 3d_{xy}$  möglich, welche aber nicht die experimentell beobachtete  $\gamma$ -Abhängigkeit aufweist.

Es muss jedoch beachtet werden, dass die Cluster Rechnung von einer idealisierten quadratisch-planaren Symmetrie ausgeht. Zudem ist das spektrale Gewicht des  $d_{xy}$ -Orbitals klein im Vergleich zu den Gewichten von  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{z^2}$ , welche das entgegengesetzte Extremalverhalten zeigen. Geht man nun davon aus, dass die Verzerrung der Bindungswinkel gegenüber der quadratisch-planaren Symmetrie aus der Cluster Rechnung nur eine kleine Störung der elektronischen Struktur verursacht, lässt sich folgern, dass das Loch im Grundzustand zwar weiterhin hauptsächlich  $d_{xy}$ -Symmetrie besitzt, es jedoch Hybridisierungseffekte mit Orbitalen anderer Symmetrie gibt. Die starke Gewichtung der einzelnen Komponenten führt dann dazu, dass sich schon bei kleinen Beimischungen beispielsweise der  $d_{x^2-y^2}$  Symmetrie das Extremalverhalten umkehrt und durch den kleineren, beigemischten Anteil dominiert wird. Die experimentellen Ergebnisse deuten demnach auf nicht zu vernachlässigende Beimischungen von  $d_{z^2}$  oder  $d_{x^2-y^2}$  hin.

Eine genauere Bestimmung, welche der beiden Symmetrien tatsächlich zum Grundzustand beiträgt und in welchem Maße dies der Fall ist, kommt letztendlich der

Bestimmung der Koeffizienten  $P_{l,m}$  in (3.11) gleich. Dies ist anhand der hier vorliegenden Daten nicht möglich, ließe sich jedoch prinzipiell dadurch erreichen, dass man neben der Abhängigkeit der Intensitäten von  $\gamma$  auch die Änderung der Spektren bei Rotation um andere Achsen untersucht und mit dem entsprechenden Verhalten der einzelnen Spektralgewichte vergleicht.

Ein solches Verfahren findet sich bei Bocharov [Bocharov 2001], wobei dort allerdings nicht die Polarisationsabhängigkeit einzelner Strukturen des Fluoreszenzspektrums untersucht wurde, sondern die des XANES Spektrums, welches mit dem Integral des Fluoreszenzspektrums vergleichbar ist. Trotz der damit verbundenen Schwierigkeiten, insbesondere der Mischung der Beiträge von Dipol- und Quadrupolübergängen bei ein und derselben Anregungsenergie, stimmen die Ergebnisse mit den hier dargestellten Resultaten überein. Die Analyse der Polarisationsabhängigkeit der XANES Spektren ergibt, dass bei Zerlegung des Absorptionskoeffizienten analog zu (3.18) die Komponente mit  $d_{xy}$  Symmetrie den Hauptbeitrag liefert. Es treten aber signifikante Beimischungen besonders der  $d_{yz}$  und der  $d_{x^2-y^2}$  Symmetrie auf.

## Kapitel 4

# Elektronische Anregung durch Zwischenzustands-Wechselwirkung

In diesem Kapitel soll untersucht werden, ob die Beschreibung des resonanten Streuprozesses in 2. Ordnung Störungsrechnung hinreichend ist, wenn im Zwischenzustand sowohl ein Core-Loch als auch stark lokalisierte 3d-Elektronen vorhanden sind. Wie in Abschnitt 2.4.4 gezeigt wurde, ist im Unterschied zu Systemen mit einer abgeschlossenen 3d-Schale bei dem hier untersuchten CuO eine elektronische Anregung des 3d-Elektronensystems möglich. Es ist daher zu vermuten, dass die Störung durch das Core-Loch zu solchen Anregungen führen kann. Diese würden dann zusätzlich zu den Prozessen stattfinden, die durch die Wechselwirkung zwischen dem Elektronensystem und dem Photonfeld hervorgerufen werden.

### 4.1 Störungstheoretische Behandlung der Zwischenzustands-Wechselwirkung

Prinzipiell ist es möglich, die Wechselwirkung  $H_{1s3d}$  zwischen den 3d-Elektronen und dem Core-Loch in einem Hubbard-Modell zu beschreiben und dem Hamiltonoperator des Elektronensystems explizit hinzuzufügen. Diese Vorgehensweise findet sich z.B. bei Tsutsui [Tsutsui 1999].

Eine Alternative besteht darin,  $H_{1s3d}$  als Störterm des Hamiltonoperators des Elektronensystems  $H_e$  zu betrachten und mit

$$H_e = H_0 + H_{1s3d} \quad (4.1)$$

eine Störungsrechnung durchzuführen. Dieses Verfahren erfordert zwar zunächst keinen Modell-Ansatz für  $H_{1s3d}$ , macht jedoch im Rahmen der Störungsrechnung eine Näherung der Störungsreihe durch eine Beschränkung auf führende Terme notwendig. Dennoch soll hier dieser Weg gewählt werden, da das Ergebnis ein sehr anschauliches Verständnis der Zwischenzustands-Wechselwirkung ermöglicht und

sich zudem eine formale Analogie zur optischen resonanten Raman-Streuung an Phononen ergibt.

Für die Durchführung der Rechnung ist es sinnvoll, vom Ergebnis der 2. Ordnung Störungsrechnung für die Elektron-Photon Wechselwirkung aus Abschnitt 1.2 auszugehen. Man erhielt folgenden Beitrag der *resonanten* Streuung zur Streuintensität<sup>1</sup>

$$I^{\text{res}}(\omega_1, \omega_2) \propto \frac{\omega_2}{\omega_1} \sum_f \left| \sum_n \frac{\langle f|b_2|n\rangle \langle n|b_1|i\rangle}{(E_n - E_i - \hbar\omega_1) - i\Gamma_n} \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (4.2)$$

mit den Operatoren

$$b_1 = \hat{\epsilon}_1 \sum_j \vec{p}_j e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_j} \quad \text{und} \quad b_2 = \hat{\epsilon}_2^* \sum_j \vec{p}_j e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_j}. \quad (4.3)$$

Unter Benutzung von

$$\frac{1}{H_e - z} = \sum_n \frac{|n\rangle \langle n|}{E_n - i\Gamma_n - z} \quad (4.4)$$

lässt sich (4.2) umformulieren, und man erhält

$$I^{\text{res}}(\omega_1, \omega_2) \propto \frac{\omega_2}{\omega_1} \sum_f \left| \langle f|b_2 \frac{1}{H_e - (E_i + \hbar\omega_1)} b_1|i\rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (4.5)$$

Um die Auswirkung der Störung  $H_{\underline{1s3d}}$  zu berechnen, betrachtet man zunächst:

$$\begin{aligned} H_0 + H_{\underline{1s3d}} &= H_e \\ \Leftrightarrow (H_0 - z) + H_{\underline{1s3d}} &= (H_e - z) \\ \Leftrightarrow G_0^{-1}(z) + H_{\underline{1s3d}} &= G^{-1}(z) \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow G_0^{-1}(z) &= G^{-1}(z) - H_{\underline{1s3d}} \\ \Leftrightarrow 1 &= G_0(z)G^{-1}(z) - G_0(z)H_{\underline{1s3d}} \\ \Leftrightarrow G(z) &= G_0(z) - G_0(z)H_{\underline{1s3d}}G(z). \end{aligned} \quad (4.7)$$

Hierbei wurden in (4.6) die Definitionen

$$G_0(z) = \frac{1}{H_0 - z} \quad \text{und} \quad G(z) = \frac{1}{H_e - z} \quad (4.8)$$

<sup>1</sup>vgl. Gleichung (1.12) und (1.26)

benutzt. Gleichung (4.7) ist die sogenannte Dyson Gleichung. Sie lässt sich bei kleiner Störung  $H_{\underline{1s3d}}$  iterieren und man erhält in erster Ordnung:

$$G(z) = G_0(z) - G_0(z)H_{\underline{1s3d}}G_0(z) \quad (4.9)$$

Angewandt auf Gleichung (4.5) ergibt sich

$$\begin{aligned} I^{\text{res}}(\omega_1, \omega_2) &\propto \frac{\omega_2}{\omega_1} \sum_f \left| \langle f|b_2 \frac{1}{H_0 - (E_i + \hbar\omega_1)} b_1|i\rangle \right. \\ &+ \left. \langle f|b_2 \frac{1}{H_0 - (E_i + \hbar\omega_1)} H_{\underline{1s3d}} \frac{1}{H_0 - (E_i + \hbar\omega_1)} b_1|i\rangle \right|^2 \\ &\times \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \end{aligned} \quad (4.10)$$

und nach Einfügen eines vollständigen Satzes von Eigenfunktionen von  $H_0$  erhält man schließlich das Ergebnis

$$\begin{aligned} I^{\text{res}}(\omega_1, \omega_2) &\propto \frac{\omega_2}{\omega_1} \sum_f \left| \sum_n \langle f| \frac{\langle f|b_2|n\rangle \langle n|b_1|i\rangle}{E_n - E_i - \hbar\omega_1 - i\Gamma_n} |i\rangle \right. \\ &+ \left. \sum_{n,m} \frac{\langle f|b_2|n\rangle \langle n|H_{\underline{1s3d}}|m\rangle \langle m|b_1|i\rangle}{(E_n - E_i - \hbar\omega_1 - i\Gamma_n)(E_m - E_i - \hbar\omega_1 - i\Gamma_m)} \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \end{aligned} \quad (4.11)$$

Der erste Term in Gleichung (4.11) entspricht dem bekannten Ergebnis aus Gleichung (4.2). Der zweite Term beschreibt einen Streuprozess, bei dem zunächst ein Photon der Energie  $\hbar\omega_1$  absorbiert wird, wobei das System vom Grundzustand  $|i\rangle$  in den Zwischenzustand  $|m\rangle$  übergeht. Das in diesem Zwischenzustand vorhandene Core-Loch tritt in Wechselwirkung mit den 3d-Elektronen und bewirkt einen sogenannten *Shakeup-Prozess*, in diesem Fall eine Anregung im 3d-Elektronensystem. Das Gesamtsystem geht dabei vom Zwischenzustand  $|m\rangle$  in den Zwischenzustand  $|n\rangle$  über. Dieser zerfällt schließlich und geht unter Emission eines Photons der Energie  $\hbar\omega_2$  in den Endzustand  $|f\rangle$  über.

Auffällig ist der im zweiten Term auftretende Doppelresonanz-Nenner, der nur dann klein wird, wenn beide Bedingungen  $\hbar\omega_1 \approx E_n - E_i$  und  $\hbar\omega_1 \approx E_m - E_i$  erfüllt sind.

Für die folgende Diskussion ist es sinnvoll, nur den neuen, zweiten Term in Gleichung (4.11) zu betrachten und diesen weiter umzuformen. Man benutzt zunächst die aus der Deltafunktion und damit der Energieerhaltung des Streuprozesses folgende Bedingung:

$$E_i = E_f - \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 \quad (4.12)$$

Eine weitere Bedingung ergibt sich, wenn man näherungsweise annimmt, dass das 3d-Elektronensystem vom übrigen System entkoppelt ist. Bei der Berechnung von Gesamtenergie-Differenzen lassen sich dann die Anregungsenergien  $\Delta$  des 3d-Teilsystems von den Anregungsenergien  $E^{\text{ex}}$  des übrigen Systems trennen. So induziert beispielsweise die Absorption eines Photons der Energie  $\hbar\omega_1$  zunächst eine Anregung eines Elektrons aus dem 1s-Core-Niveau in einen unbesetzten p-artigen Zustand im Leitungsband. Da hier noch keine Wechselwirkung mit den 3d-Elektronen auftritt, ist die Differenz der Energien des Gesamtsystems

$$E_m - E_i = E_1^{\text{ex}}. \quad (4.13)$$

Die Coulomb-Wechselwirkung im Zwischenzustand, beschrieben durch das Matrixelement  $\langle n|H_{1s3d}|m\rangle$ , führt zu einer Anregung im 3d-Teilsystem. Da sich die Energie des Leitungselektron - Core-Loch Paares dabei nicht ändert, ergibt sich für die Gesamtenergie-Differenz

$$E_n - E_m = (E_i + E_1^{\text{ex}} + \Delta) - (E_i + E_1^{\text{ex}}) = \Delta. \quad (4.14)$$

Nach der Rekombination des 1s-Core-Lochs, entweder mit dem zuvor angeregten p-Elektron aus dem Leitungsband oder mit einem p-Elektron aus einem Valenz- oder Core-Niveau, verbleibt diese 3d-Anregung im System, man erhält also die Gesamtenergie-Differenz

$$E_n - E_f = E_2^{\text{ex}}. \quad (4.15)$$

Zur Veranschaulichung ist der gesamte Streuprozess in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt.

Unter Verwendung von (4.12) - (4.15) erhält man für die beiden Resonanznenner

$$E_m - E_i - \hbar\omega_1 - i\Gamma_m = E_1^{\text{ex}} - \hbar\omega_1 - i\Gamma_m \quad (4.16)$$

und

$$\begin{aligned} E_n - E_i - \hbar\omega_1 - i\Gamma_n &= E_n - (E_f - \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2) - \hbar\omega_1 - i\Gamma_n \\ &= E_2^{\text{ex}} - \hbar\omega_2 - i\Gamma_n. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Damit ergibt sich für den zweiten Term in Gleichung (4.11):

$$A^{\text{shake}} = \sum_{n,m} \frac{\langle f|b_2|n\rangle \langle n|H_{1s3d}|m\rangle \langle m|b_1|i\rangle}{(E_2^{\text{ex}} - \hbar\omega_2 - i\Gamma_n)(E_1^{\text{ex}} - \hbar\omega_1 - i\Gamma_m)} \quad (4.18)$$



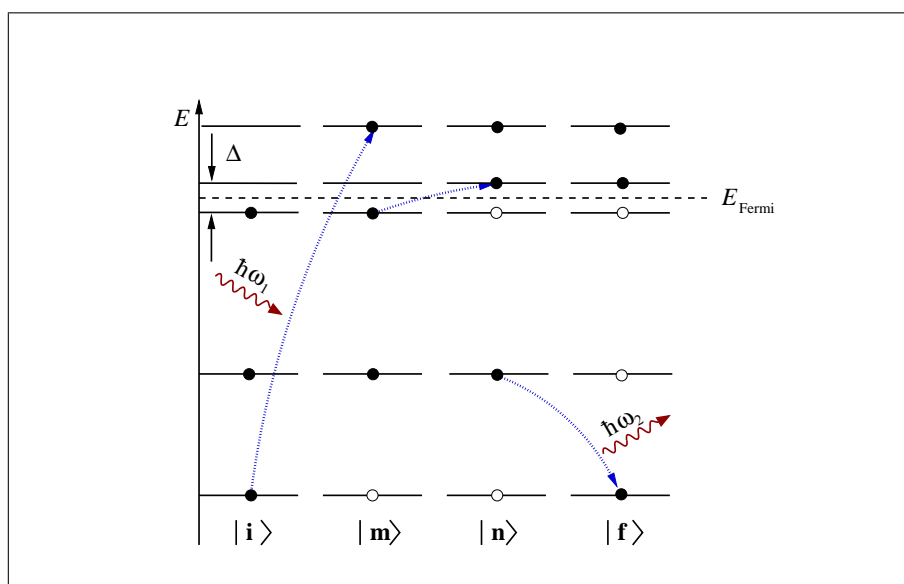


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der resonant unelastischen Streuung mit Shakeup-Prozess.

Die hierdurch gegebene Streuamplitude ist in dieser Schreibweise völlig analog zur Beschreibung der Phonon-Streuung in der optischen resonanten Raman-Streuung [Martin 1975].

Die explizite Form der Coulomb-Wechselwirkung ist für die folgenden Überlegungen nicht von Bedeutung und soll daher nicht näher spezifiziert werden. Wie bereits erwähnt wurde, besteht eine der Möglichkeiten darin, den Störoperator analog zum Vorgehen in Abschnitt 2.4.4 in einem Hubbard-Modell zu beschreiben. Eine Alternative findet sich bei Abbamonte [Abbamonte 1999].

Es ist zu beachten, dass  $A^{\text{shake}}$  nur einen zusätzlichen Beitrag zu Streuintensität liefert, dass also die bisher betrachteten resonanten Streuprozesse nach wie vor vorhanden sind und den Hauptbeitrag ausmachen. In der Schreibweise von Gleichung 4.18 ist dieser gegeben durch

$$A^{\text{fluo}} = \sum_n \frac{\langle f|b_2|n\rangle\langle n|b_1|i\rangle}{E_1^{\text{ex}} - \hbar\omega_1 - i\Gamma_n}, \quad (4.19)$$

und entspricht dem ersten Term in Gleichung (4.11).

Die Beiträge von  $A^{\text{shake}}$  werden auch als *Shakeup-Satelliten* bezeichnet, da es zu jedem Streuprozess, bei dem ein Shakeup-Prozess stattfindet, auch einen Beitrag  $A^{\text{fluo}}$  der resonanten Streuung ohne Shakeup-Prozess gibt, der die sogenannte *Hauptlinie* bildet.

Aufgrund der Energieerhaltung ist der Satellit im Emissionsspektrum um die Ener-

gie  $\Delta$  gegenüber der Hauptlinie verschoben. Der Interferenzterm zwischen  $A^{\text{shake}}$  und  $A^{\text{fluo}}$  ist daher in der Regel vernachlässigbar.

Im Folgenden soll nun der Sonderfall untersucht werden, dass dasselbe Elektron, welches aus dem Core-Niveau in das Leitungsband angeregt wurde, nach dem Shakeup-Prozess wieder mit dem Core-Loch rekombiniert. In diesem Fall ist  $E_1^{\text{ex}} = E_2^{\text{ex}} \equiv E^{\text{ex}}$ . Ohne Shakeup-Prozess würde es sich hierbei also um einen resonant elastischen Streuprozess handeln. Der Shakeup-Satellit tritt hier im Energieverlustspektrum genau bei der Energie  $\Delta$  auf.

## 4.2 Shakeup-Satelliten

Die Messung von Energieverlustspektren von CuO wurde im Februar und März 2000 an der HARWI Strahllinie des HASYLAB durchgeführt. Der experimentelle Aufbau war identisch mit dem, welcher zur Messung der Kupfer  $K_{\alpha_1}$ -Fluoreszenzspektren benutzt wurde und der in Abschnitt 3.1 beschrieben ist. Als Analysator wurde ein Si(553) Kristall benutzt, um das Emissionsspektrum zwischen 8970 eV und 8991 eV bei einer Anregungsenergie von  $E_0 = 8986$  eV aufzunehmen. Der Streuwinkel wurde zunächst auf  $\Phi = 80^\circ$  und der Einfallswinkel des Strahls auf die Probe auf  $\gamma = 54^\circ$  eingestellt. Abbildung 4.2 zeigt das gemessene Emissionsspektrum.

Man erkennt zunächst die elastische Linie bei 8986 eV, also bei 0 eV Energieverlust. Ihre Halbwertsbreite von etwa 1 eV entspricht der experimentellen Auflösung. Die breite Struktur mit Schwerpunkt bei 8974 eV ist die Valenzfluoreszenzlinie, welche durch Rekombinationsprozesse des Core-Lochs mit einem Valenzelektron hervorgerufen wird. Bei Anregungsenergien oberhalb der Absorptionskante ist die Position dieser Linie im Emissionsspektrum fest, d.h. im Energieverlustspektrum verschiebt sie sich linear mit  $E_0$ .

Der Shakeup-Satellit hat seinen Schwerpunkt etwa bei 8981 eV, also bei 5 eV Energieverlust. Wie bereits festgestellt wurde, entspricht dies genau der Anregungsenergie  $\Delta$  im System der 3d-Elektronen. Ein Vergleich mit der Cluster Rechnung aus Abschnitt 2.4.4 ergibt, dass es sich bei dieser Anregung um einen Übergang aus dem bindenden Grundzustand in einen oder mehrere der antibindenden Zustände handeln muss. Allerdings ist eine genauere Zuordnung der Symmetrie des angeregten Zustands nicht möglich.

Im Folgenden soll nun das Verhalten des Shakeup-Satelliten bei Variation der Streugeometrie und der Anregungsenergie untersucht werden.

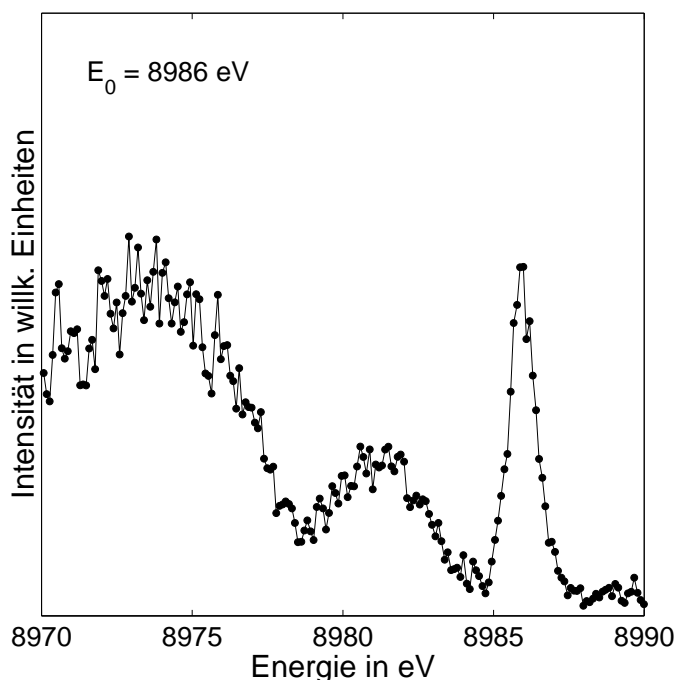


Abbildung 4.2: Emissionsspektrum von CuO bei einer Anregungsenergie von  $E_0 = 8986 \text{ eV}$  und  $80^\circ$  Streuwinkel. Man erkennt die elastische Linie (8986 eV), den Shakeup-Satelliten (8981 eV) und die Valenzfluoreszenz (8974 eV).

### 4.2.1 Streuwinkelabhängigkeit

Zunächst wurde die Abhängigkeit des Energieverlustspektrums vom Streuwinkel  $\Phi$  gemessen. Dabei ist es wichtig zu beachten, dass sich der Einfallswinkel  $\alpha_i$  des Strahls zur Probe nicht ändern darf. Ansonsten würde man eine Änderung des Polarisationsvektors des linear polarisierten einfallenden Strahls in Bezug auf die  $\text{CuO}_2$  Ebenen verursachen. Dies könnte zu einer deutlichen Veränderung des Spektrums führen, da dasselbe Absorptions-Matrixelement  $\langle m | \hat{\epsilon}_1 \cdot \vec{p} e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} | i \rangle$ , welches die in Abschnitt 3.4.1 untersuchten deutlichen Polarisierungseffekte verursacht, auch in der durch Gleichung (4.18) gegebenen Streuamplitude  $A^{\text{shake}}$  des Shakeup-Satelliten enthalten ist. Deshalb wurden die Emissionsspektren zwar bei unterschiedlichen Streuwinkeln  $\Phi$  aber bei konstantem Einfallswinkel  $\alpha_i = \gamma = 54^\circ$  aufgenommen. Die damit verbundene Änderung des Ausfallswinkels  $\alpha_o = 180^\circ - \Phi - \gamma$  wurde durch eine Absorptionskorrektur gemäß Gleichung (3.1) berücksichtigt. Abbildung 4.3 zeigt die gemessenen Spektren aufgetragen gegen den Energieverlust.

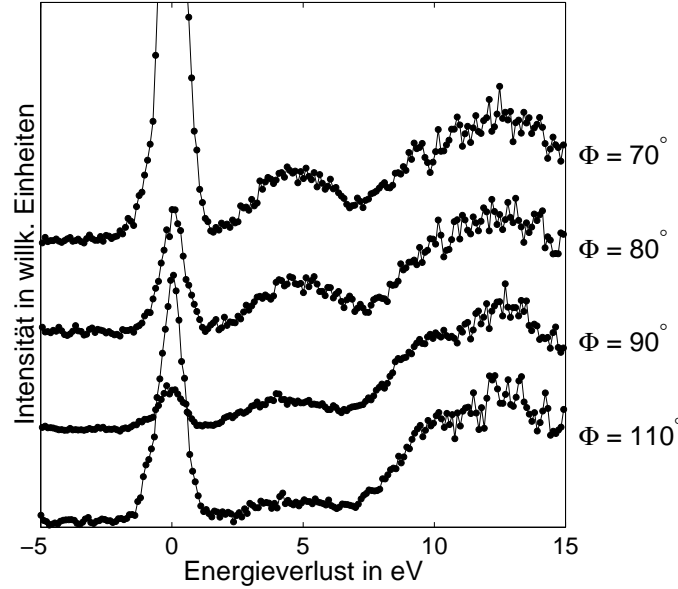


Abbildung 4.3: Energieverlustspektren von CuO bei verschiedenen Streuwinkeln  $\Phi$  nach Absorptionskorrektur. Die Intensität des Shake-up-Satelliten nimmt bei kleineren Streuwinkeln zu.

Es ist deutlich zu erkennen, dass der Shake-up-Satellit bei kleineren Streuwinkeln an Intensität gewinnt, während die Intensität der Valenzfluoreszenz konstant bleibt<sup>2</sup>. Ein solches Verhalten ist prinzipiell nicht ungewöhnlich, da eine Änderung des Streuwinkels auch mit einer Variation des Impulsübertrags  $\vec{q} = \hbar(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)$  verbunden ist. In der nichtresonanten Streuung wird dies beispielsweise dazu benutzt, um das Dispersionsverhalten elektronischer Anregungen zu untersuchen [Schülke 1991]. Im hier betrachteten Fall ist die Anregung aber ein *lokaler* Prozess, sodass eine Abhängigkeit der Anregung von Betrag oder Richtung des Impulsübertrages nicht in Frage kommt.

Es ist jedoch denkbar, dass eine solche Abhängigkeit durch den Anregungsprozess der Coulomb-Wechselwirkung hervorgerufen wird. Das in den Impulsraum transformierte, un abgeschirmten Coulomb-Potential

$$V(\vec{q}) = \frac{4\pi e}{|\vec{q}|^2} \quad (4.20)$$

ergibt eine Antiproportionalität zu  $|\vec{q}|^2$ , die das beobachtete Verhalten grundsätz-

<sup>2</sup>Die Streuwinkelabhängigkeit der elastische Linie wird durch den polarisationsabhängigen Vorfaktor  $(\hat{\epsilon}_1 \cdot \hat{\epsilon}_2)$  der nichtresonanten Streuung verursacht.

lich erklären könnte [Platzman 1998].

Dagegen sprechen jedoch Untersuchungen am System  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ , bei denen ebenfalls resonant an der Kupfer K-Kante angeregt wurde, bei denen der beobachtete Shakeup-Satellit jedoch keine Streuwinkelabhängigkeit aufweist [Hämäläinen 2000].

Schließlich ist es auch noch möglich, dass der beobachtete Effekt durch die Änderung der Polarisation des *ausfallenden* Strahls bei Variation des Streuwinkels hervorgerufen wird. Dabei ist es wichtig festzustellen, dass sich die Messung am  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  und die in Abbildung 4.3 dargestellte Messung am  $\text{CuO}$  hinsichtlich der Streugeometrie unterscheiden.

Im Fall des tetragonalen  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  wurde die Streuprobe so orientiert, dass  $\hat{\epsilon}_1$  parallel zu den  $\text{CuO}_2$  Ebenen und  $\vec{q}$  parallel zur dazu senkrechten  $c$ -Achse war.  $\hat{\epsilon}_1$  stand zudem senkrecht auf der durch  $\vec{k}_1$  und  $\vec{k}_2$  aufgespannte Streuebene. In dieser Geometrie ist es möglich, bei Änderung des Streuwinkels die Richtung von  $\vec{q}$  im Koordinatensystem des Kristalls konstant zu halten, ohne die Richtung von  $\hat{\epsilon}_1$  zu ändern. Man erreicht dies, indem man die Probe um eine Achse parallel zu

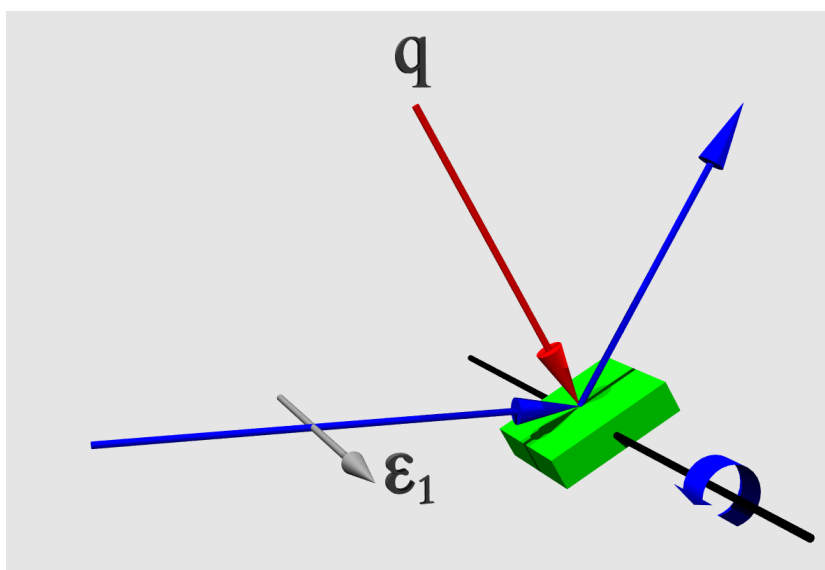


Abbildung 4.4: Darstellung der vertikalen Streugeometrie. Der Polarisationsvektor  $\hat{\epsilon}_1$  ist parallel, der Impulsübertragsvektor  $\vec{q}$  senkrecht zur  $\text{CuO}_2$  Ebene. Bei Änderung des Streuwinkels kann die Probe wie dargestellt rotiert werden, um zu erreichen, dass  $\vec{q}$  senkrecht zur  $\text{CuO}_2$  Ebene orientiert bleibt. Die zur Ebene parallele Orientierung von  $\hat{\epsilon}_1$  bleibt ebenfalls erhalten.

$\hat{\epsilon}_1$  dreht (zur Veranschaulichung vgl. Abbildung 4.4).

Dagegen ist die Streuebene bei dem Spektrometer, welches an der HARWI Strahllinie zur Verfügung stand, horizontal und  $\hat{\epsilon}_1$  ist zu ihr parallel. Wie in Abbildung 4.5 dargestellt könnte in dieser Geometrie die Richtung von  $\vec{q}$  nur dadurch festgehalten werden, dass man bei Änderung des Streuwinkels die Probe um eine Achse senkrecht zu  $\hat{\epsilon}_1$  dreht. Das ist aber auf jeden Fall zu vermeiden, da sich damit die Orientierung von  $\hat{\epsilon}_1$  in Bezug auf die  $\text{CuO}_2$  Ebenen ändert.

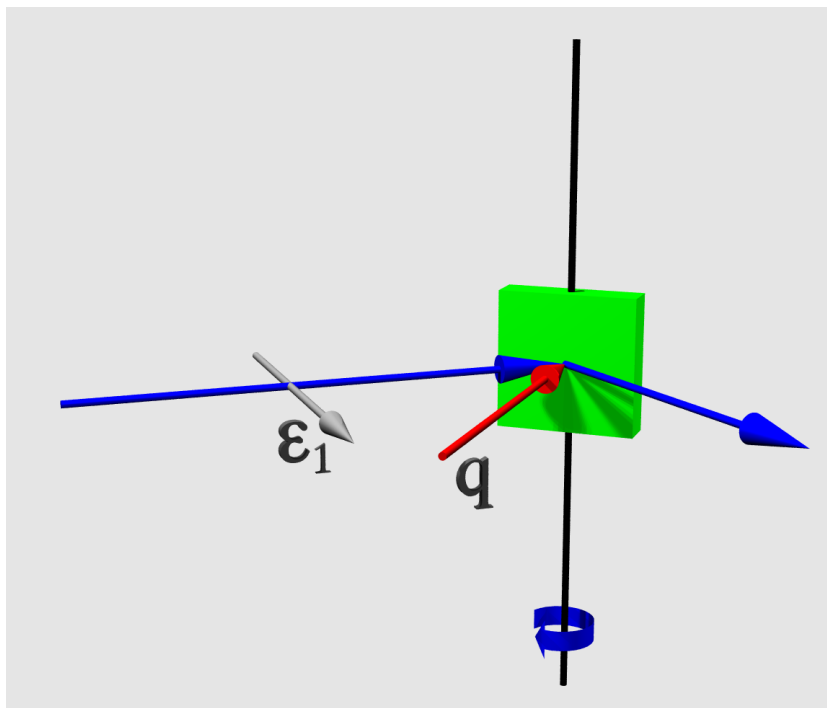


Abbildung 4.5: Darstellung der horizontalen Streugeometrie. Bei Änderung des Streuwinkels müsste die Probe wie dargestellt rotiert werden, um die Richtung von  $\vec{q}$  in Bezug auf die  $\text{CuO}_2$  Ebene beizubehalten. Dabei würde sich aber zwangsläufig die Orientierung von  $\hat{\epsilon}_1$  zu der  $\text{CuO}_2$  Ebene ändern.

Als Konsequenz lassen sich Richtung und Betrag des Impulsübertrags in horizontaler Streugeometrie nicht unabhängig voneinander variieren, was die Deutung der beobachteten Streuwinkelabhängigkeit der Shakeup-Satelliten Intensität erschwert. Daher wurde die Messung dieser Abhängigkeit im April 2001 an der Strahllinie X21 der NSLS wiederholt, an der ein Spektrometer mit vertikaler Streugeometrie zur Verfügung stand.

Der prinzipielle Aufbau des Spektrometers entspricht dem des in Abschnitt 3.1 beschriebenen HARWI-Spektrometers. Im Unterschied zu diesem wird jedoch kein positionsempfindlicher Detektor benutzt, da die Strahllinie mit einem Spiegel ausgestattet ist, welcher den Strahl auf eine Größe von  $0.5 \times 0.3 \text{ mm}^2$  (horizontal  $\times$  vertikal) am Ort der Probe fokussiert<sup>3</sup>.

Im hier durchgeführten Experiment wurde die CuO Probe so zum einfallenden Strahl orientiert, dass  $\hat{\epsilon}_1$  parallel zu *beiden* Arten von CuO<sub>2</sub> Ebenen war, also in Richtung der Schnittlinie beider Ebenen wies.

Abbildung 4.6 zeigt die in dieser Geometrie bei  $E_0 = 8986 \text{ eV}$  gemessenen Energieverlustspektren für drei verschiedene Streuwinkel. Offensichtlich zeigt sich in vertikaler Streugeometrie keine Streuwinkelabhängigkeit der Spektren.

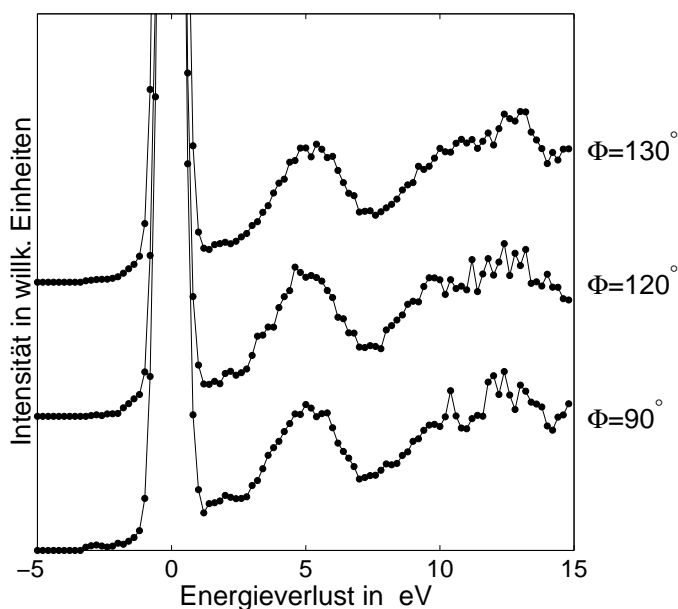


Abbildung 4.6: Energieverlustspektren von CuO bei verschiedenen Streuwinkeln in vertikaler Streugeometrie. Es zeigt sich keine signifikante Streuwinkelabhängigkeit des Spektrums.

Um eine Abhängigkeit von der Richtung des Impulsübertrags ebenfalls auszuschließen, wurde bei konstantem Streuwinkel von  $120^\circ$  der Einfallswinkel des Strahls im Bereich von  $40^\circ$  bis  $65^\circ$  variiert und die Intensität des Shakeup-Satelliten gemessen. Das Spektrometer wurde dabei fest auf einen Energieverlust von  $5 \text{ eV}$  eingestellt.

<sup>3</sup>Weitere Informationen zum Aufbau der Strahllinie und des Monochromators finden sich bei Caliebe [Caliebe 1997].

Das Ergebnis nach Durchführung der Absorptionskorrektur ist in Abbildung 4.7 dargestellt und zeigt, dass auch hier kein Effekt messbar ist.

Mit diesen experimentellen Ergebnissen lässt sich also eindeutig feststellen, dass

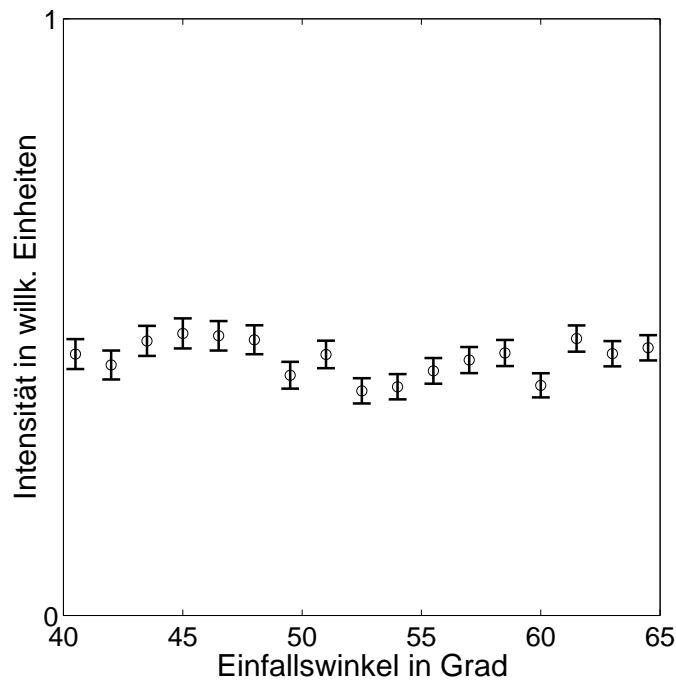


Abbildung 4.7: Abhängigkeit der Shakeup-Satelliten Intensität vom Einfallswinkel und damit von der Richtung von  $\vec{q}$ . Auch hier zeigt sich keine signifikante Intensitätsänderung.

die in horizontaler Streugeometrie beobachtete Streuwinkelabhängigkeit der Intensität des Shakup-Satelliten nicht durch die Änderung des Betrages oder der Richtung des Impulsübertrages hervorgerufen wurde. Es bleibt demnach zu klären, wie sich bei Variation des Streuwinkels die damit verbundene Änderung der Polarisation des ausfallenden Strahls in Bezug auf die  $\text{CuO}_2$  Ebenen auswirkt.

#### 4.2.2 Simulation der Polarisationsabhängigkeit

Wie bereits in Abschnitt 4.1 festgestellt wurde, ist der Streuprozess, der zu dem oben betrachteten Shakeup-Satelliten führt, mit Ausnahme der Anregung im entkoppelten 3d-System derselbe, wie er bei der resonant elastischen Streuung auftritt. Es soll daher untersucht werden, ob die Polarisationsabhängigkeit der resonant



elastischen Streuung die zuvor beschriebenen Beobachtungen im Zusammenhang mit dem Shakeup-Satelliten erklären kann. Dazu betrachtet man die elastische Streuamplitude  $f^{\text{res}}$  für eine elektrische  $2^L$ -pol Resonanz ( $EL$ ). Aus der Kramers-Heisenberg Formel (1.26) ergibt sich nach Hannon [Hannon 1988]:

$$f_{EL}^{\text{res}}(\vec{k}_1, \hat{\epsilon}_1, \vec{k}_2, \hat{\epsilon}_2) \propto \sum_{M=-L}^L \left( \hat{\epsilon}_2^* \cdot \vec{Y}_{LM}^{(e)}(\hat{k}_2) \vec{Y}_{LM}^{*(e)}(\hat{k}_1) \cdot \hat{\epsilon}_1 \right) F_{LM} \quad (4.21)$$

$F_{LM}$  fasst die Absorptions- und Emissionsmatrixelemente, sowie den Resonanznenner und die Deltafunktion aus (1.26) zusammen. Der geklammerte Term mit den sphärischen Vektorharmonischen  $\vec{Y}_{LM}^{(e)}(\hat{k})$  [Landau 1980] beschreibt die gesamte Polarisations- und Richtungsabhängigkeit.

Für einen elektrischen Dipolübergang ( $E1$ ) erhält man daraus mithilfe von

$$\hat{\epsilon}_2^* \cdot \vec{Y}_{10}^{(e)}(\hat{k}_2) \vec{Y}_{10}^{*(e)}(\hat{k}_1) \cdot \hat{\epsilon}_1 = \frac{3}{8\pi} (\hat{\epsilon}_2^* \cdot \hat{z})(\hat{\epsilon}_1 \cdot \hat{z}) \quad (4.22)$$

$$\hat{\epsilon}_2^* \cdot \vec{Y}_{1\pm 1}^{(e)}(\hat{k}_2) \vec{Y}_{1\pm 1}^{*(e)}(\hat{k}_1) \cdot \hat{\epsilon}_1 = \frac{3}{16\pi} [\hat{\epsilon}_2^* \cdot \hat{\epsilon}_1 \mp i(\hat{\epsilon}_2^* \times \hat{\epsilon}_1) \cdot \hat{z} - (\hat{\epsilon}_2^* \cdot \hat{z})(\hat{\epsilon}_1 \cdot \hat{z})] \quad (4.23)$$

die Streuamplitude

$$f_{E1}^{\text{res}} \propto (\hat{\epsilon}_2^* \cdot \hat{\epsilon}_1) [F_{11} + F_{1-1}] - i(\hat{\epsilon}_2^* \times \hat{\epsilon}_1) \cdot \hat{z} [F_{11} - F_{1-1}] + (\hat{\epsilon}_2^* \cdot \hat{z})(\hat{\epsilon}_1 \cdot \hat{z}) [2F_{10} - F_{11} - F_{1-1}]. \quad (4.24)$$

Um die Streuwinkelabhängigkeit zu simulieren, drückt man zunächst die Vektoren  $\hat{\epsilon}_1$  und  $\hat{\epsilon}_2$  im Laborsystem durch den Streuwinkel  $\Phi$  aus. Bei  $\hat{\epsilon}_2$  unterscheidet man zunächst zwischen der  $\sigma$ -Komponente parallel zur Streuebene und der  $\pi$ -Komponente senkrecht zur Streuebene und mittelt am Ende der Rechnung über beide Komponenten. Man erhält für die horizontale Streugeometrie mit  $\hat{k}_1 = (0, 1, 0)$  und  $\hat{k}_2 = (\sin \Phi, \cos \Phi, 0)$ :

$$\hat{\epsilon}_1 = (1, 0, 0), \quad \hat{\epsilon}_2^\sigma = (\cos \Phi, -\sin \Phi, 0), \quad \hat{\epsilon}_2^\pi = (0, 0, 1) \quad (4.25)$$

Für die vertikale Streugeometrie erhält man mit  $\hat{k}_1 = (0, 1, 0)$  und  $\hat{k}_2 = (0, \cos \Phi, \sin \Phi)$ :

$$\hat{\epsilon}_1 = (1, 0, 0), \quad \hat{\epsilon}_2^\sigma = (0, -\sin \Phi, \cos \Phi), \quad \hat{\epsilon}_2^\pi = (1, 0, 0) \quad (4.26)$$

Weiterhin wird die Richtung der Quantisierungsachse  $\hat{z}$  im Laborsystem durch den Einfallswinkel  $\gamma$  ausgedrückt. Im Fall des CuO ist  $\hat{z}$  durch den Normalenvektor der

CuO<sub>2</sub> Ebenen gegeben. Da es zwei unterschiedlich orientierte Ebenen gibt, ist über beide Orientierungen zu mitteln.

Schließlich ist noch eine Aussage über die Verhältnisse von  $F_{1-1}$ ,  $F_{10}$  und  $F_{11}$  zu treffen. Dazu ist zu untersuchen, ob eine bestimmte Art von Dipolübergängen mit  $\Delta m = -1, 0$  oder  $1$  bei der gewählten Anregungsenergie durch die Symmetrie des unbesetzten Zustands, in den bei dieser Energie angeregt wird, bevorzugt auftritt. Da in dem hier betrachteten Fall die Anregungsenergie mit 8986 eV nur 2 eV über der Absorptionskante liegt, kann, wie in Abschnitt 3.4 festgestellt wurde, davon ausgegangen werden, dass die Anregung bevorzugt in  $4p_\pi$  Zustände also mit  $\Delta m = 0$  erfolgt. Demnach ist bei dieser Energie  $F_{10}$  gegenüber  $F_{1-1}$  und  $F_{11}$  ausgezeichnet.

Die *exakten* Werte der drei Faktoren können nur bei genauer Kenntnis von Betrag und Symmetrie der unbesetzten Zustandsdichte berechnet werden. Für die Simulation wurde daher angenommen, dass  $F_{1-1} = F_{11} = \frac{1}{a}F_{10}$  ist, wobei die Streuwinkelabhängigkeit für verschiedene Werte des Parameters  $a$  berechnet und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen wurde. Es sei dabei darauf hingewiesen, dass es *nicht* Ziel der Simulation ist, den genauen Wert von  $a$  zu bestimmen, sondern lediglich nachzuweisen, dass die beobachtete Streuwinkelabhängigkeit der Shakeup-Satelliten Intensität unter Verwendung physikalisch sinnvoller Parameter durch die Polarisationsabhängigkeit der resonant elastischen Streuung erklärt werden kann.

Abbildung 4.8 zeigt das Ergebnis der Simulation für vier verschiedene Werte von  $a$ . Dabei ist der Streuquerschnitt, das Betragsquadrat der Streuamplitude (4.24), gegen den Streuwinkel aufgetragen.

Als erstes stellt man fest, dass das grundsätzliche Verhalten der berechneten Streuquerschnitte mit dem beobachteten Intensitätsverhalten des Shakeup-Satelliten übereinstimmt. Während in vertikaler Streugeometrie keine Streuwinkelabhängigkeit auftritt, zeigt sich in horizontaler Geometrie ein Minimum, welches abhängig vom Wert des Parameters  $a$  bei einem Streuwinkel zwischen 90° und 110° liegt.

Um einen direkten Vergleich der berechneten Streuquerschnitte mit den gemessenen Intensitäten der Shakeup-Satelliten durchzuführen, muss bei den Energieverlustspektren zuvor die elastischen Linie und die Valenzfluoreszenz subtrahiert werden. Hierzu wurden eine Gaußfunktion für die elastische Linie bzw. eine Voigtfunktion für die Valenzfluoreszenz an den entsprechenden Teil eines jeden Spektrums angepasst. Bei der Valenzfluoreszenz ist es dabei nicht notwendig, die gesamte Form mit großer Genauigkeit zu reproduzieren, sondern nur eine gute Anpassung an der hochenergetischen Flanke, d.h. an der linken Flanke im Energieverlustspektrum, zu erzielen, um den Ausläufer der Valenzlinie unter dem Shakeup-Satelliten zu extrapolieren. Anschließend wurde die Intensität des Satelliten durch Integration des Spektrums zwischen 2 eV und 7 eV Energieverlust bestimmt.

Wie man in Abbildung 4.8 sieht, ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der

experimentellen Daten mit der Simulation für den Wert  $a = 2.2$ .

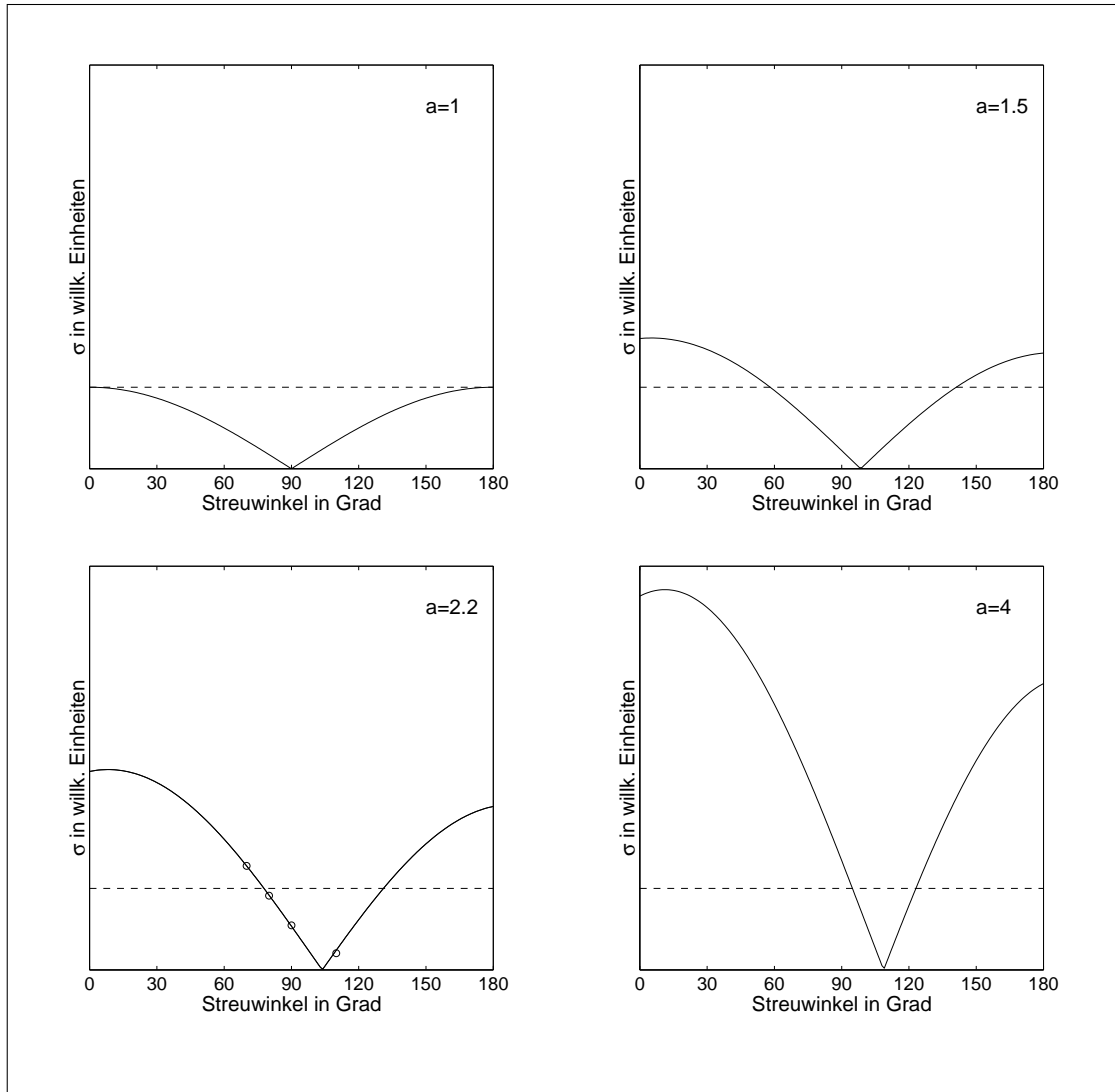


Abbildung 4.8: Simulation der Streuwinkelabhängigkeit der resonant elastischen Streuung in horizontaler (—) und vertikaler (---) Streugeometrie für verschiedene Werte von  $a$ . Bei  $a = 2.2$  ergibt sich die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ( $\circ$ ), die hier zusätzlich eingezeichnet sind. Der statistische Fehler ist dabei etwa von der Größe des Durchmessers der Kreise.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass die gemessenen Shakeup-Satelliten keine Abhängigkeit ihrer Intensität oder ihrer Position im Energieverlustspektrum von der Richtung oder dem Betrag des Impulsübertrages  $\vec{q}$  zeigen. Die starke Intensitätsänderung im Fall der horizontalen Streugeometrie lässt sich durch die Polarisationsabhängigkeit der resonant elastischen Streuung erklären. Diese bildet im hier untersuchten Fall die zum Satelliten zugehörige Hauptlinie und überträgt ihre Polarisationsabhängigkeit auf den Satelliten.

Das Fehlen einer  $\vec{q}$ -Abhängigkeit ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Messungen an  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  und lässt sich durch den lokalen Charakter der elektronischen Anregung im 3d-System erklären [Hämäläinen 2000].

Als nächstes soll untersucht werden, wie sich der Shakeup-Satellit bei Variation der Anregungsenergie verhält.

### 4.2.3 Anregungsenergieabhängigkeit

Die störungstheoretische Behandlung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den 3d-Elektronen und dem Core-Loch führt zu dem Doppelresonanz-Nenner in der Streuamplitude (4.18). Um die daraus resultierende Anregungsenergieabhängigkeit zu untersuchen, wurden bei einem konstanten Streuwinkel von  $\Phi = 90^\circ$  Energieverlustspektren bei verschiedenen Anregungsenergien von  $E_0 = 8978$  eV bis 9004 eV aufgenommen. Die Messungen wurden ebenfalls an der Strahllinie X21 der NSLS in vertikaler Streugeometrie durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.9 dargestellt.

Wie in den Emissionsspektren zuvor erkennt man zunächst die elastische Linie bei einem Energieverlust von 0 eV. Ab einer Anregungsenergie von etwa 8983 eV ist auch die Valenzfluoreszenzlinie zu erkennen, die bei Auftragung gegen den Energieverlust linear mit  $E_0$  verschiebt. Der Shakeup-Satellit setzt ebenfalls bei 8983 eV erstmals ein und nimmt bis zu einer Anregungsenergie von 8986 eV an Intensität zu. Sein Schwerpunkt verschiebt sich dabei von 3 eV Energieverlust bei  $E_0 = 8983$  eV nach 5 eV bei  $E_0 = 8986$  eV. Bei weiter steigender Anregungsenergie setzt sich diese Verschiebung bis etwa 7 eV Energieverlust fort, wobei die Intensität des Satelliten stetig abnimmt. Zwischen  $E_0 = 8990$  eV und  $E_0 = 8993$  eV ist kein Shakeup-Satellit erkennbar. Er setzt erst bei  $E_0 = 8994$  eV wieder ein, nimmt an Intensität jedoch kaum zu und ändert auch seinen Schwerpunkt bei einem Energieverlust von 5 eV nicht. Bei  $E_0 \geq 9002$  eV ist der Satellit erneut verschwunden. Um dieses Verhalten zu verstehen, ist zu überlegen, dass für einen Shakeup-Prozess grundsätzlich zwei Bedingungen erfüllt sein müssen. Zunächst muss ein Photon der Energie  $\hbar\omega_1$  absorbiert und dabei ein Core-Elektron resonant in einen Zwischenzustand nahe der Fermienergie angeregt werden. Oberhalb der Fermienergie muss also unbesetzte Zustandsdichte einer Symmetrie vorhanden sein, die die Resonanz-

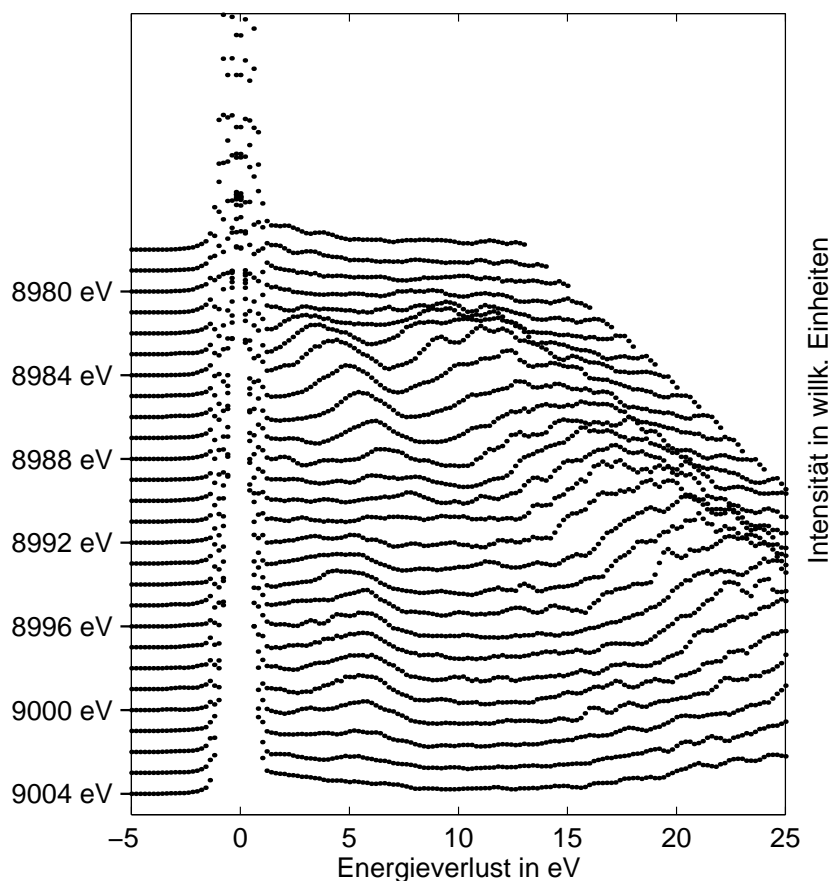


Abbildung 4.9: Energieverlustspektren von CuO gemessen bei verschiedenen Anregungsenergien  $E_0$ . Der jeweilige Wert von  $E_0$  ist links angegeben. Die einzelnen Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben.

absorption eines eingestrahnten Photons durch einen Dipolübergang erlaubt. Zudem darf in diesem Zwischenzustand die 3d-Schale nicht abgeschlossen sein, damit eine elektronische Anregung des 3d-Systems möglich ist. In Zwischenzuständen der Art  $\underline{1s}3d^{10}\underline{L}4p$  kann also kein Shakeup-Prozess erfolgen, wohl aber die Rekombination des Core-Lochs mit einem Valenzelektron. Damit lässt sich erklären, warum in dem Bereich von  $E_0 = 8990$  eV bis 8993 eV zwar kein Satellit vorhanden ist, die Intensität der Valenzfluoreszenz jedoch nicht ebenfalls abnimmt. Hier werden Zwischenzustände der Art  $\underline{1s}3d^{10}\underline{L}4p$  angeregt, also Zustände, bei denen die 3d-Schale nach einem Ladungstransfer abgeschlossen ist. Diese Zwischenzustände tragen damit nicht zum Shakeup-Satelliten bei. Für die Valenzlinie, die durch die

Rekombination des Core-Lochs mit einem Valenzelektron hervorgerufen wird, ist die offene 3d-Konfiguration jedoch nicht notwendig, sodass die Valenzfluoreszenz nicht in ihrer Intensität abnimmt.

Während die Existenz bzw. das Verschwinden des Satelliten damit recht anschaulich erklärt werden kann, ist eine ebenso einfache Deutung des Verhaltens seiner Intensität und seines Schwerpunktes nicht möglich. Dieses Verhalten wird durch den Doppelresonanz-Nenner und die Energieabhängigkeit des Matrixelements  $\langle n|H_{1s3d}|m\rangle$  in Gleichung (4.18) bestimmt. Zur näheren Untersuchung wird im Folgenden versucht, das experimentelle Ergebnis im Rahmen eines einfachen Modells zu reproduzieren.

Zunächst wird angenommen, dass jeweils nur ein Zustand  $|m\rangle$  und  $|n\rangle$  zum Streuprozess beiträgt und dass weiterhin die Interferenz zwischen den Streuamplituden  $A^{\text{shake}}$  und  $A^{\text{fluo}}$  vernachlässigbar ist. Die Absorptions- und Emissions-Matrixelemente  $\langle m|b_1|i\rangle$  und  $\langle f|b_2|n\rangle$  werden wie schon bei der Überlegung in Abschnitt 1.3 als energieunabhängig angenommen. Mit der Lorentzfunktion

$$L_{1,2}(E) = \frac{1}{E^2 + \Gamma_{1,2}^2} \quad (4.27)$$

erhält man damit aus (4.18) die Streuintensität des Shakeup-Satelliten:

$$I^{\text{shake}} \propto L_1(E^{\text{ex}} - \hbar\omega_1) L_2(E^{\text{ex}} - \hbar\omega_2) |\langle n|H_{1s3d}|m\rangle|^2 \quad (4.28)$$

Dabei wurde benutzt, dass im hier betrachteten Fall  $E_1^{\text{ex}} = E_2^{\text{ex}} \equiv E^{\text{ex}}$  ist.

Um das Streuspektrum zu berechnen, muss weiterhin auch die Energieabhängigkeit des Quadrates des Matrixelementes  $\langle n|H_{1s3d}|m\rangle$  durch eine analytische Funktion ausgedrückt werden. Aufgrund der Energieerhaltung des gesamten Streuprozesses ist diese Energieabhängigkeit identisch mit dem Spektrum der möglichen elektronischen Anregungen im 3d-System. Im hier dargestellten Modell soll angenommen werden, dass sich dieses Spektrum näherungsweise durch die Gaußfunktion

$$G_S(\hbar\omega) = \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(\hbar\omega - \Delta)^2}{\Gamma_S^2}\right) \quad (4.29)$$

beschreiben lässt. Für das gesamte Streuspektrum erhält man also als Modellfunktion:

$$I^{\text{mod}} = L_1(E^{\text{ex}} - \hbar\omega_1) L_2(E^{\text{ex}} - \hbar\omega_2) G_S(\hbar\omega). \quad (4.30)$$

Zur Veranschaulichung dieser Funktion, mit der das im Experiment beobachtete Intensitätsverhalten reproduziert werden soll, ist unter Verwendung der zunächst willkürlichen Parameter  $E^{\text{ex}} = 8987$  eV,  $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 0.5$  eV,  $\Delta = 6$  eV und  $\Gamma_S = 1$  eV im oberen Teil von Abbildung 4.10 das Produkt der beiden Lorentzfunktionen  $L_1$  und  $L_2$  gegen den Energieverlust und die Anregungsenergie aufgetragen.

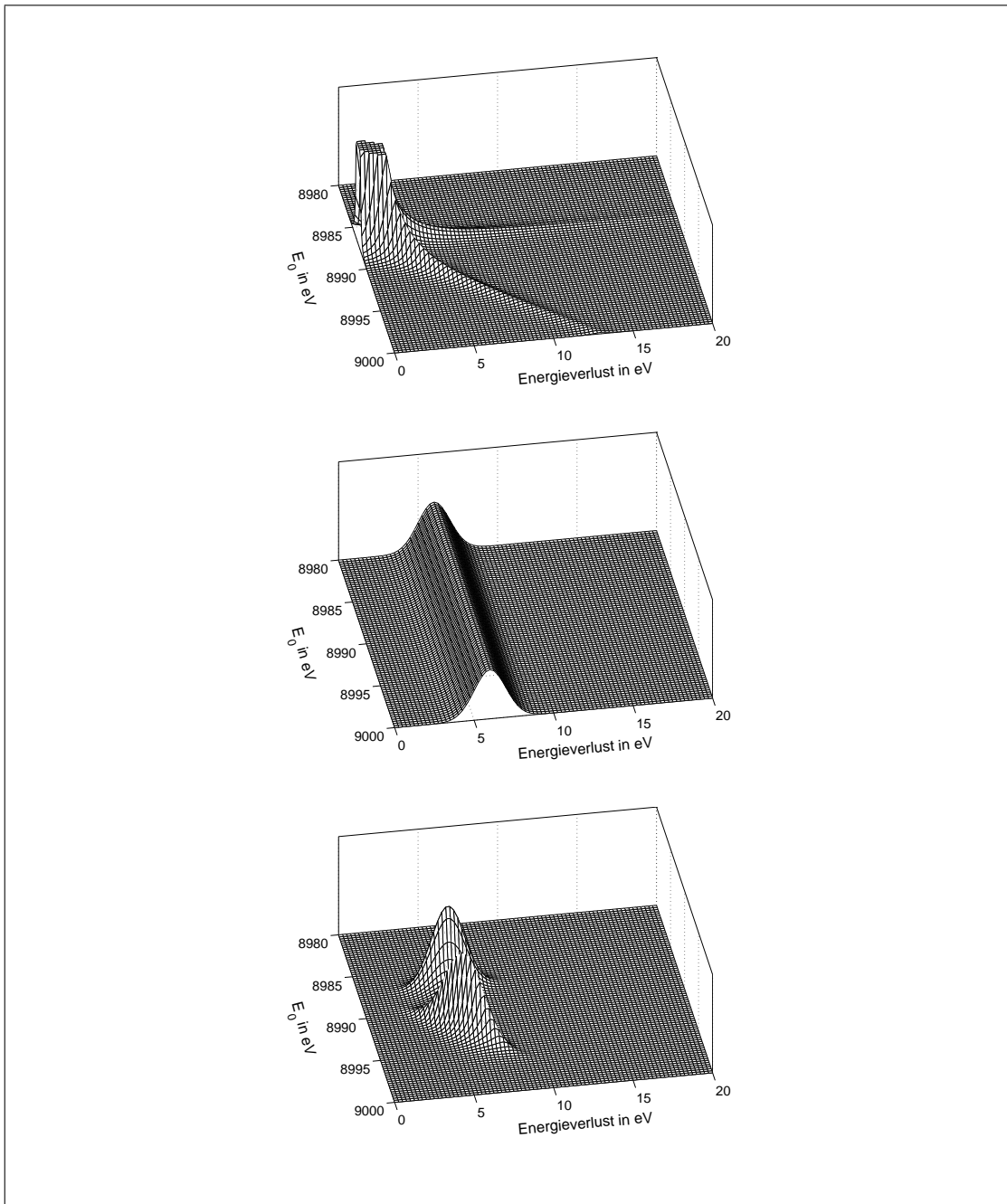


Abbildung 4.10: Darstellung der Modellfunktion  $I^{\text{mod}}$  zur Beschreibung der Energieabhängigkeit des Shakeup-Satelliten. Oben: Produkt der beiden Lorentzfunktionen  $L_1$  und  $L_2$ , die aus dem Doppelresonanz-Nenner der Streuamplitude stammen. Mitte: Gaußfunktion  $G_S$  zur Beschreibung der Energieabhängigkeit des Quadrates des Coulomb-Matrixelements. Unten: Produkt  $I^{\text{mod}}$  aller drei Funktionen (vergrößert). Bei dieser willkürlichen Wahl der Parameter zeigen sich zwei Resonanzen.

Im mittleren Teil der Abbildung ist die Gaußfunktion aufgetragen, die nur vom Energieverlust abhängt. Das Produkt aller drei Funktionen ist die im unteren Teil dargestellte Modellfunktion  $I^{\text{mod}}$ . Das Energieverlustspektrum bei einer bestimmten Anregungsenergie  $E_0$  ergibt sich hieraus durch einen Schnitt parallel zur Energieverlustachse.

Bei den in Abbildung 4.10 gewählten Werten der Halbwertsbreiten  $\Gamma_1, \Gamma_2$  und  $\Gamma_S$  und der Energien  $E^{\text{ex}}$  und  $\Delta$  ergeben sich zwei Resonanzen. Die erste Resonanz, die bei niedrigeren Anregungsenergien  $E_0$  auftritt, führt in den Energieverlustspektren zu einem Maximum, welches keine Dispersion mit  $E_0$  zeigt.

Dagegen führt die zweite Resonanz zu einem Maximum, welches mit  $E_0$  dispergiert, d.h. seine Position im Energieverlustspektrum bei zunehmender Anregungsenergie zu höheren Werten hin verschiebt.

Bei größeren Werten der Halbwertsbreiten  $\Gamma_1, \Gamma_2$  und  $\Gamma_S$  oder einer kleineren Energie  $\Delta$  können die beiden Resonanzen aus Abbildung 4.10 überlappen oder sich soweit überlagern, dass eine einzelnen Resonanz entsteht. Ebenso ist es möglich, dass grundsätzlich nur eine der beiden Resonanzen auftritt. Dies ist der Fall, wenn entweder  $\Gamma_1$  oder  $\Gamma_2$  klein im Vergleich zu  $\Delta$  und  $\Gamma_S$  ist. Das Intensitäts- und Dispersionsverhalten des Shakeup-Satelliten hängt also stark von diesen Größen ab. Eine Änderung des Parameters  $E^{\text{ex}}$  verursacht dagegen nur eine Verschiebung des gesamte Spektrums parallel zur  $E_0$ -Achse.

Die experimentellen Daten weisen ebenfalls zwei Resonanzen auf. Anders als im abgebildeten Fall zeigt dabei die Resonanz bei der *niedrigeren* Anregungsenergie eine Dispersion, während bei der Resonanz bei der *höheren* Anregungsenergie keine Verschiebung des Maximums mit  $E_0$  auftritt. Dieses Verhalten ist nicht durch eine einzige Modellfunktion, wie sie durch Gleichung (4.30) beschrieben wird, zu reproduzieren. Wie man anhand von Abbildung 4.10 erkennt, tritt nämlich bei  $I^{\text{mod}}$  eine Resonanz, bei der sich eine Dispersion zeigt, immer bei der höheren Anregungsenergie auf. Ein nicht dispergierendes Maximum im Energieverlustspektrum wird durch den Ausläufer der in Abbildung 4.10 oben abgebildeten Doppel-Lorentzfunktion erzeugt, welcher parallel zur Energieverlustachse verläuft. Der zweite Ausläufer, welcher diagonal in der dargestellten Ebene liegt, erzeugt ein dispergierendes Maximum. Dieser zweite Ausläufer wird aber durch die im mittleren Teil abgebildete Gaußfunktion immer bei höheren Primärenergien geschnitten als der erste Ausläufer.

Es muss daher angenommen werden, dass die beiden im Experiment beobachteten Resonanzen zu zwei verschiedenen Zwischenzuständen mit unterschiedlicher Energie  $E_A^{\text{ex}}$  und  $E_B^{\text{ex}}$  gehören. Folglich wurden zwei der Modellfunktionen  $I^{\text{mod}}$  mit verschiedenen Werten für  $\Gamma_1, \Gamma_2$  und  $E^{\text{ex}}$ , aber mit identischen Werten für  $\Delta$  und  $\Gamma_S$  superponiert:



$$\begin{aligned} \tilde{I}^{\text{mod}} = I_{\text{A}}^{\text{mod}} + I_{\text{B}}^{\text{mod}} &= L_{\text{A},1}(E_{\text{A}}^{\text{ex}} - \hbar\omega_1) L_{\text{A},2}(E_{\text{A}}^{\text{ex}} - \hbar\omega_2) G_{\text{S}}(\hbar\omega) \\ &+ L_{\text{B},1}(E_{\text{B}}^{\text{ex}} - \hbar\omega_1) L_{\text{B},2}(E_{\text{B}}^{\text{ex}} - \hbar\omega_2) G_{\text{S}}(\hbar\omega) \quad (4.31) \end{aligned}$$

Dieser Ansatz geht davon aus, dass es zwei Bereiche der unbesetzten Zustandsdichte mit unterschiedlicher Energie  $E_{\text{A}}^{\text{ex}}$  und  $E_{\text{B}}^{\text{ex}}$  gibt, in die resonant angeregt werden kann. Die Gaußfunktion  $G_{\text{S}}$ , welche die Energieabhängigkeit des Quadrates des Coulomb-Matrixelements beschreibt, wird für beide Zwischenzustände gleich angenommen.

Das Intensitätsverhältnis beider Summanden  $I_{\text{A}}^{\text{mod}}$  und  $I_{\text{B}}^{\text{mod}}$  der neuen Modellfunktion  $\tilde{I}^{\text{mod}}$  ist von den Absorptions- und Emissions-Matrixelementen und ebenso von den Beträgen der unbesetzten Zustandsdichte abhängig und daher zunächst unbekannt. Es lässt sich somit kein Vergleich der absoluten Intensitäten der Shakeup-Satelliten aus dem Experiment und der Modellrechnung durchführen. Stattdessen wurden die Intensitäten beider Resonanzen sowohl in der Rechnung als auch im Experiment so renormiert, dass sie im Resonanzmaximum den Wert eins annehmen. Dieses Verfahren ist solange gerechtfertigt, wie es zu keiner nennenswerten Überlagerung beider Resonanzen kommt, die Differenz  $|E_{\text{A}}^{\text{ex}} - E_{\text{B}}^{\text{ex}}|$  also groß gegen alle auftretenden Halbwertsbreiten ist.

Für den direkten Vergleich der berechneten mit den gemessenen Spektren wurden bei letzteren, wie schon bei der Simulation der Polarisationsabhängigkeit, die elastische Linie und die Valenzfluoreszenzlinie durch Anpassen geeigneter Fitfunktionen subtrahiert.

Aufgrund des sehr eingeschränkten Wertebereichs von  $E_0$  und der schlechten statistischen Genauigkeit im Vergleich zu den Fluoreszenzspektren aus Kapitel 3 war in diesem Fall ein automatisierter multidimensionaler Fit der acht Parameter  $E_{\text{A}}^{\text{ex}}$ ,  $E_{\text{B}}^{\text{ex}}$ ,  $\Delta$ ,  $\Gamma_{\text{S}}$ ,  $\Gamma_{\text{A},1}$ ,  $\Gamma_{\text{A},2}$ ,  $\Gamma_{\text{B},1}$  und  $\Gamma_{\text{B},2}$  nicht möglich. Stattdessen wurden die einzelnen Parameter manuell variiert und sukzessive optimiert, bis eine bestmögliche Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Shakeup-Satelliten Spektren erzielt wurde. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.11 dargestellt und zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Sowohl die lineare Verschiebung des Maximums mit  $E_0$  bei der ersten Resonanz, als auch die feste Position der breiten zweiten Resonanz werden gut wiedergegeben.

Als Ergebnis der Anpassung des Modells an die experimentellen Daten erhält man für die Werte der Parameter  $E_{\text{A}}^{\text{ex}} = 8981.4$  eV,  $E_{\text{B}}^{\text{ex}} = 8995.8$  eV,  $\Delta = 5.4$  eV und  $\Gamma_{\text{S}} = 1.8$  eV. Leider lassen sich die übrigen Parameter nur sehr ungenau bestimmen. Es lässt sich lediglich qualitativ feststellen, dass bei der ersten Resonanz, beschrieben durch  $I_{\text{A}}^{\text{mod}}$ , der Wert  $\Gamma_{\text{A},2}$  deutlich kleiner ist als  $\Gamma_{\text{A},1} \approx 2.5$  eV. Bei der zweiten Resonanz  $I_{\text{B}}^{\text{mod}}$  sind beide Breiten etwa gleich groß  $\Gamma_{\text{B},1} \approx \Gamma_{\text{B},2} \approx 3.5$  eV.

An diesem Ergebnis ist besonders auffällig, dass der Wert von  $E_A^{\text{ex}} = 8981.4$  eV gut mit der Energie übereinstimmt, bei der die Struktur **B** aus Abschnitt 3.3.3 ihr Intensitätsmaximum im Fluoreszenzspektrum annimmt. Die dort diskutierte, wesentlich intensivere Struktur **C**, welche einem Zwischenzustand  $\underline{1s}3d^{10}\underline{L}4p$  zugeordnet wurde, kann aufgrund der abgeschlossenen 3d-Schale nicht zum Satellitenpektrum beitragen. Es lässt sich daher schlussfolgern, dass in dem nicht eindeutig zuzuordnenden Zwischenzustand, welcher zur Struktur **B** in den Fluoreszenzspektren führt, die 3d-Schale nicht gefüllt ist und dass dieser Zustand daher die erste Resonanz im Satelliten-Spektrum hervorruft.

In Abschnitt 3.3.3 wurde ebenfalls erwähnt, dass neben dem Zwischenzustand  $\underline{1s}3d^{10}\underline{L}4p$  auch noch der Zustand  $\underline{1s}3d^94p$  existiert. Letzterer wurde nicht weiter diskutiert, da er aufgrund der fehlenden Abschirmung des Core-Lochs eine deutlich höhere Energie besitzt als  $\underline{1s}3d^{10}\underline{L}4p$  und bei Anregungsenergien  $E_0$  unterhalb der Kupfer K-Kante nicht zum  $K_{\alpha_1}$ -Fluoreszenzspektrum beiträgt. Im Zusammenhang mit den hier betrachteten Shake-up-Satelliten lässt sich aber vermuten, dass dieser Zwischenzustand  $\underline{1s}3d^94p$  die zweite Resonanz bei  $E_B^{\text{ex}} = 8995.8$  eV hervorruft.

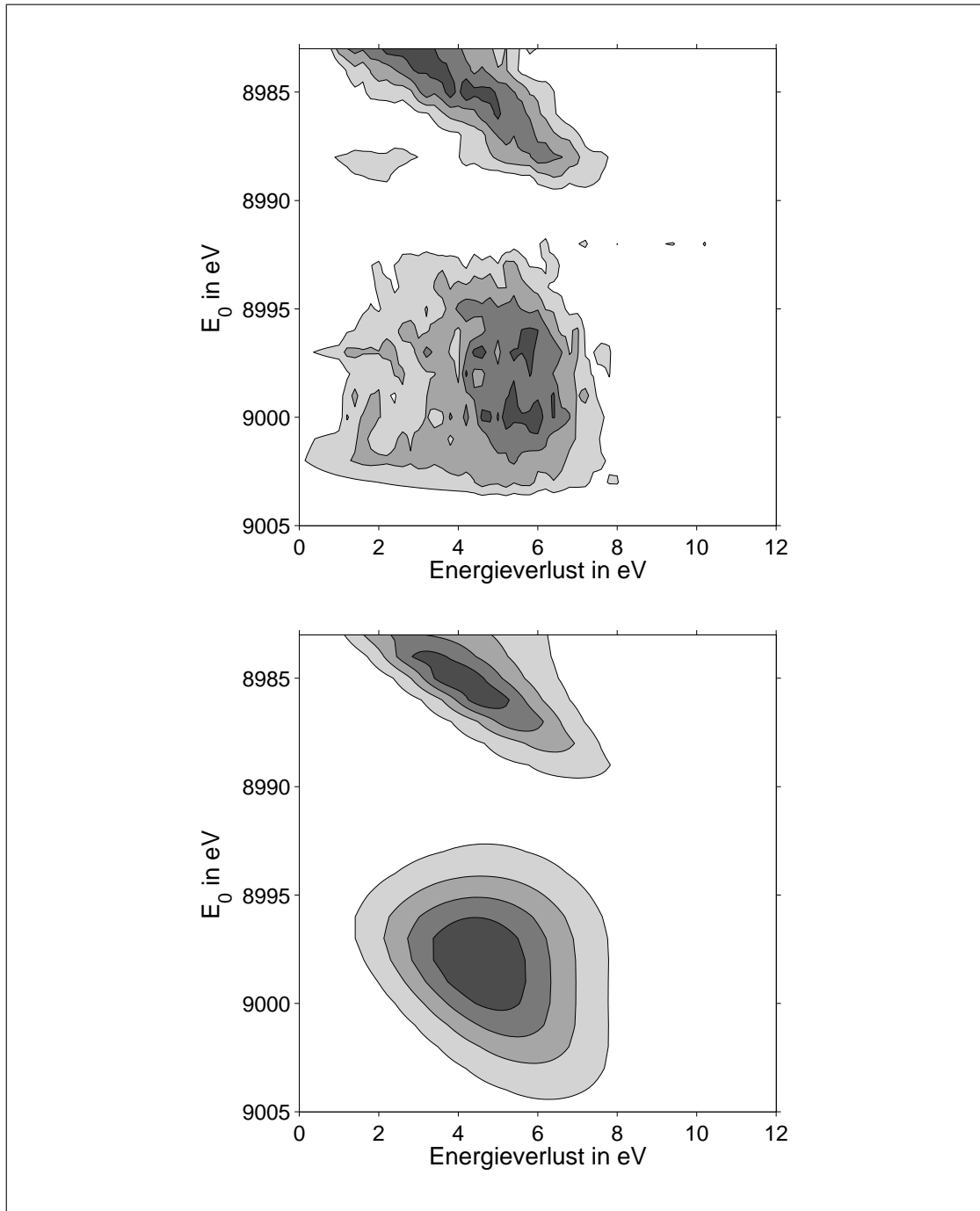


Abbildung 4.11: Anregungsenergieabhängigkeit des Shakeup-Satelliten im Experiment (oben) und in der Simulation (unten). Die beiden auftretenden Maxima wurden sowohl im Experiment als auch in der Simulation auf den Wert eins renormiert. Die Niveaulinien sind im Abstand von 0.2 eingezeichnet.



# Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die elektronische Struktur von CuO mithilfe der resonanten Röntgen-Raman-Streuung untersucht. Ziel war es, sowohl die besonderen Eigenschaften der Substanz, als auch die Besonderheiten der Methode hervorzuheben und zu diskutieren.

CuO lässt sich in die Gruppe der Ladungstransfer-Halbleiter einordnen, d.h. die Bandlücke wird nicht durch die Coulomb-Energie  $U$ , sondern durch die Ladungstransferenergie  $\Delta$  bestimmt. Die Bandlücke ist damit abhängig von der Elektronegativität des Liganden, was den Unterschied zwischen dem Halbleiter CuO und dem Metall CuS erklärt.

Eine Berechnung der Energie elektronischer Anregungen in CuO ist aufgrund der nicht abgeschlossenen Kupfer 3d-Schale nicht mit Methoden der Dichtefunktionaltheorie möglich. Ladungsfluktuationen, bei denen neben dem schon vorhandenen stark lokalisierten 3d-Loch noch ein weiteres erzeugt wird, führen zu nichtlokalen Austausch-Wechselwirkungen zwischen beiden Löchern und zu einer Änderung des Grundzustand-Potentials. Beide Effekte können in einer selbstkonsistenten Einteilchen-Bandstrukturrechnung nicht berücksichtigt werden. Eine Alternative zur Berechnung der elektronischen Struktur solcher korrelierter Systeme bieten atomare Multiplettrechnungen unter Berücksichtigung der Kristallfeldaufspaltung, sowie Cluster Rechnungen, die die Gitterperiodizität vernachlässigen und sich in einem Modell auf einige wenige Atome beschränken. Am Beispiel eines  $(\text{CuO}_4)^{6-}$  Clusters wurde vorgeführt, wie man auf diese Weise ein einfaches Energieniveaudiagramm und damit die Energien lokaler Anregungen bestimmen kann.

Auf der experimentellen Seite bietet die resonante Röntgen-Raman-Streuung Zugang zur unbesetzten Zustandsdichte in der Nähe der Fermienergie. Wird die Energie der einfallenden Röntgenstrahlung so gewählt, dass sie wenige eV unterhalb der Bindungsenergie eines Kupfer 1s-Elektrons liegt, so lassen sich die Beiträge unterschiedlicher Zwischenzustände zum Fluoreszenzspektrum aufgrund der Raman-Shift voneinander trennen. Es wurde gezeigt, dass sich so bei CuO drei verschiedene Zwischenzustände nachweisen lassen. Zum einen kann ein 1s-Elektron durch einen Quadrupolübergang in das teilweise unbesetzte 3d-Band angeregt werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit eines Dipolübergangs in das Kontinuum unbesetzter Kupfer 4p-Zustände, wobei gleichzeitig durch einen Ladungstransfer ein Elektron vom Sauerstoff zum Kupferatom übergeht und dort die 3d-Schale füllt.

Der dritte nachgewiesene Zwischenzustand liegt energetisch zwischen den beiden zuvor genannten und zeigt ebenfalls das Verhalten einer Kontinuumsanregung. Die Existenz einer solchen Anregung lässt sich dadurch erklären, dass bereits wenige eV oberhalb der Fermienergie eine geringe aber endliche p-artige Zustandsdichte vorhanden ist. Rechnungen, die das Core-Loch im Zwischenzustand vernachlässigen oder die monokline Struktur von CuO idealisieren, können dieses Ergebnis nicht bestätigen. Dagegen zeigt eine RS-MS Rechnung, in der diese beiden Näherungen nicht durchgeführt werden, eine Übereinstimmung mit dem experimentellen Resultat. Dies deutet darauf hin, dass die Vereinfachungen, wie sie in vielen Modellen üblich sind, zu einer Verfälschung der berechneten elektronischen Struktur führen können.

Eine weitere Möglichkeit der resonanten Röntgen-Raman-Streuung ist die Untersuchung der Symmetrie unbesetzter Zustände durch Ausnutzung der Polarisationsabhängigkeit des Fluoreszenzspektrums. Letzteres zeigt eine deutliche Intensitätsmodulation der einzelnen Strukturen, wenn man die Orientierung des Polarisationsvektors des linear polarisierten einfallenden Röntgenstrahls in Bezug auf das Koordinatensystem der kristallinen Probe ändert. Durch einen Vergleich mit der simulierten Polarisationsabhängigkeit des Dipol- und des Quadrupol-Absorptionsmatrixelements konnte nachgewiesen werden, dass die p-artige Zustandsdichte in der Nähe der Fermikante hauptsächlich  $p_z$ -Symmetrie besitzt. Weiterhin deuten die Ergebnisse darauf hin, dass das Kupfer 3d-Loch im Grundzustand von CuO keine reine  $d_{xy}$ -Symmetrie besitzt, wie dies in vielen Modellen angenommen wird, sondern dass signifikante Beimischungen anderer Symmetrien vorhanden sind. Vergleichbare Messungen der Polarisationsabhängigkeit von XANES-Spektren bestätigen dies.

Im letzten Kapitel dieser Arbeit wurde untersucht, wie sich die Zwischenzustands-Wechselwirkung zwischen dem Core-Loch und den lokalisierten 3d-Elektronen auswirkt. Zunächst wurde diese Wechselwirkung im Rahmen einer Störungsrechnung behandelt. Es wurde gezeigt, dass sich daraus die Möglichkeit von Anregungen im System der 3d-Elektronen ergibt, die zusätzlich zu den Anregungen aufgrund der Elektron-Photon-Wechselwirkung auftreten und die zu Satelliten im Energieverlustspektrum führen.

Im Experiment wurde dann zunächst die Abhängigkeit dieses sogenannten Shake-up-Satelliten vom Streuwinkel untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die in horizontaler Streugeometrie beobachtete Streuwinkelabhängigkeit nicht in Zusammenhang mit einer Änderung des Impulsübertrags steht. Stattdessen wurde gezeigt, dass sich die beobachteten Effekte allein durch die Polarisationsabhängigkeit der resonant elastischen Streuung erklären lassen, welche im betrachteten Fall die dem Shake-up-Satelliten zugehörige Hauptlinie darstellt.

Schließlich wurden noch Messungen der Anregungsenergie-Abhängigkeit des Shake-up-Satelliten durchgeführt und mit einem Modell verglichen, welches aus

dem Ergebnis der Störungsrechnung abgeleitet wurde. Nach einer Optimierung der Modellparameter ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Als wichtigstes Ergebnis der Modellrechnung konnte festgestellt werden, dass die Satelliten-Spektren zwei Resonanzen  $E_A^{\text{ex}}$  und  $E_B^{\text{ex}}$  aufweisen, die der Energie des intermediären Zwischenzustands vor dem Shake-up-Prozess entsprechen. Die Energie  $E_A^{\text{ex}} = 8981.4$  eV stimmt mit der Energie überein, bei der die zuvor gemessene, dritte Struktur im Fluoreszenzspektrum maximale Intensität erreicht. Es wurde daraus gefolgert, dass in dem zugehörigen Zwischenzustand die Kupfer 3d-Schale nicht abgeschlossen ist, da andernfalls kein Shake-up-Prozess möglich wäre. Gleiches gilt für die zweite Resonanz bei  $E_B^{\text{ex}} = 8995.8$  eV, die jedoch aufgrund der hohen Energie keinen Beitrag zu den untersuchten Fluoreszenzspektren liefert.





## Anhang A

# Die analytische Approximation der Voigtfunktion

Die Faltung einer Lorentzfunktion  $L(x)$  mit einer Gaußfunktion  $G(x)$  lässt sich analytisch nicht darstellen. Um einen Funktionswert dieser sogenannten *Voigtfunktion*  $V(x)$  zu bestimmen, ist es stattdessen notwendig, das Faltungsintegral

$$V(x) = \int_{-\infty}^{\infty} L(y) G(x - y) dy \quad (\text{A.1})$$

numerisch zu berechnen. Zur Durchführung der in den Kapitel 3 dargestellten Fitprozeduren wäre demnach eine sehr große Anzahl dieser Integrationen durchzuführen, sodass es sinnvoll ist, die exakte Voigtfunktion durch eine geeignete analytische Funktion zu nähern. Man benutzt dazu die Summe einer Gaußfunktion  $G^{\text{fit}}$  und einer Lorentzfunktion  $L^{\text{fit}}$ , wobei beide Funktionen unterschiedliche Amplituden  $A_g^{\text{fit}}$  und  $A_l^{\text{fit}}$ , sowie unterschiedliche Halbwertsbreiten  $\Gamma_g^{\text{fit}}$  und  $\Gamma_l^{\text{fit}}$  besitzen müssen.

$$V(x) \approx \tilde{V}(x) = G^{\text{fit}}(x; \Gamma_g^{\text{fit}}, A_g^{\text{fit}}) + L^{\text{fit}}(x; \Gamma_l^{\text{fit}}, A_l^{\text{fit}}) \quad (\text{A.2})$$

Diese näherungsweise Darstellung  $\tilde{V}(x)$  der Voigtfunktion wird auch als *Pseudo-Voigtfunktion* bezeichnet.

Die Werte der Amplituden und Halbwertsbreiten, mit denen eine optimale Anpassung an die exakte Voigtfunktion erreicht wird, hängen dabei von den Halbwertsbreiten der beiden Funktionen  $G(x)$  und  $L(x)$  ab, deren Faltung  $V(x)$  ist. So ergibt beispielsweise die Faltung einer sehr breiten Lorentzfunktion mit einer sehr schmalen Gaußfunktion im Wesentlichen wiederum eine Lorentzfunktion, d.h. in der Summe in Gleichung (A.2) ist  $A_g^{\text{fit}} \ll A_l^{\text{fit}}$ . Sind dagegen die Halbwertsbreiten der Gauß- und der Lorentzfunktion in Gleichung (A.1) gleich, so sind auch  $A_g^{\text{fit}}$  und  $A_l^{\text{fit}}$  von derselben Größenordnung.

Eine Vereinfachung dieses Problems ergibt sich, wenn man wie in Kapitel 3 annehmen kann, dass die Halbwertsbreite der Gaußfunktion  $G(x)$  in Gleichung (A.1)

der experimentellen Auflösung  $\Gamma^{\text{exp}}$  entspricht und damit bekannt ist. Es ist dann lediglich die Abhängigkeit der vier Parameter  $A_g^{\text{fit}}$ ,  $A_l^{\text{fit}}$ ,  $\Gamma_g^{\text{fit}}$  und  $\Gamma_l^{\text{fit}}$  von der Halbwertsbreite  $\xi$  der Lorentzfunktion  $L(x)$  in Gleichung (A.1) zu bestimmen. Hierzu wurden Lorentzfunktionen

$$L(x) = \frac{(\xi/2)^2}{x^2 + (\xi/2)^2} \quad (\text{A.3})$$

mit verschiedenen Halbwertsbreiten im Bereich von  $\xi = 1$  bis  $\xi = 12$  mit einer Gaußfunktion der Halbwertsbreite  $\Gamma^{\text{exp}} = 1.5$  gefaltet. An die daraus resultierenden Voigtfunktionen wurden dann Pseudo-Voigtfunktionen gemäß Gleichung (A.2) mittels eines Fits angepasst. Abbildung A.1 zeigt die so ermittelte Abhängigkeit der vier Parameter von  $\xi$ . Alle Kurven lassen sich in dem dargestellten Bereich gut durch Polynome 6. Grades nähern, sodass die Parameter als Funktion von  $\xi$  ausgedrückt werden können.

Für die Benutzung der Pseudo-Voigtfunktion als Fitfunktion ermöglicht man schließlich noch eine Skalierung der Funktion durch Multiplikation mit  $A_v$ , sowie eine Verschiebung des Maximums durch die Argumentsubstitution  $x \rightarrow (x - x_0)$ . Man erhält schließlich:

$$\tilde{V}(x) = A_v \left\{ G^{\text{fit}}\left((x - x_0); \Gamma_g^{\text{fit}}(\xi), A_g^{\text{fit}}(\xi)\right) + L^{\text{fit}}\left((x - x_0); \Gamma_l^{\text{fit}}(\xi), A_l^{\text{fit}}(\xi)\right) \right\} \quad (\text{A.4})$$

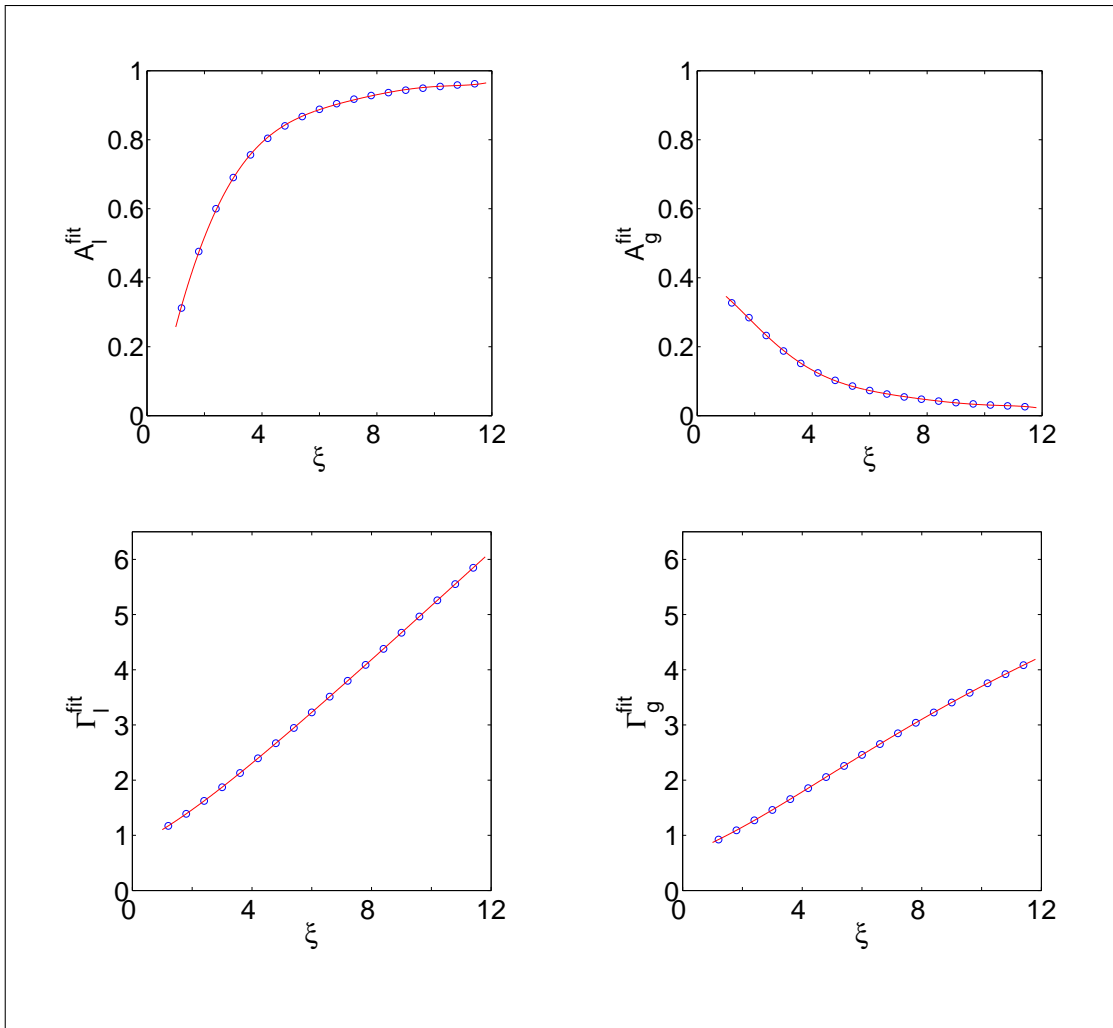


Abbildung A.1: Abhängigkeit der Amplituden  $A_l^{\text{fit}}$  und  $A_g^{\text{fit}}$  und der Halbwertsbreiten  $\Gamma_l^{\text{fit}}$  und  $\Gamma_g^{\text{fit}}$  der Fitfunktionen von der Breite  $\xi$  der Original-Lorentzfunktion. Die Symbole ( $\circ$ ) entsprechen den ermittelten Fitparametern, die durchgezogenen Linien sind angepasste Polynome 6. Grades.



# Literaturverzeichnis

- [Abbamonte 1999] P. Abbamonte, C. A. Burns, E. D. Isaacs, P. M. Platzman, L. L. Miller, S. W. Cheong und M. V. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 860 (1999) [1](#), [69](#)
- [Åsbrink 1970] S. Åsbrink und L.-J. Norrby, *Acta Cryst. B* **26**, 8 (1970) [35](#)
- [Åsbrink 1991] S. Åsbrink und A. Waśkowska, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 8173 (1991) [60](#)
- [Bair 1980] R. A. Bair und W. A. Goddard III, *Phys. Rev. B* **22**, 2767 (1980) [53](#), [54](#), [55](#)
- [Blume 1985] M. Blume, *J. Appl. Phys.* **57**, 3615 (1985) [5](#)
- [Bocharov 1998] S. Bocharov, G. Dräger, D. Heumann, A. Šimůnek und O. Šipr, *Phys. Rev. B* **58**, 7668 (1998) [59](#)
- [Bocharov 2001] S. Bocharov, Th. Kirchner, G. Dräger, O. Šipr und A. Šimůnek, *Phys. Rev. B* **63**, 045104 (2001) [55](#), [64](#)
- [Brouder 1990] C. Brouder, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 701 (1990) [57](#)
- [Caliebe 1997] W. A. Caliebe, *Inelastic X-Ray Scattering with High Energy Resolution*, Dissertation, Christian-Albrechts Universität zu Kiel (1997) [75](#)
- [Cowan 1981] R. D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, chap. 6, University of California Press, Berkeley (1981) [26](#)
- [de Groot 1991] F. M. F. de Groot, *X-Ray Absorption of Transition Metal Oxides*, Dissertation, Katholieke Universiteit Nijmegen (1991) [26](#)
- [Enkisch 1998] H. Enkisch, *Experimente zur  $\vec{k}$ -Selektivität der Resonant Inelastischen Röntgenstreuung an Valenzelektronen des Kupfers*, Diplomarbeit, Universität Dortmund (1998) [41](#)
- [Enkisch 2001] H. Enkisch, *Bloch  $\vec{k}$ -selective resonant inelastic scattering of hard x-rays at valence electrons of metals*, Dissertation, Universität Dortmund (2001) [58](#)

- [Eskes 1990] H. Eskes, L. H. Tjeng und G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **41**, 288 (1990) [2](#), [30](#), [34](#)
- [Ghijsen 1988] J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G. A. Sawatzky und M. T. Czyzyk, Phys. Rev B **38**, 11322 (1988) [2](#)
- [Grioni 1989] M. Grioni, M. T. Czyzyk, F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle und B. E. Watts, Phys. Rev. B **39**, 4886 (1989) [19](#), [55](#)
- [Hämäläinen 2000] K. Hämäläinen, J. P. Hill, S. Huotari, C.-C. Kao, L. E. Berman, A. Kotani, T. Ide, J. L. Peng und R. L. Greene, Phys. Rev. B **61**, 1836 (2000) [1](#), [73](#), [80](#)
- [Hannon 1988] J. P. Hannon, G. T. Trammell, M. Blume und D. Gibbs, Phys. Rev. Lett. **61**, 1245 (1988) [77](#)
- [Hasan 2000] M. Z. Hasan, E. D. Isaacs, Z.-X. Shen, L. L. Miller, K. Tsutsi, T. Tohyama und S. Maekawa, Science **288**, 1811 (2000) [1](#), [34](#)
- [Hüfner 1995] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer, Heidelberg (1995) [20](#)
- [Koffyberg 1982] F. P. Koffyberg und F. A. Benko, J. Appl. Phys. **53**, 1173 (1982) [19](#)
- [Landau 1980] L. D. Landau und E. M. Lifschitz, Lehrbuch der theoretischen Physik, Band IV, *Relativistische Quantentheorie*, Akademie-Verlag, Berlin (1980) [77](#)
- [Lytle 1995] F. W. Lytle, XAFS Datenbank der International XAFS Society (IXS), <http://ixs.csrii.iit.edu/IXS/index.html> (1995) [42](#)
- [Martin 1975] R. M. Martin und L. M. Falicov, Resonant Raman Scattering, in M. Cardona (Hrsg.) *Light Scattering in Solids*, Springer, Heidelberg (1975) [69](#)
- [Mizokawa 1996] T. Mizokawa, *Electronic structure of 3d transition-metal compounds with competing d-d Coulomb interaction and d-ligand hybridization*, Thesis, University of Tokyo (1996) [29](#)
- [Mizokawa 2000] T. Mizokawa, D. I. Khomskii und G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **61**, R3776 (2000) [29](#)
- [Mott 1949] N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. A **62**, 416 (1949) [1](#)
- [Platzman 1998] P. M. Platzman und E. D. Isaacs, Phys. Rev. B **57**, 11107 (1998) [73](#)

- [Sakurai 1967] J. J. Sakurai, *Advanced Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, London (1967) 9
- [Sawatzky 1984] G. A. Sawatzky und J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2339 (1984) 19
- [Sawatzky 1990] G. A. Sawatzky, On the Electronic Structure and Related Physical Properties of 3d Transition Metal Compounds, in J. G. Bednorz und K. A. Müller (Hrsg.) *Superconductivity*, Springer, Heidelberg (1990) 29
- [Schülke 1991] W. Schülke, Inelastic Scattering by Electronic Excitations, in G. Brown und D. E. Moncton (Hrsg.) *Handbook of Synchrotron Radiation*, Bd. 3, North Holland, Amsterdam (1991) 9, 72
- [Singh 1994] D. J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1994) 17
- [Šipr 1992] O. Šipr, J. Phys.: Condens. Matter **4**, 9389 (1992) 55
- [Sternemann 2000] C. Sternemann, *Final state interaction and temperature effects in Compton scattering from lithium*, Dissertation, Universität Dortmund (2000) 20
- [Sturm 1987] K. Sturm, Wechselwirkung von Licht und Materie, in W. Eberhardt (Hrsg.) *Synchrotronstrahlung zur Erforschung kondensierter Materie*, Forschungszentrum Jülich (1992) 4
- [Tranquada 1991] J. M. Tranquada, S. M. Heald, W. Kunmann, A. R. Moodenbaugh, S. L. Qiu, Y. Xu und P. K. Davies, Phys. Rev. B **44**, 5176 (1991) 54, 55
- [Tsutsui 1999] K. Tsutsui, T. Tohyama und S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **83**, 3705 (1999) 65
- [Varshalovich 1988] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, V. K. Khersonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum*, p. 132, World Scientific, Singapore (1988) 57
- [Wittkop 2000] C. Wittkop, *Spinselektive Messung der unbesetzten 5d Zustandsdichte von EuO mit resonanter unelastischer Röntgenstreuung (RIXS)*, Dissertation, Universität Dortmund (2000) 15
- [Wohlert 2000] F. N. Wohlert, *Ein hochauflösendes Spektrometer für die resonante unelastische Röntgen-Streuung*, Dissertation, Universität Dortmund (2000) 38, 39, 40

[Zaanen 1985] J. Zaanen, G. A. Sawatzky und J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985) [21](#), [22](#)

[Zhang 1988] F. C. Zhang und T. M. Rice, Phys. Rev. B **37**, 3759 (1988) [34](#)

[Zschornack 1989] G. Zschornack, *Atomdaten für die Röntgenspektroskopie*, Springer, Heidelberg (1989)

[14](#), [41](#)



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung des unelastischen Streuprozesses. . . . .	3
1.2	Schematische Darstellung der resonant unelastischen Streuung. . . . .	10
1.3	Definition der an der $K_{\alpha}$ -Emission beteiligten Energieniveaus. . . . .	12
1.4	Veranschaulichung des Faltungsintegrals zur Berechnung des Fluoreszenzspektrums. . . . .	14
2.1	Die elektronische Struktur eines Ladungstransfer Halbleiters. . . . .	22
2.2	Das ZSA Diagramm. . . . .	23
2.3	Energieniveau-Diagramm eines Ladungstransfer Halbleiters. . . . .	24
2.4	Kristallfeldaufspaltung in sphärischer, kubischer und tetragonaler Symmetrie. . . . .	28
2.5	Orbitale des $(\text{CuO}_4)^{6-}$ Clusters. . . . .	31
2.6	Energieniveau-Diagramm des $(\text{CuO}_4)^{6-}$ Clusters. . . . .	33
2.7	Darstellung des Zhang-Rice Singulett. . . . .	34
2.8	Kristallstruktur von CuO. . . . .	36
3.1	Darstellung des Rowland-Spektrometers. . . . .	38
3.2	Schematische Darstellung der Rowland-Geometrie. . . . .	40
3.3	Fluoreszenzkanten von Kupfer und CuO. . . . .	42
3.4	$K_{\alpha_1}$ -Fluoreszenzspektren von Kupfer in CuO. . . . .	43
3.5	$K_{\alpha_1}$ -Fluoreszenzspektren von Kupfer in CuO (Vergrößerung für $E_0 < 8983$ eV). . . . .	44
3.6	Driftverhalten der Primärenergie. . . . .	46
3.7	Fitergebnis der Struktur <b>A</b> . . . . .	50
3.8	Fitergebnis der Struktur <b>B</b> . . . . .	51
3.9	Fitergebnis der Struktur <b>C</b> . . . . .	52
3.10	Vergleich zwischen gemessener und berechneter CuO Absorptionskante. . . . .	55

3.11	Polarisationsabhängigkeit des Kupfer $K_{\alpha_1}$ -Spektrums von CuO . . . .	60
3.12	Darstellung des gewählten Koordinatensystems. . . . .	61
3.13	Partielle Spektralgewichte der p-Orbitale. . . . .	62
3.14	Partielle Spektralgewichte der d-Orbitale. . . . .	63
4.1	Schematische Darstellung der resonant unelastischen Streuung mit Shakeup-Prozess. . . . .	69
4.2	Emissionsspektrum von CuO mit Shakeup-Satellit. . . . .	71
4.3	Energieverlustspektren von CuO bei verschiedenen Streuwinkeln. . . .	72
4.4	Darstellung der vertikalen Streugeometrie. . . . .	73
4.5	Darstellung der horizontalen Streugeometrie. . . . .	74
4.6	Energieverlustspektren von CuO bei verschiedenen Streuwinkeln in vertikaler Streugeometrie. . . . .	75
4.7	$\hat{q}$ -Abhängigkeit der Shakeup-Satelliten Intensität. . . . .	76
4.8	Simulation der Streuwinkelabhängigkeit der resonant elastischen Streuung . . . . .	79
4.9	Anregungsenergieabhängigkeit des Shakeup-Satelliten. . . . .	81
4.10	Modellfunktion zur Beschreibung der Energieabhängigkeit des Shakeup-Satelliten . . . . .	83
4.11	Simulation der Energieabhängigkeit des Shakeup-Satelliten. . . . .	87
A.1	Abhängigkeit der Amplituden und Halbwertsbreiten der Fitfunktionen von der Breite $\xi$ der Original-Lorentzfunktion . . . . .	95

# Danksagung

An erster Stelle bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. *Winfried Schülke* für die Vergabe des Themas, seine ständige Diskussionsbereitschaft und für das Vertrauen und die Unterstützung in der Zeit, als sich die experimentellen Daten zu widersprechen schienen.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe EIB danke ich für ihre Hilfe und die Bereitschaft zu zahllosen Diskussionen. Besonderen Dank schulde ich *Hartmut Enkisch*, Dr. *Rainer Heise*, Dr. *Klaus Höppner*, Dr. *Axel Kaprolat*, Dr. *Christian Sternemann*, Dr. *Christof Wittkop* und *Cord Wöhning* für ihre Unterstützung bei den vielen Messschichten am HARWI.

Ohne die Erfahrung und den persönlichen Einsatz von Dr. *Keijo Hämäläinen*, Dr. *Axel Kaprolat* und *Aleksi Mattila* wäre die Messzeit an der NSLS nicht möglich gewesen.

Ich danke Herrn Dr. *Aleksi Soininen* für die Erläuterungen und die Diskussionen im Zusammenhang mit der störungstheoretischen Behandlung der Zwischenzustands-Wechselwirkung.

Dr. *Christian Sternemann* opferte Teile seiner Freizeit, um diese Arbeit zu lesen und auf Fehler zu korrigieren.

Diese Arbeit wurde gefördert durch das Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie unter der Förderkennziffer 05 ST 8 HRA.

Schließlich danke ich meiner Verlobten *Julia Lempik* für den Rückhalt und die liebevolle Geduld vor allem während der letzten Monate vor Abschluss dieser Arbeit und meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht haben.