

Nichtlineare Magneto-Optik an Fe Monolagen

Dissertation



zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Jörg Patrick Dewitz
geb. am: 20. Juli 1968 in: Hannover

Gutachter:

1. Prof. Dr. J. Kirschner
2. Prof. Dr. W. Hergert
3. Prof. Dr. M. Scheffler

Halle (Saale), 11. Nov. 1998

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theorie I: Mikroskopische Formulierung	10
2.1	$\chi^{(1)}$ und $\chi^{(2)}$	11
2.2	FLAPW-WIEN95	13
2.3	Spin-Bahn-Kopplung	16
2.4	Optische Dipol-Matrixelemente	20
2.5	SHG an Filmen	24
2.6	Symmetrie-Klassifizierung von $\chi^{(2)}$	27
2.7	makroskopische Symmetrien	29
3	Theorie II: Makroskopische Formulierung	32
3.1	Berechnung der zweiten Harmonischen	32
3.2	Ableitung der nichtlinearen Kerr-Winkel	35
3.3	Lineare magneto-optische Effekte	37
4	Ergebnisse I: Freistehende Monolagen	40
4.1	Freistehende Fe(001) Monolagen	40
4.2	Numerische Genauigkeit der Symmetrien	43
4.3	Konvergenz der Spektren	45
4.4	Genauigkeit der Matrixelemente	47
4.5	Lineare Suszeptibilität des Fe Volumens	48
4.6	Effekte der Spin-Bahn Kopplung	51
4.7	Abhängigkeit der Kerr-Winkel vom magnetischen Moment	53
4.8	Auswirkungen der <i>halben Integration</i>	53
4.9	Konvergenz der elektronischen Struktur	56
5	Ergebnisse II: Doppellagen	58
5.1	Kerr-Winkel der Fe/Cu(001) Doppellage	58
5.2	lineare vs. nichtlineare Kerr-Winkel	62
5.3	Substrateffekte	65
5.4	Spektrale Analyse	68
5.5	Kerr-Winkel bei (001), (110) und (111) Oberflächen	72

5.6	Größe des zzz -Tensorelements	74
5.7	Einfluß des Abschirm-Terms, Intensitäten	74
5.8	Azimutalabhängigkeit	77
6	Zusammenfassung und Ausblick	82
	Anhang	86
A	Herleitung von $\chi^{(1)}$ und $\chi^{(2)}$	86
B	Spin-Bahn Matrixelemente	89
C	Dipolmatrixelemente	91
D	<i>halbe</i> Dipolmatrixelemente	92
E	$\chi^{(2)}$ -Symmetrieklassifizierung	93
	Literaturverzeichnis	95

Kapitel 1

Einleitung

Nichtlineare Magneto-Optik an Filmen

Die nichtlineare Magneto-Optik spielt seit dem Anfang der 90er Jahre eine immer größer werdende Rolle bei der Untersuchung von Eigenschaften magnetischer Filme und Multilagensystemen, einem bedeutenden und anwendungsrelevanten Gebiet der heutigen Forschung in der Physik. Aus der Reihe verwendeter Untersuchungsmethoden sticht die Frequenzverdopplung (Second Harmonic Generation, SHG) wegen ihrer besonderen Oberflächen- und Grenzflächen-Sensitivität hervor, die auch den Zugang zu verborgenen Grenzflächen im Bereich der Eindringtiefe des Lichts erschließt. Dazu kommt die starke Abhängigkeit vom Magnetismus. Neben der großen Bedeutung von Symmetrien – die Magneto-Optik kann allein aufgrund der Symmetriebrechung durch das Auftreten einer Magnetisierungsrichtung verstanden werden – hängen die optischen Effekte stark von der elektronischen Struktur ab. Dieser Tatsache soll in dieser Arbeit mit der Entwicklung einer Theorie, die das nichtlineare magneto-optische Signal direkt aus der Bandstruktur unter Einschluß der exakten Behandlung der Symmetrien ermittelt, Rechnung getragen werden. Zur präzisen Bestimmung der elektronischen Struktur wird dabei eine auf der Dichtefunktionaltheorie basierende sogenannte *ab initio* Methode verwendet.

Was ist nichtlineare Magneto-Optik?

Magneto-optische Effekte sind als Faraday- oder Kerr-Effekt bekannt. Uns interessiert hier nur der in Reflektion auftretende Kerr-Effekt, d.h. die Drehung der Polarisation des erzeugten Lichts relativ zur Polarisation des einfallenden Lichts durch die Magnetisierung der Probe. Dieser Effekt ist in Abb. 1.1 schematisch für eine Magnetisierung in der Probenebene und der Einfallsebene des Lichts, der sogenannten longitudinalen Konfiguration, dargestellt. Zusätzlich zur Drehung der Polarisationsrichtung wird das erzeugte Feld elliptisch polarisiert. Die Beobachtbarkeit des nichtlinearen magneto-optischen Kerr-Effekts (Nonlinear Magneto-Optical Kerr Effect, NOLIMOKE), oder genauer gesagt des magneto-optischen

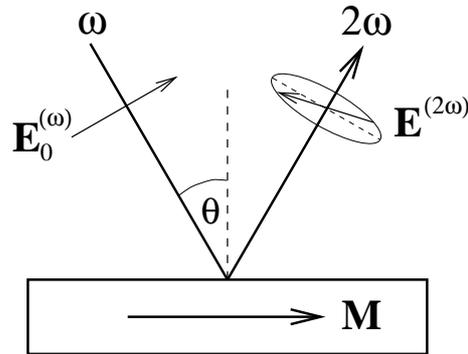


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des Kerr-Effekts in der nichtlinearen Optik. Die Magnetisierung \mathbf{M} induziert eine Drehung der Polarisation des erzeugten zweiten Harmonischen Lichts $\mathbf{E}^{(2\omega)}$ im Vergleich zum einfallenden Licht $\mathbf{E}^{(\omega)}$. Zusätzlich ist das SHG Signal elliptisch polarisiert.

Kerr-Effekts in der nichtlinearen Optik, wurde von Pan, Wei und Shen [1] sowie Hübner und Bennemann [2] unabhängig voneinander vorausgesagt. Während in [2] eine elektronische Beschreibung des Effektes benutzt wurde (siehe Abschnitt 2.1), nutzten Pan, Wei und Shen die spezielle Bedeutung der Symmetrien in der Magneto-Optik [3]. Sie führten eine gruppentheoretische Symmetrieklassifikation des nichtlinearen Suszeptibilitätstensors durch. Das Auftreten einer Magnetisierung reduziert i.allg. die Anzahl der Symmetrien des Systems. Dadurch werden im Suszeptibilitätstensor, der den Zusammenhang zwischen dem reflektierten und einfallendem Licht beschreibt, zusätzliche Elemente induziert, die dementsprechend auch als magnetische Elemente bezeichnet werden. Für hochsymmetrische Systeme besitzen sie die wichtige Eigenschaft, daß sie ihr Vorzeichen unter Magnetisierungsumkehr wechseln, während das der nichtmagnetischen Tensorelemente, die auch ohne Magnetisierung auftreten, gleich bleibt. Die magnetischen Effekte sind im nichtlinearen Fall i.allg. stärker ausgeprägt als in der linearen Optik. Neben größeren Kerr-Winkeln [4, 5, 6], die in geeigneten optischen Konfigurationen Werte bis zu 90° annehmen können [7, 8, 9], hängt auch die Größe der Intensitäten stärker vom Magnetismus ab [10]. Ihre besondere Oberflächen- und Grenzflächensensitivität erhält die nichtlineare Optik in Frequenzverdopplung durch die Tatsache, daß SHG in niedrigster Ordnung (Dipolbeiträge) nur in Bereichen auftritt, in denen die Inversionssymmetrie lokal gebrochen ist [11]. Da die meisten Kristalle von Übergangsmetallen Inversionssymmetrie aufweisen, ist das SHG-Signal damit oberflächen- bzw. grenzflächenspezifisch. Experimentell wurde der Einfluß der Magnetisierung auf die zweite Harmonische zum ersten Mal 1991 an einem Fe(110)-Kristall beobachtet [12]. Seitdem ist die Anwendbarkeit auf viele Phänomene gezeigt worden.

Aufgrund der Oberflächensensitivität, wie auch dem Auftreten von lokalen Feldverstärkungseffekten an rauen Oberflächen [13], ist die Frequenzverdopplung als Methode zur Untersuchung und Spektroskopie von Oberflächeneffekten

wie z.B. Adsorption, Diffusion, Oberflächenreaktionen, Symmetrie- und Strukturänderungen weit verbreitet. Die nichtlineare Magneto-Optik bekommt ihre Bedeutung durch das starke Interesse an magnetischen Filmen, hier im speziellen von $3d$ -Übergangsmetallen.

Magnetische dünne Filme

Zwei Aspekte sind verantwortlich für das Interesse an magnetischen Systemen in reduzierten Dimensionen: (i) die magnetischen Eigenschaften hängen stark von strukturellen Änderungen ab und (ii) die durch die Spin-Bahn Kopplung induzierten Effekte wie Magnetische Anisotropie und Riesenmagnetwiderstand (GMR) sind erheblich stärker in reduzierten Dimensionen. Während die magnetische Anisotropie in zweidimensionalen Systemen generell aufgrund der reduzierten Symmetrie und des damit verbundenen Kristallpotentials größer ist, kommt die starke strukturelle Abhängigkeit des Magnetismus vom Magneto-Volumen Effekt, d.h. der Abhängigkeit des magnetischen Moments vom Atomvolumen [14, 15, 16]. Die Änderung des Atomvolumens wird hierbei durch die Unterschiede zwischen den Gleichgewichtsgitterkonstanten des Substrat- und Filmsystems und die dadurch induzierten strukturellen Änderungen hervorgerufen. Dabei nimmt der Magnetismus in reduzierten Dimensionen zu. Noch reichhaltigere Effekte können durch die Kombination von Filmen verschiedener Materialien erzeugt werden. Dadurch wird es möglich, spezielle magnetische Eigenschaften durch die Herstellung von geeigneten Strukturen zu erzeugen. Magnetfeld-Sensoren, die auf dem GMR beruhen, werden bereits industriell verwendet.

Eines der am meisten untersuchten Beispiele ist das System Fe/Cu(001). Es besitzt ein reiches magnetisches Phasendiagramm im Bereich von ein bis elf Fe Lagen [17, 18, 19, 20], dessen Eigenschaften mit strukturellen Phasenänderungen korrelieren. U.a. treten stark verzerrte fcc Strukturen auf, der Zwischenlagenabstand ist relaxiert (was zur sogenannten fct Struktur führt) und die Positionen der Atome sind sowohl in der Filmebene als auch senkrecht dazu verschoben [21, 22]. Die Struktur der Filme wird dabei wesentlich von den Präparationsbedingungen geprägt [23, 24].

NOLIMOKE-Experimente an diesem System verdeutlichten die Eignung der nichtlinearen Optik zur Analyse von Oberflächen. So konnte gezeigt werden, daß in einem gewissen Dickenbereich des Fe eine magnetische Ordnung nur an der Oberfläche auftritt [25]. In anderen Experimenten wurde der NOLIMOKE verwendet, um Quantum Well Zustände [26, 27, 28] und magnetische Domänen [29] zu detektieren. Die Bedeutung erhöhter magnetischer Momente an Stufenatomen konnte gezeigt werden [30]. Weitere experimentelle und theoretische Arbeiten untersuchten das Verhalten der Magnetisierung auf der Femtosekunden Zeitskala [31, 32]. Die Abhängigkeit der SHG von antiferromagnetischen Ordnungen an der Oberfläche wurde vorausgesagt [33].

Aspekte der theoretischen Beschreibung nichtlinearer magneto-optischer Effekte

Fällt Licht auf eine Probe, werden die Ladungen polarisiert, die wiederum Felder erzeugen, die dann die tatsächliche Wirkung des einfallenden Lichts modifizieren (Abschirm-Effekte). In der nichtlinearen Optik, die bei größeren Feldstärken auftritt, muß zusätzlich noch die Erzeugung und Ausbreitung des nichtlinearen Signals berücksichtigt werden. In Metallen ist die mikroskopische Beschreibung dieses Phänomens ein komplexes Problem. Die angeregten Elektronen sind teilweise delokalisiert, teilweise aber auch lokalisiert. Im Fall von Metallen freier Elektronen kann die Erzeugung der zweiten Harmonischen vereinfacht beschrieben werden. Die Elektronen können hier als vollständig delokalisiert angenommen werden, und der Einfluß der Atomrümpfe reduziert sich auf einen positiven Ladungshintergrund (Jellium Modell). So konnte von Liebsch und Mitarbeitern der Ursprung der SHG in diesen Metallen sehr genau berechnet werden [34, 35]. Auch die Auswirkung von Deckschichten [36] und die SHG an Oberflächen mit Stufen [37] konnte so untersucht werden. In diesen Systemen wird das Signal von den kollektiven Anregungen, den sogenannten Plasmonen (Intrabandanregungen), dominiert.

Zur Erweiterung dieser Theorien auf anisotrope Beiträge mußten auch hier Bandstruktureffekte (Interbandanregungen) berücksichtigt werden [38]. Bei Übergangsmetallen sind diese dann dominant. Im Bereich der optischen Anregungen liegt eine Vielzahl von Bändern vor, so daß immer resonante Interbandanregungen auftreten und die Effizienz der SHG wächst. Dieser Übergang konnte experimentell besonders gut an Cu beobachtet werden. In diesem Metall liegt die Oberkante des d -Bandes ca. 2 eV unterhalb der Fermi-Energie. Experimentell steigen die SHG Intensitäten daher für Photonenenergien oberhalb von etwa 1.5 eV stark an [39]. Im Fall von magnetischen Filmen ist die genaue Behandlung der lokalisierten d -Elektronen allerdings schon allein aufgrund der Tatsache, daß sie die magnetischen Eigenschaften tragen, notwendig. Die ersten theoretischen Arbeiten zur nichtlinearen Magneto-Optik von Hübner und Bennemann [2] basierten daher schon auf Bandstrukturmethoden. Im Vergleich zu den oben beschriebenen Herangehensweisen bei der Berechnung der nichtlinearen Optik an freien Elektronen-Metallen wurde also gewissermaßen ein komplementärer Ansatz gewählt.

Die genauesten Ergebnisse für elektronische Strukturen magnetischer dünner Filme liefern die sogenannten *ab initio* Methoden. Sie verdanken ihren Namen der Tatsache, daß hier, basierend auf der Dichtefunktionaltheorie [40, 41], der Grundzustand parameterfrei bestimmt wird. Die Anwendbarkeit von *ab initio* Methoden auf magnetische dünne Filme wird begünstigt durch die Tatsache, daß sich die relevanten magnetischen Effekte in Dickenbereichen von ein paar Monolagen abspielen. Die meisten bekannten *ab initio* Rechnungen an magnetischen dünnen Filmen stehen im Zusammenhang mit der Untersuchung magneti-

scher Anisotropie-Energien. Als Beispiele seien hier Rechnungen für 3d-Metalle erwähnt, die den Einfluß der Hybridisierung mit dem Substrat [42], der Koordination und *d*-Band Füllung [43, 44] sowie die Entwicklung des magnetischen Moments an Oberflächen [45], Nanostrukturen [46] und metallischen Legierungen [47] betrachten. Zum Fe/Cu(001) System sind diverse Rechnungen bekannt, die neben Strukturaspekten [48] sowie der Anisotropie [49, 50] die Ausbildung verschiedener magnetischer Konfigurationen [51, 52] behandeln.

Die ersten theoretischen Arbeiten zum NOLIMOKE auf der Basis elektronischer Theorien benutzten semi-empirische *tight-binding* Methoden zur Berechnung von Ni Spektren [2, 53]. In nachfolgenden Arbeiten wurden die Berechnungen auf Fe Monolagen ausgeweitet und die Spektren auf deren elektronische Ursprünge untersucht [54]. Mit der Berechnung nichtlinearer magneto-optischer Spektren von Fe Filmen verschiedener Dicke wurde in Ref. [55] erstmals eine *ab initio* Methode zur Berechnung der elektronischen Struktur verwendet und die Abhängigkeit der Spektren von der Filmdicke sowie im Fall von Monolagen die Abhängigkeit von der Gitterkonstanten ausgerechnet. In allen diesen Rechnungen mußten entscheidende Näherungen gemacht werden.

Mikroskopischer Ursprung der Magneto-Optik

Mikroskopisch beruht die Magneto-Optik auf dem Zusammenspiel von Spin-Polarisation und Spin-Bahn Kopplung (spin-orbit coupling, SOC). Dies wurde erst 1955 von Argyres [56] gefunden. Klassisch kann man die auftretende Kerr-Drehung dadurch verstehen, daß die Spin-Bahn Kopplung auf das Elektron wie ein zusätzliches Magnetfeld wirkt und dann analog zur Lorentz Kraft, die Schwingungsrichtung des Elektrons dreht. Der entsprechende quantenmechanische Ausdruck läßt sich aus der Bewegungsgleichung des Impulsoperators unter Beschränkung des Hamilton-Operators auf den Spin-Bahn-Operator herleiten

$$-i\hbar\dot{\mathbf{p}} = [H_{soc}, \mathbf{p}] = [\lambda\mathbf{L} \cdot \mathbf{s}, \mathbf{p}] = \lambda\mathbf{p} \times \mathbf{s} . \quad (1.1)$$

Da die Drehung für unterschiedliche Spinrichtungen entgegengesetzt ist, resultiert beim Paramagneten wegen der Gleichbesetzung der beiden Spinsorten kein Kerr-Winkel. Hingegen tritt im Ferromagneten, bei dem die \uparrow und \downarrow Spins unterschiedlich besetzt sind, eine Netto-Rotation auf. Zur Beschreibung der Magneto-Optik ist daher neben den magnetischen Effekten die Einbeziehung der Spin-Bahn Kopplung elementar. In den oben genannten Arbeiten wurde sie in erster Ordnung Störungstheorie in den Wellenfunktionen behandelt. Neben dieser Näherung, die sich vor allem auf die Beschreibung magneto-optischer Effekte auswirkt, wurden die Dipol-Übergangsmatrixelemente konstant gesetzt. Damit war weder eine quantitative Berechnung der Intensitäten noch die explizite Behandlung der Symmetrieeigenschaften möglich, da die einzelnen Elemente der Suszeptibilitätstensoren nicht unterschieden werden konnten. Berechnet wurden zwei Spektren, die etwas über den Unterschied zwischen den magnetischen und

nichtmagnetischen Tensorelementen aussagten.

Ziel der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, eine Methode zur Berechnung der nichtlinearen Magneto-Optik an Übergangsmetallfilmen auf *ab initio* Basis zu entwickeln, die die oben erwähnten Näherungen vermeidet, so daß das optische Signal direkt aus der elektronischen Struktur folgt. Dies beinhaltet die Einbeziehung der SOC in die verwendete FLAPW Bandstrukturmethode WIEN95 [57] sowie die Berechnung der Dipol-Übergangsmatrixelemente aus den Wellenfunktionen. Damit ist es möglich, alle Eigenschaften des NOLIMOKE aus einer elektronischen Theorie zu berechnen, so daß quantitative sowie materialspezifische Eigenschaften des magneto-optischen Signals bestimmt werden können.

Dies wird an freistehenden Fe Monolagen und Fe/Cu Doppellagen (als erste Näherung für das System Fe auf Cu) mit verschiedenen Orientierungen und Magnetisierungsrichtungen demonstriert. Die Strukturen dieser Filme entsprechen, soweit nicht anders erwähnt, der fcc Struktur des Cu Volumens.

Die Größenordnung unserer an der Fe/Cu Doppellage berechneten nichtlinearen Kerr-Winkel stimmt gut mit experimentellen Werten überein. Wir finden einen starken Substrateffekt aufgrund der Hybridisierung der Fe und Cu Lagen, der sich in den nichtlinearen Kerr-Winkeln der Fe/Cu(001) Doppellage in einem ausgeprägten Maximum bei ca. 2 eV bemerkbar macht. Die nichtlinearen Kerr-Winkel liegen generell drei Größenordnungen über den linearen, was u.a. dadurch begründet ist, daß die nichtlinearen magnetischen und nichtmagnetischen Tensorelemente im Gegensatz zum linearen Fall von gleicher Größenordnung sind.

Die makroskopischen Symmetrieeigenschaften der Suszeptibilitätstensoren folgen in unseren Rechnungen direkt aus den Wellenfunktionen. Die Abhängigkeit der nichtlinearen magneto-optischen Effekte von der Spin-Bahn Kopplung und den magnetischen Momenten entspricht den aus Untersuchungen zur linearen Magneto-Optik bekannten Resultaten.

Aufbau der Arbeit

In Anlehnung an die Tatsache, daß bei der Beschreibung optischer Phänomene zwischen der Erzeugung der elektrischen Felder durch die Wechselwirkung des Lichts mit der Materie und der Ausbreitung der Felder unterschieden werden muß, ist der anschließende Theorieteil in zwei Kapitel unterteilt. Im ersten werden die Aspekte der mikroskopischen Beschreibung der zweiten Harmonischen dargestellt. D.h. neben der Berechnung der Suszeptibilitäten die in dieser Arbeit neu eingeführten Teile Spin-Bahn Kopplung, optische Dipol-Matrixelemente und zwei Varianten einer Näherung, die hier notwendig ist, um das System Vakuum/Film/Substrat, daß keine Translationsinvarianz senkrecht zu den Grenzflächen besitzt, unter Berücksichtigung der zur SHG-Erzeugung notwendigen Inversionssymmetriebrechung in endlichen Einheitszellen zu beschreiben. Im zwei-

ten Theoriekapitel werden die makroskopischen Aspekte, d.h. die Methoden zur Berechnung der Felder und Kerr-Winkel aus den Suszeptibilitäten, eingeführt.

Auch die Darstellung der Ergebnisse ist in zwei Kapitel unterteilt. Im ersten, mehr technischen Teil wird

- der Einfluß der Spin-Bahn Kopplung,
- der Einfluß der Magnetisierung,
- die Wiedergabe der Symmetrien durch die Wellenfunktionen

anhand von Monolagenrechnungen erörtert. Der zweite Teil enthält quantitative Ergebnisse zu den

- linearen und nichtlinearen Kerr-Winkeln,
- Substrateffekten,
- spektralen Abhängigkeiten der nichtlinearen Kerr-Winkel,
- absoluten Werten der Intensitäten,
- Azimuthalabhängigkeiten der Intensitäten,

die an Fe/Cu Doppellagen berechnet wurden.

Die Arbeit schließt mit Zusammenfassung und Ausblick. Die wichtigen Ergebnisse sind am Ende jeden Abschnitts stichwortartig und gekennzeichnet durch Pfeile "⇒" zusammengefaßt.

Kapitel 2

Theorie I: Mikroskopische Formulierung

Das in Reflektion erzeugte elektrische Feld \mathbf{E} ist i.allg. nicht eine Funktion der Frequenz des einfallenden Feldes ω allein, sondern es treten auch Anteile höherer Harmonischer auf. Es kann daher als Superposition von Vielfachen der Fundamentalfrequenz (hier mit dem Superskript $^{(i)}$ für die i -te Vielfache gekennzeichnet) geschrieben werden

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^{(0)} + \mathbf{E}^{(1)} + \mathbf{E}^{(2)} + \dots + \mathbf{E}^{(n)} + \dots \quad (2.1)$$

Die einzelnen Beiträge werden aus der Polarisation

$$P_i = \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \dots \quad , \quad (2.2)$$

die in der gleichen Weise wie die Felder entwickelt wird, berechnet. Hier steht E_i für die i -te Komponente des einfallenden Feldes. Die Wechselwirkung des einfallenden Lichts mit der Materie wird durch die Suszeptibilitäten $\chi^{(1)}$ und $\chi^{(2)}$ beschrieben. Sie enthalten alle Informationen über die elektronische sowie die räumliche Struktur des Materials, die sich im optischen Signal in der spektralen Abhängigkeit und Größe der Intensitäten und Kerr-Winkel sowie der Abhängigkeit von der optischen Konfiguration niederschlägt.

In diesem Kapitel werden die verwendeten Methoden zur Berechnung der Suszeptibilitäten dargestellt. Im einzelnen enthält es die

- Herleitung der Suszeptibilitäten,
- Berechnung der elektronischen Struktur,
- Einbeziehung der Spin-Bahn Kopplung,
- Berechnung der Dipolmatrixelemente,
- Behandlung der Inversionssymmetriebrechung,
- Wiedergabe der Symmetrien in der elektronischen Rechnung.

2.1 Der lineare und nichtlineare Suszeptibilitätstensor $\chi^{(1)}$ und $\chi^{(2)}$

Die mikroskopische Berechnung der nichtlinearen Suszeptibilität wurde in [2] entwickelt und basiert im wesentlichen auf der Erweiterung der Methode des selbstkonsistenten Feldes von Ehrenreich und Cohen [58] um die zweite Harmonische. Dazu wird im Hamilton-Operator

$$H = H_0 + V^{(1)}(\mathbf{r}, t) + V_s^{(2)}(\mathbf{r}, t), \quad (2.3)$$

der neben dem Operator des Systems ohne äußeres Feld H_0 , das Potential des äußeren Feldes $V^{(1)}$ enthält, das nichtlineare Abschirmpotential $V_s^{(2)}$ hinzugefügt. Zur Berechnung der Suszeptibilitäten $\chi^{(1)}$ und $\chi^{(2)}$ wird ein Ausdruck für die Änderung der linearen und nichtlinearen Dichten $n^{(1)}$ und $n^{(2)}$ hergeleitet. Sie hängen mit der Polarisation in Gl. (2.2) über

$$\nabla \mathbf{P}^{(i)}(\mathbf{q}, t) = e n^{(i)}(i\mathbf{q}, t) \quad (2.4)$$

zusammen. Unter Benutzung der Bewegungsgleichung des Dichteoperators $i\hbar\dot{\rho} = [H, \rho]$ läßt sich dann der Ausdruck für die Suszeptibilitäten ableiten. Eine ausführlichere Herleitung befindet sich im Anhang A. Für die lineare Suszeptibilität folgt in Dipolnäherung

$$\chi_{ij}^{(1)}(\mathbf{q}, \omega) = e^2 \sum_{\mathbf{k}, l, l'} \langle \mathbf{k}, l | i | \mathbf{k} + \mathbf{q}, l' \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, l' | j | \mathbf{k}, l \rangle \times \frac{f(E_{\mathbf{k}, l}) - f(E_{\mathbf{k} + \mathbf{q}, l'})}{E_{\mathbf{k}, l} - E_{\mathbf{k} + \mathbf{q}, l'} - \hbar(\omega + i\alpha)}. \quad (2.5)$$

Der Ausdruck besteht aus einer Summation über alle \mathbf{k} -Punkte und die Kombinationen der an dem linearen Fundamentalprozeß (siehe Abb. 2.1) beteiligten Bänder \mathbf{k}, l und $\mathbf{k} + \mathbf{q}, l'$. Der Quotient aus der Differenz der Fermifunktionen $f(E_{\mathbf{k}, l})$ und den Bandenergien $E_{\mathbf{k}, l}$, der die Energieresonanzen beschreibt, wird mit dem Produkt der Dipol-Übergangsmatrixelemente $\langle \mathbf{k}, l | i | \mathbf{k} + \mathbf{q}, l' \rangle$ und $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, l' | j | \mathbf{k}, l \rangle$, die die Wahrscheinlichkeit der beiden Übergänge angeben, gewichtet. Der Operator i steht für die i -te Komponente des Ortsoperators \mathbf{r} . Die Konstante α simuliert die endliche Lebensdauer der Endzustände und glättet das Spektrum durch Verbreiterung der Resonanzen.

Beim optischen Response unterscheidet man generell *Interband*- und *Intraband*-Übergänge, d.h. Übergänge zwischen den Bändern und Anregungen innerhalb eines Band. Die Intrabandübergänge, die die Plasmonen beschreiben, bilden in Metallen einen wesentlichen Beitrag. Wie von Pustogowa *et al.* [54, 59] gezeigt, sind sie im Prinzip in dieser Herleitung enthalten, wenn man die nullte Ordnung der Dipolapproximation (siehe Anhang A) berücksichtigt und den Limes $\mathbf{q} \rightarrow 0$ bildet. Man erhält dann den sogenannten Drude-Term, der hier jedoch numerisch nicht berechnet werden kann.

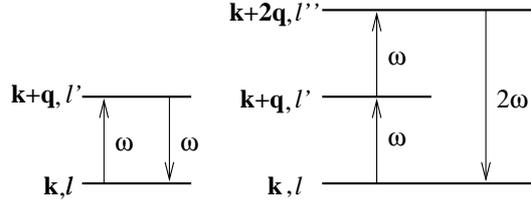


Abbildung 2.1: Elementarprozesse zur Beschreibung der linearen bzw. nichtlinearen Suszeptibilität in den Gl. (2.5) und (2.6).

Da beim Fundamentalprozeß der nichtlinearen Optik (siehe Abb. 2.1) drei Photonen beteiligt sind, tritt in der nichtlinearen Suszeptibilität das Produkt aus drei Übergangsmatrixelementen auf

$$\begin{aligned}
 \chi_{ijk}^{(2)}(2\mathbf{q}, 2\omega) &= e^3 \sum_{\mathbf{k}, l, l', l''} \{ \langle \mathbf{k} + 2\mathbf{q}, l'' | i | \mathbf{k}, l \rangle \langle \mathbf{k}, l | j | \mathbf{k} + \mathbf{q}, l' \rangle \\
 &\times \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, l' | k | \mathbf{k} + 2\mathbf{q}, l'' \rangle \frac{\frac{f(E_{\mathbf{k}+2\mathbf{q}, l''}) - f(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, l'})}{E_{\mathbf{k}+2\mathbf{q}, l''} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, l'} - \hbar\omega + i\hbar\alpha} - \frac{f(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, l'}) - f(E_{\mathbf{k}, l})}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, l'} - E_{\mathbf{k}, l} - \hbar\omega + i\hbar\alpha}}{E_{\mathbf{k}+2\mathbf{q}, l''} - E_{\mathbf{k}, l} - 2\hbar\omega + i2\hbar\alpha}} \\
 &\times \left[1 + 4\pi e^2 \sum_{ij} m_i m_j \sum_{\mathbf{k}, l, l''} \langle \mathbf{k}, l | \mathbf{r}_i | \mathbf{k} + 2\mathbf{q}, l'' \rangle \langle \mathbf{k} + 2\mathbf{q}, l'' | \mathbf{r}_j | \mathbf{k}, l \rangle \right. \\
 &\left. \frac{f(E_{\mathbf{k}+2\mathbf{q}, l''}) - f(E_{\mathbf{k}, l})}{E_{\mathbf{k}+2\mathbf{q}, l''} - E_{\mathbf{k}, l} - 2\hbar\omega + 2i\hbar\alpha} \right]^{-1} \}. \quad (2.6)
 \end{aligned}$$

In den Formeln für die Suszeptibilitäten treten keine Spin-Indizes auf, da der Spin bei Anwendung der Spin-Bahn Kopplung, die hier explizit berücksichtigt werden soll, keine Quantenzahl mehr ist. Der in der zweiten Zeile auftretende Bruch verknüpft die Energieresonanzen aller drei beteiligten Übergänge. Im Gegensatz zum linearen Fall resultiert hier, wegen der im Zähler auftretenden Differenz, im Limes $\mathbf{q} \rightarrow 0$ kein Intradbandbeitrag. Der letzte Term in den eckigen Klammern hat die Form einer linearen Suszeptibilität bei 2ω . Er ist für alle Tensorelemente gleich und gewichtet deren Größe, d.h. er sagt etwas über die lineare Ausbreitung des nichtlinearen Feldes aus und wird daher hier als nichtlinearer Abschirm-Term bezeichnet. Zusätzlich hängt er von der Richtung des erzeugten Feldes \mathbf{q} (m_i ist der i -te Richtungskosinus von \mathbf{q} bzgl. der Koordinate i) ab. Sein Einfluß wird in Abschnitt 5.7 auf Seite 74 diskutiert.

Zur Bestimmung der Suszeptibilitäten müssen folgende Größen berechnet werden:

- die Bänder $E_{\mathbf{k}, l}$ und Wellenfunktionen $|\mathbf{k}, l\rangle$,
- der Einfluß der Spin-Bahn Kopplung auf $E_{\mathbf{k}, l}$ und $|\mathbf{k}, l\rangle$,
- die optischen Dipol-Matrixelemente $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, l' | i | \mathbf{k}, l \rangle$.

2.2 Bestimmung der elektronischen Struktur, FLAPW-WIEN95

Die Bandenergien und die dazugehörigen Wellenfunktionen werden mit der auf der Dichtefunktionaltheorie basierenden FLAPW-Methode WIEN95 [57] berechnet.

Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie ist eine spezielle Näherungsmethode zur Beschreibung eines Vielteilchensystems. Sie stellt eine weit verbreitete Methode zur Berechnung von Festkörpereigenschaften dar und wird daher hier nur in ihren Grundzügen dargestellt. Für Details sei auf die Literatur verwiesen (z.B. [60, 61]).

Ausgangspunkt ist der Hamiltonoperator des elektronischen Vielteilchensystems (Coulomb-wechselwirkende Teilchen in einem externen Potential)

$$H = T + V + W \quad (2.7)$$

mit der kinetischen Energie T , dem Coulomb Wechselwirkungsterm W und dem externen Potential V . Unter der Annahme eines geeigneten Potentials V führt jede Lösung des Eigenwertproblems

$$H |\Phi\rangle = (T + V + W) |\Phi\rangle = E |\Phi\rangle \quad (2.8)$$

auf einen nicht entarteten Grundzustand des Vielteilchensystems

$$H |\Psi\rangle = E_{gs} |\Psi\rangle \quad (2.9)$$

mit der Grundzustandsenergie E_{gs} . Nach dem Theorem von Hohenberg und Kohn [40] kann die Abhängigkeit vom Potential V eineindeutig ersetzt werden durch die Abhängigkeit von der Dichte $n(\mathbf{r})$. Der Erwartungswert jeder Observablen O wird dann ein eindeutiges Funktional der Grundzustandsdichte

$$\langle \Psi[n] | O | \Psi[n] \rangle = O[n] . \quad (2.10)$$

Hohenberg und Kohn zeigten zusätzlich, daß die Grundzustandsdichte durch Minimierung des Funktionals der Gesamtenergie unter Variation der Dichte bei Annahme eines äußeren Potentials bestimmt werden kann:

$$E_0 = \min_n E_{v_0}[n] . \quad (2.11)$$

Ein wesentlicher Schritt zur Anwendbarkeit dieser Methode wurde von Kohn und Sham gemacht [41]. Sie beschrieben das Funktional der Energie durch den Ausdruck

$$\begin{aligned} E_v[n(\mathbf{r})] &= T_s[n(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' \\ &+ E_{xc}[n(\mathbf{r})] . \end{aligned} \quad (2.12)$$

Der Austausch- und Korrelationsanteil $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ wird von den anderen Beiträgen abgespalten. Er enthält alle Beiträge, die nicht im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie angegeben werden können.

Die Variation des Funktionals unter der Nebenbedingung der Teilchenzahlerhaltung führt auf die Gleichung

$$\frac{\delta T_s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \underbrace{v^{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}[n(\mathbf{r})]}_{v^{\text{eff}}} - \mu = 0, \quad (2.13)$$

die der Einteilchengleichung

$$[-\nabla^2 + v^{\text{eff}}(\mathbf{r})]\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.14)$$

entspricht. Damit ist das Vielteilchenproblem formal auf eine Einteilchengleichung von N Teilchen im Potential v^{eff} zurückgeführt worden. Die Dichte ergibt sich aus der Summation über die Betragsquadrate der Wellenfunktionen der besetzten Zustände

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.15)$$

Obwohl den ϵ_i im Prinzip keine physikalische Bedeutung zukommt, können sie für optische Berechnungen als Bandenergien mit den dazugehörigen Wellenfunktionen ψ_i interpretiert werden (auf die Problematik der Wellenfunktionen wird im Abschnitt 2.4 eingegangen). Probleme tauchen bei Bändern mit Energien weit oberhalb der Fermi-Energie auf. Da in der Dichtefunktionaltheorie in der hier dargestellten Form nur der Grundzustand (d.h. $T = 0$) berechnet wird, sind die Ergebnisse auf höher angeregte Systeme nicht anwendbar. Bei Anregungen im optischen Bereich ist dies jedoch vernachlässigbar¹.

In Gl. (2.12) sind bis auf den Austausch-Korrelationsanteil $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ alle Größen bestimmt. Über letzteren ist im Prinzip nichts bekannt. Er hängt vom jeweiligen System ab. In der *Lokalen Dichtenäherung* (LDA) wird das inhomogene Vielteilchensystem in erster Näherung als eine Aneinanderreihung von hinsichtlich ihrer Dichten unterschiedlichen homogenen Systemen aufgefaßt

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}^{LDA}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}. \quad (2.16)$$

Für spin-polarisierte Systeme führt man spinabhängige Beiträge ein (lokale Spin Dichtenäherung, LSDA), so daß magnetische Phänomene beschrieben werden können. In der Praxis werden viele verschiedene Parametrisierungen der Austausch-Korrelationsenergie verwendet, die vom homogenen Elektronengas abgeleitet werden. Im WIEN95 Programm sind es u.a. die LSDA und GGA

¹Das gilt natürlich nicht für ultrakurze Pulse mit hohen Energiedichten.

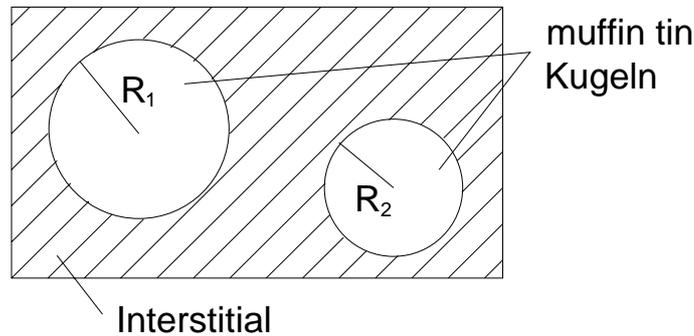


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Einheitszelle in der LAPW Methode. Sie wird zerlegt in die muffin-tin Kugeln mit Radien R_1 und R_2 entsprechend des jeweiligen Atoms und das Interstitial (Zwischenbereich). In beiden Bereichen werden unterschiedliche Funktionen zur Darstellung der Wellenfunktionen und Potentiale benutzt.

(verallgemeinerte Gradientennäherung) in der Parametrisierung von Perdew und Wang [62, 63]. Diese stark reduzierte Behandlung der Korrelationseffekte liefert i.allg. gute Ergebnisse, was darauf zurückzuführen ist, daß sich verschiedene vernachlässigte Terme gegeneinander aufheben. Nichtsdestoweniger gibt es bekannte Defizite für korrelierte Systeme in der Beschreibung der nichtbesetzten Bänder. So wird in Halbleitern die Größe der Bandlücke grundsätzlich unterschätzt. Im Fall von Übergangsmetallen tritt dieses Problem nicht auf. Nur Ni macht hier eine Ausnahme und zeigt deutliche Abweichungen von gemessenen Bandbreiten.

Zur numerischen Berechnung von Festkörpereigenschaften mittels der Dichtefunktionaltheorie wurden verschiedene Methoden eingeführt, die unter den Abkürzungen LMTO (Linear Muffin Tin Orbital), KKR (nach Korringa, Kohn und Rostoker), oder LAPW (s.u.) bekannt sind. Sie unterscheiden sich durch die Art der Darstellung der Wellenfunktionen und des Potentials, die für die numerische Genauigkeit und Handhabbarkeit wichtig ist.

Die FLAPW-Methode WIEN95

Das WIEN95-Programm führt eine selbstkonsistente Berechnung der Grundzustandsdichte durch. Nach der Wahl einer Startdichte $n_0(\mathbf{r})$ wird aus ihr das Potential berechnet und Gl. (2.14) gelöst. Aus den hier erhaltenen Wellenfunktionen wird die neue Dichte $n_1(\mathbf{r})$ bestimmt. Dieser Prozeß wird so lange durchgeführt, bis die Differenz in den totalen Energien zwischen zwei Schritten unter einen bestimmten Wert gefallen ist. Das Programm ist eine Realisierung der FLAPW (**F**ull-potential **L**inear **A**ugmented **P**lane **W**ave) Methode. Sie erhält ihren Namen durch die verwendete Basis der Wellenfunktionen und Potentiale. Die Methode der "fortgesetzten ebenen Welle" (APW) wurde zuerst von Slater [64, 65] entwickelt. Andersen [66] konnte dann mit der Linearisierung die APW Methode wesentlich verbessern.

Wie in Bandstrukturmethoden allgemein üblich werden Blochwellenfunktionen verwendet, d.h. man geht von Translationsinvarianz in allen drei Raumrichtungen aus. Die Wahl der Basisfunktionen beruht auf der Tatsache, daß das Potential zwischen den Atomrümpfen nahezu konstant ist, sich in der Nähe des Kerns jedoch ähnlich dem des freien Atoms verhält. Man wählt daher eine zweigeteilte Darstellung. Wie in Abb. 2.2 dargestellt wird die Einheitszelle in den Zwischenbereich (Interstitial) und die „muffin-tin“ (MT) Kugeln unterteilt. Im Interstitial benutzt man aufgrund des flachen Potentials ebene Wellen. In den MT-Kugeln ist das Potential eher kugelförmig, weshalb man hier Kugelflächenfunktionen Y_l^m benutzt. Beide Teile sind an der Kugeloberfläche stetig miteinander verbunden (augmentiert). In der LAPW Methode hat die Standardbasis dann in Abhängigkeit vom \mathbf{k} -Punkt $\mathbf{k}_i = \mathbf{k} + \mathbf{G}_i$ mit \mathbf{k} aus dem irreduziblen Teil der Brillouin-Zone und dem i -ten reziproken Gittervektor \mathbf{G}_i folgende Form

$$\phi_{\mathbf{k}_i} = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}(\mathbf{k}_i) u_l(r, E_l) + B_{lm}(\mathbf{k}_i) \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm} & r \leq R_{\text{MT}} \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}_i \mathbf{r}} & r > R_{\text{MT}} \end{cases} \quad (2.17)$$

mit Ω dem Volumen der Einheitszelle und den Koeffizienten A_{lm} und B_{lm} , die sich aus den Stetigkeitsbedingungen von $\phi_{\mathbf{k}_i}$ und $\partial\phi_{\mathbf{k}_i}/\partial r$ an der Kugeloberfläche ergeben. Die die radiale Abhängigkeit beschreibende Funktion $u_l(r)$ wird durch das Lösen der radialen Schrödinger Gleichung

$$\left[-\frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) \right] u_l(r) = E_l u_l(r) \quad (2.18)$$

bestimmt. Da hier neben der Funktion $u_l(r)$ selbst auch ihre Energieableitung $\dot{u}_l(r) = du_l(r)/d\epsilon|_{\epsilon=E_l}$ verwendet wird, spricht man von einer Linearisierung. Sie bewirkt, daß der Fehler in den Funktionen nur quadratisch von der Energie abhängt und daher in den Eigenwerten nur von vierter Ordnung ist. Da die Energien E_l , die bei der Berechnung der radialen Funktionen verwendet werden, nicht mit den Kohn-Sham Eigenwerten in Gl. (2.14) übereinstimmen, sondern in die jeweilige Bandmitte gelegt werden, müssen sie in jedem Variations-Zyklus neu bestimmt werden.

Die FLAPW Methode ist aufgrund ihrer speziellen Basis² gerade auch zur Behandlung von $3d$ Übergangsmetallen geeignet, deren elektronische Eigenschaften wesentlich durch die lokalisierten $3d$ Valenzelektronen bestimmt werden.

2.3 Spin-Bahn-Kopplung

Die Spin-Bahn Kopplung (SOC) ist ein relativistischer Effekt. Im WIEN95-Programm werden relativistische Effekte der Valenzelektronen in skalar relati-

²Auf die Erweiterung der Basis durch lokale Orbitale [67] wird hier nicht weiter eingegangen.

vistischer Näherung berücksichtigt³. Demnach werden Beiträge, die die Spins koppeln, im Gegensatz zu Beiträgen, die lediglich zu einer Verschiebung der Energien führen, wie z.B. der Darwin-Term, vernachlässigt [68]. Da die Spin-Bahn Kopplung zur Berechnung magneto-optischer Effekte notwendig ist, wurde das WIEN95-Programm im Rahmen dieser Arbeit um diese Wechselwirkung erweitert.

Die Einbeziehung der Spin-Bahn Kopplung erfolgt im sogenannten *Verfahren der zweiten Variation* (siehe Singh [69]). Hierbei wird die elektronische Struktur zuerst selbstkonsistent ohne SOC berechnet. In der Stufe der zweiten Variation löst man die Säkulargleichung, die Gl. (2.14) entspricht, inklusive Spin-Bahn Kopplung

$$\sum_{ij} \left\langle \phi_{\mathbf{k}_i}^{\text{sc}} | H^{\text{sc}} + H_{\text{so}} | \phi_{\mathbf{k}_j}^{\text{sc}} \right\rangle = \sum_{ij} \epsilon(q) c_i(q) \left\langle \phi_{\mathbf{k}_i}^{\text{sc}} | \phi_{\mathbf{k}_j}^{\text{sc}} \right\rangle . \quad (2.19)$$

Die selbstkonsistent bestimmten Größen sind hier mit einem oberen Index sc gekennzeichnet. Die $c_i(q)$ sind die Koeffizienten der Wellenfunktionen mit Spin-Bahn Kopplung

$$\psi(q) = \sum_i c_i(q) \phi_{\mathbf{k}_i} \quad q = 1, 2, \dots \quad (2.20)$$

zum Eigenwert $\epsilon(q)$. Diese Methode geht über eine störungstheoretische Behandlung hinaus, da die komplette Hamiltonmatrix neu ausgerechnet und diagonalisiert wird. Sie entspricht aber auch nicht einer selbstkonsistenten Einbeziehung der SOC, da praktisch nur eine Iteration durchgeführt und die Dichte nicht neu ausgerechnet wird. Bei Übergangsmetallen liefert diese Methode gute Ergebnisse, da die SOC hier sehr klein ist (ca. 50-60 meV in Fe).

Wie hier schematisch angedeutet ist

$$H_{\text{so}} = \begin{pmatrix} H_{\text{so}}^{\uparrow\uparrow} & H_{\text{so}}^{\uparrow\downarrow} \\ H_{\text{so}}^{\downarrow\uparrow} & H_{\text{so}}^{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} , \quad (2.21)$$

koppelt die SOC die Spins. Somit kann Gl. (2.19) nicht mehr getrennt für Spin \uparrow und \downarrow aufgestellt werden. Die Matrixgröße verdoppelt sich, was zu einer Verlängerung der Rechenzeit um einen Faktor acht führt, da die Diagonalisierung der Matrix in Gl. (2.19), die bei unseren Systemen mehr oder weniger die gesamte Rechenzeit verbraucht, mit der dritten Potenz der Matrixgröße skaliert.

Um das zu vermeiden, bietet es sich bei Übergangsmetallen aufgrund der geringen Größe der SOC an, die Matrix in Gl. (2.19) nicht bezüglich der Basisfunktionen, sondern bezüglich der im selbstkonsistenten Teil berechneten Wellenfunktionen aufzustellen. Dabei kann man sich dann auf Wellenfunktionen beschränken, deren Energien in dem Bereich liegen, der für das physikalische

³Die Rump fzustände werden unter Verwendung der Dirac Gleichung behandelt.

Problem relevant ist. Diese Methode führt zu einer drastischen Reduzierung der Matrixgröße und wurde daher in der neueren WIEN97-Version [70] benutzt. Sie wird hier jedoch *nicht* verwendet.

Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Ansätzen liegt insbesondere in der korrekten Beschreibung der Symmetrien der Wellenfunktionen. Die Einführung der Spin-Bahn Kopplung verringert die Anzahl der Symmetrien des Systems, da sie die Richtung der Spins festlegt, was in spin-polarisierten Systemen der Einführung einer Magnetisierungsrichtung gleichkommt. Diese Symmetriebrechung wird durch die reduzierte Matrix aufgrund der Details der Darstellung der Wellenfunktionen im WIEN95-Programm nicht wiedergegeben. Im Gegensatz dazu erfüllen die Wellenfunktionen der nicht reduzierten Matrix die Symmetrien des magnetischen Systems im Rahmen der numerischen Genauigkeit exakt (siehe Abschnitt 4.2). Dies ist eine notwendige Bedingung zur Trennung der einzelnen Tensorelemente der nichtlinearen Suszeptibilität, weshalb hier trotz des numerischen Mehraufwands Gl. (2.19) diagonalisiert wird.

Ein Vergleich der erhaltenen Energieeigenwerte mit unserer und der oben beschriebenen Methode [71], zeigte nur Abweichungen im Promille-Bereich.

Berechnung der Spin-Bahn Matrixelemente

Der SOC-Operator kann durch Entwicklung der Dirac-Gleichung nach Potenzen der Feinstrukturkonstante α gewonnen werden. Allgemein hat er die Form

$$H_{\text{so}} = \frac{\alpha^2}{2} \mathbf{s} \cdot (\vec{\nabla} V \times \mathbf{p}) . \quad (2.22)$$

Der Gradient des Potentials liefert nur in der Nähe des Kerns wesentliche Beiträge. Dort besitzt das Potential jedoch in guter Näherung eine sphärische Form, weshalb der Spin-Bahn Operator in der sphärischen Approximation

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} V &= \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{\partial V}{\partial r}, & r \leq R_{\text{MT}} \\ \frac{\partial V}{\partial r} &\equiv 0, & r > R_{\text{MT}} \end{aligned} \quad (2.23)$$

verwendet wird. Der Gradient wird durch die radiale Ableitung genähert und die Beiträge im Interstitial werden vernachlässigt, da das Potential hier nahezu konstant ist. Damit bekommt der Spin-Bahn Operator die Form

$$H_{\text{so}} = \frac{\alpha^2}{2} \mathbf{s} \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} = \frac{\alpha^2}{2} \mathbf{s} \cdot \mathbf{L} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} , \quad (2.24)$$

aus der sein Name ersichtlich wird.

Zur Berechnung der in Gl. (2.19) auftretenden Matrixelemente muß die explizite Form der Wellenfunktionen berücksichtigt werden. Dies ist im Anhang B

genauer dargelegt. Die radiale und die Winkelintegration werden getrennt durchgeführt. Damit erhält man den Ausdruck

$$\begin{aligned} \sum_{lmm'} \{ & \lambda_{uu}^l A_{lm}^* (\mathbf{k}_i) A_{lm'} (\mathbf{k}_j) \\ & + \lambda_{üü}^l B_{lm}^* (\mathbf{k}_i) B_{lm'} (\mathbf{k}_j) \\ & + \lambda_{uü}^l [A_{lm}^* (\mathbf{k}_i) B_{lm'} (\mathbf{k}_j) + B_{lm}^* (\mathbf{k}_i) A_{lm'} (\mathbf{k}_j)] \} \\ & \times \left\langle \sigma \left| \int d\Omega Y_{lm}^* (\hat{r}) \mathbf{s} \cdot \mathbf{L} Y_{lm'} (\hat{r}) \right| \sigma' \right\rangle . \end{aligned} \quad (2.25)$$

Die Faktoren λ_{uu}^l stellen die Spin-Bahn Kopplungskonstanten dar und geben die Stärke der Wechselwirkung für das jeweilige System wieder. Sie werden über die radiale Integration definiert

$$\begin{aligned} \lambda_{uu}^l & \equiv \frac{\alpha^2}{2} \int_{r < R_{\text{MT}}} dr u_l (r) r \frac{\partial V}{\partial r} u_l (r) , \\ \lambda_{uü}^l & \equiv \frac{\alpha^2}{2} \int_{r < R_{\text{MT}}} dr u_l (r) r \frac{\partial V}{\partial r} \dot{u}_l (r) , \\ \lambda_{üü}^l & \equiv \frac{\alpha^2}{2} \int_{r < R_{\text{MT}}} dr \dot{u}_l (r) r \frac{\partial V}{\partial r} \dot{u}_l (r) . \end{aligned} \quad (2.26)$$

Die Spin-Bahn Kopplungskonstanten unterscheiden sich also je nach dem Wert der Drehimpulsquantenzahl l und der Kombination der radialen Funktionen u_l bzw. \dot{u}_l .

Hermitizität der Spin-Bahn Matrixelemente

Aufgrund der Spin-Polarisation haben die beiden Spinsorten verschiedene Potentiale. Bei den Matrixelementen mit Spin-flip führt das dazu, daß die Hermitizität nur erfüllt ist, wenn der Mittelwert aus beiden Potentialen benutzt wird, da in die Kopplungskonstante immer das Potential des Spins der Wellenfunktion auf die der Operator angewendet wird, eingeht.

Drehungen der Magnetisierungsrichtung

Die Richtung der Magnetisierung wird nur durch Anwenden des Spin-Bahn Operators festgelegt. In der Regel ist dies die z -Richtung. Um die elektronische Struktur auch für andere Magnetisierungsrichtungen berechnen zu können, muß die Magnetisierung gedreht werden. Dies geschieht durch die Drehung des Spin-Operators.

Zur Definition der Rotationsmatrix betrachte man Abb. 2.3. Das Koordinatensystem (x_M, y_M, z_M) der gewünschten Magnetisierungsrichtung geht aus dem Koordinatensystem (x, y, z) durch

- a) Drehung um die z -Achse mit Winkel φ_M im Gegenuhrzeigersinn,

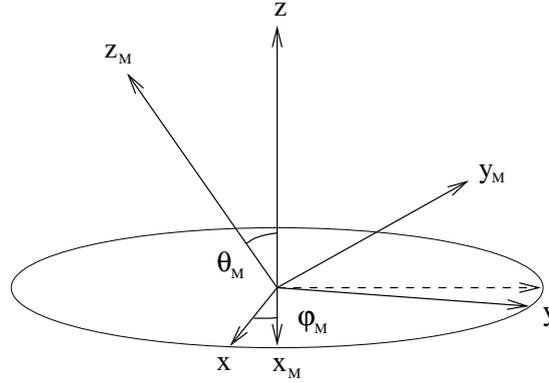


Abbildung 2.3: Definition der Winkel θ_M und φ_M der Drehmatrix in Gl. (2.27). Erst wird das Koordinatensystem um die z -Achse mit dem Winkel φ_M gedreht und dann mit dem Winkel θ_M um die x_M -Achse. z_M ist dann parallel zur neuen Magnetisierungsrichtung.

b) Drehung um die neue x_M Achse mit Winkel θ_M im Gegenuhrzeigersinn

hervor. Das entspricht einer Transformation mit den Eulerschen Winkeln $\alpha = \varphi_M$, $\beta = \theta_M$ und $\gamma=0$ [72]. Die Wahl des Winkels γ ist hier beliebig, da der Spin durch s_z und s^2 festgelegt ist und damit in der Ebene senkrecht zur z -Achse keine ausgezeichnete Richtung hat. Die Transformationsmatrix hat die Gestalt

$$R(\varphi_M, \theta_M) = \begin{pmatrix} \cos \varphi_M & \sin \varphi_M & 0 \\ -\cos \theta_M \sin \varphi_M & \cos \theta_M \cos \varphi_M & \sin \theta_M \\ \sin \theta_M \sin \varphi_M & -\sin \theta_M \cos \varphi_M & \cos \theta_M \end{pmatrix}. \quad (2.27)$$

Den Spin-Bahn Operator erhält man dann aus dem Skalarprodukt des mit Hilfe von $R(\varphi_M, \theta_M)$ gedrehten Spin-Operators (\uparrow und \downarrow Spin sind dann parallel zu der neuen Richtung) und dem Drehimpulsoperator.

Diese Vorgehensweise umfaßt auch die Inversion der Magnetisierungsrichtung, die in der Magneto-Optik von besonderer Bedeutung für das Verhalten der Tensorelemente und die Bestimmung magnetischer Effekte ist.

2.4 Optische Dipol-Matrixelemente

Die Dipol-Übergangsmatrixelemente können in verschiedenen Eichungen berechnet werden. Die Suszeptibilitäten in Gl. (2.5) und (2.6) wurden mit Orts-Matrixelementen hergeleitet. Der Ortsoperator ist aber kein wohl definierter Operator im Hilbert-Raum der Bloch-Wellenfunktionen, da er im Gegensatz zu diesen nicht die Periodizität des Gitters aufweist. Wendet man den Ortsoperator auf die Wellenfunktionen an, führt die Operation aus dem Hilbert-Raum heraus [73]. Im Rahmen der in Abschnitt 2.5 durchgeführten Manipulationen der Matrixelemente

im Ortsraum wurde auch die Berechnung der Matrixelemente unter Verwendung des Ortsoperators getestet, was jedoch zu keinem befriedigenden Ergebnis führte. Die Dipol Matrixelemente werden daher mit Hilfe des Impulsoperators $\mathbf{p} = \hbar/i\nabla$ berechnet⁴.

Die Matrixelemente in der Orts- und Impuls-Darstellung hängen für $i \neq j$ über die Beziehung

$$\langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_j \rangle = \frac{i\hbar}{m_0} \frac{\langle \psi_i | \mathbf{p} | \psi_j \rangle}{E_j - E_i} \quad (2.28)$$

zusammen, die sich aus den Kommutatoren $[H, \mathbf{r}]$ und $[H, \mathbf{p}]$ ergibt. Die im folgenden gezeigte Herleitung der Dipol-Matrixelemente im Rahmen des WIEN95-Programms entspricht der Ableitung von Abt [75], der uns auch eine Version seines Programms vor der Veröffentlichung in der WIEN97-Version [70] zur Verfügung stellte. Sie muß zur Berechnung der nichtlinearen Optik modifiziert werden (siehe folgenden Abschnitt), was in ähnlicher Form auch in [76] durchgeführt worden ist. Dort wurden jedoch andere Systeme berechnet und die SOC im Rahmen der früher benutzten Näherungen [2, 55] behandelt.

Matrixelemente im muffin-tin

Ein wesentlicher Schritt zur Ableitung einer analytischen Form für die Matrixelemente im Interstitial ist die Umformung des Nabla-Operators gemäß

$$\begin{pmatrix} \partial_x \\ \partial_y \\ \partial_z \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} \partial_x + i\partial_y \\ \partial_x - i\partial_y \\ \partial_z \end{pmatrix} . \quad (2.29)$$

Diese Form kann dann leicht in Kugelkoordinaten und Komponenten des Drehimpulsoperators \mathbf{L} (siehe z.B. Jackson [77]) ausgedrückt werden

$$\begin{aligned} \partial_x + i\partial_y &= e^{i\varphi} \sin \theta \partial_r - \frac{1}{r} \sin \theta L_z e^{i\varphi} + \frac{1}{r} \cos \theta L_+ , \\ \partial_x - i\partial_y &= e^{-i\varphi} \sin \theta \partial_r + \frac{1}{r} \sin \theta L_z e^{-i\varphi} - \frac{1}{r} \cos \theta L_- , \\ \partial_z &= \cos \theta \partial_r - \frac{1}{r} \sin \theta \partial_\theta . \end{aligned} \quad (2.30)$$

⁴Der Spin-Bahn Anteil im Impulsoperator kann vernachlässigt werden [74].

Wie im Anhang C genauer dargelegt wird, erhält man damit die Identitäten

$$\begin{aligned}
(\partial_x + i\partial_y) Y_l^m &= \partial_r \left(-K_{lm}^{(1)} Y_{l+1}^{m+1} + G_{lm}^{(1)} Y_{l-1}^{m+1} \right) \\
&\quad + \frac{1}{r} \left(l \cdot K_{lm}^{(1)} Y_{l+1}^{m+1} + (l+1) G_{lm}^{(1)} Y_{l-1}^{m+1} \right) \\
(\partial_x - i\partial_y) Y_l^m &= \partial_r \left(K_{lm}^{(3)} Y_{l+1}^{m-1} - G_{lm}^{(3)} Y_{l-1}^{m-1} \right) \\
&\quad - \frac{1}{r} \left(l \cdot K_{lm}^{(3)} Y_{l+1}^{m-1} + (l+1) G_{lm}^{(3)} Y_{l-1}^{m-1} \right) \\
\partial_z Y_l^m &= \partial_r \left(K_{lm}^{(5)} Y_{l+1}^m + G_{lm}^{(5)} Y_{l-1}^m \right) \\
&\quad - \frac{1}{r} \left(l \cdot K_{lm}^{(5)} Y_{l+1}^m - (l+1) G_{lm}^{(5)} Y_{l-1}^m \right).
\end{aligned} \tag{2.31}$$

Für die Integration zur Bildung der Matrixelemente heißt das, daß die Winkelintegration auf die Anwendung der Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen

$$\int d\Omega Y_l^{m*} Y_{l'}^{m'} = \delta_{mm'} \delta_{ll'} \tag{2.32}$$

zurückgeführt ist. In Gl. (2.31) können damit die Auswahlregeln der Dipolmatrixelemente $\Delta l = \pm 1$ und $\Delta m = 0, \pm 1$ sofort identifiziert werden. Berücksichtigt man die explizite Form der Basisfunktionen, so müssen zur Berechnung der Matrixelemente

$$\begin{aligned}
\left\langle \psi_i \left| \vec{\nabla} \right| \psi_j \right\rangle_{MT} &= \\
\sum_{l'm'} \sum_{lm} (A_{l'm',i}^* u_{l'} + B_{l'm',i}^* \dot{u}_{l'}) Y_{l'm'}^* &\begin{pmatrix} \partial_x + i\partial_y \\ \partial_x - i\partial_y \\ \partial_z \end{pmatrix} (A_{lm,j} u_l + B_{lm,j} \dot{u}_l) Y_{lm}
\end{aligned} \tag{2.33}$$

radiale Integrationen der Form

$$f(l, l', m, m') \equiv \int r^2 dr (A_{l'm',i}^* u_{l'} + B_{l'm',i}^* \dot{u}_{l'}) \partial_r (A_{lm,j} u_l + B_{lm,j} \dot{u}_l) \tag{2.34}$$

und

$$g(l, l', m, m') \equiv \int r^2 dr (A_{l'm',i}^* u_{l'} + B_{l'm',i}^* \dot{u}_{l'}) \frac{1}{r} (A_{lm,j} u_l + B_{lm,j} \dot{u}_l) \tag{2.35}$$

ausgeführt werden. Für die Matrixelemente in den muffin-tin Kugeln erhält man daraus unter Benutzung der vorher eingeführten Abkürzungen

$$\left\langle \psi_i \left| \vec{\nabla} \right| \psi_j \right\rangle = \sum_{l'm'} \sum_{lm} \left\{ f(l, l', m, m') \begin{pmatrix} (-K_{lm}^{(1)} \delta_{l',l+1} + G_{lm}^{(3)} \delta_{l',l-1}) & \delta_{m',m+1} \\ (K_{lm}^{(3)} \delta_{l',l+1} - G_{lm}^{(3)} \delta_{l',l-1}) & \delta_{m',m-1} \\ (K_{lm}^{(5)} \delta_{l',l+1} - G_{lm}^{(3)} \delta_{l',l-1}) & \delta_{m',m} \end{pmatrix} \right\}$$

$$+ g(l, l', m, m') \left\{ \begin{array}{cc} (lK_{lm}^{(1)}\delta_{l',l+1} + (l+1)G_{lm}^{(3)}\delta_{l',l-1}) & \delta_{m',m+1} \\ (-lK_{lm}^{(3)}\delta_{l',l+1} - (l+1)G_{lm}^{(3)}\delta_{l',l-1}) & \delta_{m',m-1} \\ (-lK_{lm}^{(5)}\delta_{l',l+1} + (l+1)G_{lm}^{(3)}\delta_{l',l-1}) & \delta_{m',m} \end{array} \right\}. \quad (2.36)$$

Impulsmatrixelemente im Interstitial

Da die Basisfunktionen im Interstitial aus ebenen Wellen bestehen, kann die Ableitung der Wellenfunktionen $\psi_i = 1/\sqrt{\Omega} \sum_n c_{n,i} e^{i\mathbf{k}_n \mathbf{r}}$ mit $c_{n,i} = c_i(\mathbf{G}_n)$ sofort ausgeführt werden

$$\nabla \psi_i = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_n c_{n,i} \nabla e^{i\mathbf{k}_n \mathbf{r}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_n c_{n,i} i\mathbf{k}_n e^{i\mathbf{k}_n \mathbf{r}}. \quad (2.37)$$

Das Integral wird berechnet, indem man das Produkt der Wellenfunktionen über die ganze Zelle integriert und die Beiträge der muffin-tin Kugeln hinterher abzieht. Ersteres ist gleich der Deltafunktion $\delta(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_n)$ multipliziert mit dem Volumen Ω der Einheitszelle.

Mit folgender Beziehung im Bereich der muffin-tin Kugeln

$$\int_{\alpha} d^3 r e^{i(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_n) \mathbf{r}} = \begin{cases} V_{\alpha} & \mathbf{G}_m = \mathbf{G}_n \\ 3V_{\alpha} \frac{\sin x - x \cos x}{x^3} e^{i(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_n) \mathbf{s}_{\alpha}} & \mathbf{G}_m \neq \mathbf{G}_n \end{cases} \quad (2.38)$$

ergibt sich für die Matrixelemente im Interstitial

$$\langle \psi_i | \mathbf{p} | \psi_j \rangle = \frac{\hbar}{\Omega} \sum_n c_{n,i}^* (\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \left[c_{m,i} \left(\Omega - \sum_{\alpha} V_{\alpha} \right) - \sum_{m \neq n} c_{m,j} 3V_{\alpha} \frac{\sin x - x \cos x}{x^3} e^{i(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_n) \mathbf{s}_{\alpha}} \right]. \quad (2.39)$$

Hermitizität der Dipol-Übergangsmatrixelemente

Der Impulsoperator ist hermitesch. D.h. die Impulsmatrixelemente sollten auch hermitesch sein, was analytisch jedoch nicht der Fall ist. Dieses Problem würde erst bei vollständigen Basissätzen verschwinden. Die Abweichungen von der Hermitizität sind i.allg. aufgrund der umfassenden Basissätze sehr gering. Bei der im nächsten Abschnitt gezeigten Behandlung der Integration der Matrixelemente muß jedoch eine explizite Hermitisierung durchgeführt werden.

2.5 Zwei Varianten zur Berechnung der zweiten Harmonischen an Filmen unter Ausnutzung 3-dimensionaler Translationsinvarianz

Bei der Berechnung der nichtlinearen Optik von magnetischen Filmen mit der hier verwendeten *ab initio* Methode taucht das generelle Problem auf, das System Vakuum/Film/Substrat, das keine Translationsinvarianz senkrecht zu den Grenzflächen besitzt, im Rahmen eines Programms zu berechnen, das Translationsinvarianz in allen drei Raumrichtungen voraussetzt. D.h. man kann nur endliche Einheitszellen benutzen, von deren Größe zusätzlich die benötigte Rechenzeit abhängt. Bei Rechnungen zur Strukturoptimierung des Systems Fe Monolage auf Cu Substrat würde man zur Lösung dieses Problems eine Einheitszelle der Form: Vakuum/Fe-Monolage/($2n+1$)-Lagen Cu/Fe-Monolage/Vakuum verwenden. Sie weist Inversionssymmetrie, wobei n so groß gewählt wird, daß die mittlere Cu Lage Volumen Eigenschaften besitzt ($n=2$ kann da schon eine zufriedenstellende Näherung liefern). Neben der Tatsache, daß Einheitszellen dieser Form Inversionssymmetrie aufweisen und damit keine SHG erzeugen, sind die optischen Berechnungen an Systemen dieser Größenordnung sehr zeitaufwendig, da die SOC-Beiträge an vielen \mathbf{k} -Punkten berechnet werden müssen.

In dieser Arbeit werden zwei verschiedene Lösungen zur Berechnung der nichtlinearen Optik eines Filmsystems unter Berücksichtigung der für die SHG notwendigen Inversionssymmetriebrechung verwendet.

(i) Halbe Integration

Die erste Methode wurde auf freistehende Fe Monolagen angewandt. Da diese immer inversionssymmetrisch bezüglich der Richtung senkrecht zur Lagenebene sind, werden die Dipol Übergangsmatrixelemente nur in der oberen Hälfte der Einheitszelle integriert [53]. Das ist äquivalent zum Nullsetzen der Wellenfunktionen in der unteren Hälfte und garantiert so die notwendige Inversionssymmetriebrechung. Diese Näherung wird im folgenden immer als *halbe Integration* bezeichnet. Freistehende Monolagen sind zwar kein reales System, bieten aber aufgrund des verringerten Rechenaufwands die Möglichkeit, Systeme mit komplizierteren lateralen Strukturen zu behandeln.

Bei der *halben Integration* wird die Inversionssymmetriebrechung sehr abrupt eingeführt, und es werden neue Übergänge induziert. Wie später gezeigt wird, liefert sie besonders im muffin tin keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Um quantitativ bessere Resultate zu bekommen, wurde daher noch eine zweite Variante angewendet.

(ii) Voller MT, halbes Interstitial

Hierbei wird unter die Monolage eine Substratlage gelegt. Dadurch ist die Inversionssymmetrie schon durch die Anordnung der Atome gebrochen, so daß die

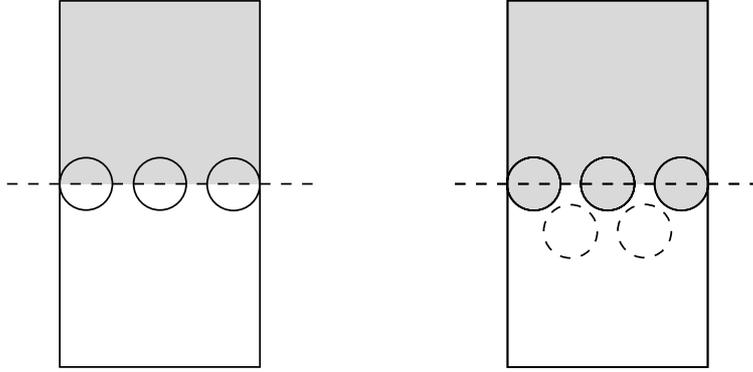


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der verwendeten Näherungen zur Berechnung der SHG von Monolagen. Bei der *halben Integration* links werden die Matrixelemente über die obere Hälfte integriert (grauer Bereich). Auch die MT-Kugeln werden nur halb integriert. Bei der zweiten Methode wird unter die Monolage zusätzlich eine Substratlage gelegt und über den halben Interstitial sowie den vollen muffin-tin der magnetischen Monolage integriert.

halbe Integration über die MT-Kugeln der Fe Monolage vermieden werden kann. Die Matrixelemente werden daher nicht nur über die obere Hälfte des Interstitials sondern auch über die gesamte MT-Kugel der Fe Monolage integriert. Die Substratschicht wird dabei nicht berücksichtigt, da sie elektronisch noch nicht dem Volumen entspricht und außerdem eine weitere Grenzfläche zum Vakuum darstellt, die ein zusätzliches SHG-Signal erzeugt. Neben der Vermeidung der Integration über den halben muffin-tin, hat diese Methode den Vorteil, daß durch die unvollständige Integration der Wellenfunktionen keine neuen Übergänge induziert werden, da die Inversionssymmetrie schon aufgrund der Anordnung der Atome gebrochen ist.

Beide Varianten sind in Abb. 2.4 schematisch dargestellt.

Halbe Integration des muffin-tin Bereichs

Die Einschränkung der Integration auf den halben muffin-tin beeinflußt nur die Integration bezüglich des Winkels θ . Damit wird im Vergleich zur vollen MT Integration nur die Anwendung der Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen in Gl. (2.32) verändert. Diese Integration kann analytisch durchgeführt werden. Es zeigt sich, daß die Integrale über die halben Kugeln abweichend von der Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen sind auch für $l + l' = \text{ungerade}$ ungleich Null sind. Damit ändern sich die Auswahlregeln bezüglich l , bezüglich m bleiben sie jedoch unverändert, da die φ -Integration weiter über den vollen Bereich läuft. Die neuen Auswahlregeln lauten

$$\Delta l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm 2n, \dots \quad \text{und} \quad \Delta m = 0, \pm 1 . \quad (2.40)$$

Halbe Integration im Interstitial

Beschränkt man die Ortsintegration über die ebenen Wellen auf die obere Hälfte der Einheitszelle, liefert das Integral unter Vernachlässigung der muffin-tin Kugeln nicht mehr die Deltafunktion, sondern

$$\int_{\Omega/2} e^{i\Delta\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \begin{cases} \frac{\Omega/2}{i\Delta G_z} e^{-i\Delta G_z \cdot z_0} & \Delta\mathbf{G} = 0 \\ \frac{2}{i\Delta G_z} e^{-i\Delta G_z \cdot z_0} & \Delta G_x = \Delta G_y = 0, \Delta G_z \neq 0 \text{ ungerade} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} . \quad (2.41)$$

D.h. es gibt einen zusätzlichen Beitrag, wenn die Differenz der z -Komponenten der Vektoren $\Delta\mathbf{G} = \mathbf{G}_m - \mathbf{G}_n$ ungerade ist, also einem ungeraden Vielfachen des reziproken Gittervektors in z -Richtung entspricht. z_0 ist die z -Komponente des Atoms der magnetischen Monolage.

Das Integral der ebenen Wellen über die halbe muffin-tin Kugel kann nur noch teilweise analytisch durchgeführt werden. Während der Realteil gleich dem halben Wert des Integrals über die ganze Kugel I ist, muß der Imaginärteil I_{Im} numerisch berechnet werden (siehe Anhang D). Für den Beitrag des Interstitials erhält man dann:

$$\begin{aligned} \langle \psi_i | \mathbf{P} | \psi_j \rangle = & \frac{\hbar}{\Omega} \sum_n c_{n,i}^* (\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \left[c_{n,j} \left(\frac{\Omega}{2} - \sum_{\alpha} V_{\alpha} - \sum_{\beta} \frac{V_{\beta}}{2} \right) \right. \\ & - \sum_{m \neq n} c_{m,j} \left\{ \frac{2i}{\Delta G_z | \Delta G_z \text{ ungerade}} - \sum_{\beta} \left(\frac{I}{2} + iI_{Im} \right) \right. \\ & \left. \left. - \sum_{\alpha} c_{m,j} 3V_{\alpha} \frac{\sin x - x \cos x}{x^3} \right\} e^{i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{s}_{\alpha}} \right] . \end{aligned} \quad (2.42)$$

Der Index α läuft dabei über alle Atome, deren muffin-tin Kugeln vollständig in der halben Zelle liegen, während β die Atome indiziert, deren muffin-tin Kugeln nur halb beitragen.

Orthogonalisierung bzw. Orthonormalisierung

Durch die Modifikationen der Integration der Matrixelemente, die dem Nullsetzen der Wellenfunktionen in ausgewählten Bereichen entspricht, sind die Wellenfunktionen i.allg. nicht mehr orthonormal. Daher wurden die neuen Wellenfunktionen mit folgendem Algorithmus

$$\langle \psi_f | \mathbf{P} | \psi_i \rangle \rightarrow \langle \psi_f | \mathbf{P} | \psi_i \rangle - \frac{\langle \psi_f | \psi_i \rangle}{\langle \psi_i | \psi_i \rangle} \langle \psi_f | \mathbf{P} | \psi_i \rangle \quad (2.43)$$

orthogonalisiert. Bei Verwendung der *halben Integration* wurden sie zusätzlich noch normiert

$$\langle \psi_f | \rightarrow \langle \psi_f | \psi_f \rangle^{-1/2} \langle \psi_f | , \quad (2.44)$$

was bei der Behandlung der Doppellagen nicht vorgenommen wurde. Die Hybridisierung der beiden Lagen führt dazu, daß einige Wellenfunktionen mehr an der unteren und andere mehr an der oberen Lage lokalisiert sind, was zur unterschiedlichen Gewichtung der Beiträge im optischen Signal führt. Die Gewichtung, die den Effekt der Hybridisierung beschreibt, würde durch die Normalisierung verfälscht werden.

2.6 Symmetrie-Klassifizierung von $\chi^{(2)}$

Eine wichtige Eigenschaft der SHG ist die im Vergleich zur linearen Optik erhöhte Symmetrie-Sensitivität. Die Symmetrien werden wiedergegeben durch die den Prozess beschreibenden Tensoren, die nach dem Neumannschen Prinzip invariant unter den Symmetrioperationen (l_{ij}) des Systems sind [78]

$$\chi_{ijk\dots}^{(n)} = l_{ii'}l_{jj'}l_{kk'}\dots\chi_{i'j'k'\dots}^{(n)} . \quad (2.45)$$

Da der Tensor der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi_{ijk}^{(2)}$ ein Tensor dritter Stufe ist, kann er mehr Symmetrien reflektieren als der Tensor der linearen dielektrischen Funktion ε_{ij} von zweiter Stufe. Im allgemeinen kann eine optische Methode $l + m$ -fache Rotations-Symmetrien auflösen [79], mit l der höchsten beteiligten Multipolordnung und m der Ordnung der Methode, für SHG also $l = 1$ (Dipol-Näherung) und $m = 2$ (zweite Harmonische).

Als Beispiel zur Symmetrieklassifizierung sei hier die (001)-Oberfläche eines fcc Kristalls betrachtet. Dieses System mit einer quadratischen Einheitszelle in der x - y -Ebene besitzt die Symmetrien (hier in Matrixschreibweise bezüglich der Koordinaten x , y und z):

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \\ & \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} . \end{aligned} \quad (2.46)$$

Im einzelnen sind dies die Inversion der x bzw. y Komponente, die Spiegelungen an den Diagonalen der x - y -Ebene und die 90° Rotationen. Aufgrund der ersten beiden Symmetrien verschwinden nach Gl. (2.45) alle Tensorelemente in denen x oder y ein- oder dreimal auftauchen (z.B. ist xzz wegen der ersten Symmetrioperation gleich $-xzz$ und damit Null). Für die übrigen fünf Tensorelemente ergeben sich dann mit der dritten Symmetrioperation folgende Beziehungen:

$$xxz = yyz , \quad zxx = zyy , \quad zzz . \quad (2.47)$$

Der Tensor der nichtlinearen Suszeptibilität besitzt somit die Form:

$$\chi^{(2)} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} 0 & 0 & 0 & 0 & xxz & 0 \\ 0 & 0 & 0 & xxz & 0 & 0 \\ zxx & zxx & zzz & 0 & 0 & 0 \end{array} \right). \quad (2.48)$$

Gl. (2.45) zeigt insbesondere das Verschwinden der SHG unter Inversionssymmetrie. Setzt man die Inversion ein, sind alle Elemente gleich ihrem Negativen, also Null.

Tritt eine magnetische Ordnung auf, reduzieren sich die Symmetrien weiter. Berücksichtigt man, daß die Magnetisierung ein axialer Vektor ist und sich damit entsprechend

$$M_i = \det(l)l_{ij}M_j \quad (2.49)$$

transformiert, reduziert eine Magnetisierung senkrecht zur Oberfläche ($\mathbf{M} \parallel \mathbf{z}$) die Anzahl der Symmetrien auf vier (90° Rotationen):

$$\left(\begin{array}{ccc} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right), \left(\begin{array}{ccc} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right), \left(\begin{array}{ccc} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right), \left(\begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right). \quad (2.50)$$

Das hat zur Folge, daß im Suszeptibilitätstensor

$$\chi^{(2)} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} 0 & 0 & 0 & xyz^- & xxz^+ & 0 \\ 0 & 0 & 0 & xxz^+ & -xyz^- & 0 \\ zxx^+ & zxx^+ & zzz^+ & 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \quad (2.51)$$

zwei zusätzliche Tensorelemente auftreten. Sie erzeugen die magneto-optischen Effekte. Wie in [1] gezeigt wurde, können die Tensorelemente in gerade (Index $^+$) und ungerade (Index $^-$) klassifiziert werden. Unter Magnetisierungsumkehr wechseln die ungeraden Tensorelemente ihr Vorzeichen, im Gegensatz zu den geraden Elementen, die invariant sind. Dieses konnte experimentell verifiziert werden [80]. Sie werden daher auch als magnetische bzw. nichtmagnetische Tensorelemente bezeichnet. Das entspricht der Tatsache, daß die magnetischen Tensorelemente in ungeraden Ordnungen von der Spin-Bahn Kopplung abhängen (gerade Ordnungen im Fall der nichtmagnetischen Tensorelemente) [81]. Zur Klassifizierung der Tensorelemente unter Magnetisierungsumkehr verwendet man eine Symmetrietransformation des Systems ohne Magnetisierung, die die Magnetisierung umkehrt. Gibt es diese Symmetrietransformation nicht, ist diese Art der Klassifizierung nicht möglich.

Die Tensoren aller in dieser Arbeit verwendeten Systeme sind im Anhang E aufgelistet.

2.7 Bestimmung der Symmetrien von $\chi^{(2)}$ aus den Wellenfunktionen

Für eine vollständige Behandlung der nichtlinearen Magneto-Optik auf der Basis einer elektronischen Theorie müssen die makroskopischen Symmetrien des Tensors explizit aus der Formel für die Tensorelemente

$$\chi_{ijk}^{(2)} \propto \sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} \sum_{l'l''} \langle \mathbf{k}l'' | r_i | \mathbf{k}, l \rangle \langle \mathbf{k}l | r_j | \mathbf{k}, l' \rangle \langle \mathbf{k}l' | r_k | \mathbf{k}, l'' \rangle \times \frac{\frac{f(E_{\mathbf{k},l''}) - f(E_{\mathbf{k}l'})}{E_{\mathbf{k},l''} - E_{\mathbf{k}l'} - \hbar\omega + i\hbar\alpha} - \frac{f(E_{\mathbf{k},l'}) - f(E_{\mathbf{k}l})}{E_{\mathbf{k},l'} - E_{\mathbf{k}l} - \hbar\omega + i\hbar\alpha}}{E_{\mathbf{k},l''} - E_{\mathbf{k},l} - 2\hbar\omega + i2\hbar\alpha}} \quad (2.52)$$

hervorgehen (der in Gl. (2.6) auftretende sogenannte Abschirm Term wird hier nicht betrachtet, da er die Symmetrieeigenschaften nicht beeinflußt). Die \mathbf{k} -Summation in Gl. (2.52) umfaßt die gesamte Brillouin-Zone (BZ) und kann nicht von vornherein auf den irreduziblen Anteil zurückgeführt werden. Zwar sind die Bandenergien an jedem Vektor \mathbf{k}' aus dem Stern⁵ von \mathbf{k} gleich [82], dies gilt jedoch i.allg. nicht für die Wellenfunktionen und damit auch nicht für die Übergangsmatrixelemente, die beide keine observablen Größen sind. Ihr Transformationsverhalten muß gesondert betrachtet werden.

Die Menge der \mathbf{k} -Punkte in der vollständigen Brillouin-Zone (BZ) kann zerlegt werden in die \mathbf{k} -Punkte im irreduziblen Bereich (IBZ) und die Anwendung aller Symmetrieoperationen \mathbf{R} der Symmetriegruppe \mathbf{G} des Kristalls auf sie. Die Summe in Gl. (2.52) läßt sich damit umformulieren in

$$\chi_{ijk}^{(2)} \propto \sum_{\mathbf{k} \in \text{IBZ}} \sum_{l'l''} F_{\mathbf{k}l'l''} \sum_{\mathbf{R} \in \mathbf{G}} \langle (\mathbf{D}_R \mathbf{k})l'' | r_i | (\mathbf{D}_R \mathbf{k})l \rangle \langle (\mathbf{D}_R \mathbf{k})l | r_j | (\mathbf{D}_R \mathbf{k})l' \rangle \times \langle (\mathbf{D}_R \mathbf{k})l' | r_k | (\mathbf{D}_R \mathbf{k})l'' \rangle, \quad (2.53)$$

wobei $F_{\mathbf{k}l'l''}$ den Quotienten aus Fermi-Funktionen und Energienennern bezeichnet. \mathbf{D}_R ist die Matrixdarstellung der Symmetrieoperation \mathbf{R} .

Eine Blochwellenfunktion $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ transformiert sich unter einer Punktgruppenoperation gemäß [83]

$$\mathbf{R}\phi_{\mathbf{k},l}(\mathbf{r}) = \lambda_{\mathbf{R}}^*(\mathbf{k}, l) \phi_{\mathbf{D}_R \mathbf{k}, l}(\mathbf{r}), \quad (2.54)$$

wobei $\lambda_{\mathbf{R}}(\mathbf{k}, l)$ ein Phasenfaktor mit Betrag eins ist. Da in Gl. (2.52) alle Wellenfunktionen jeweils als bra $\langle \mathbf{k}, l |$ und ket $|\mathbf{k}, l \rangle$ auftreten, spielen die Phasenfaktoren keine Rolle, da sie sich zu eins multiplizieren. Mit Gl. (2.54) kann daher die

⁵Der Stern eines \mathbf{k} -Punkts \mathbf{k}_i ist definiert als Menge aller \mathbf{k} -Punkte, die aus \mathbf{k}_i durch Anwendung der Symmetrietransformationen hervorgehen.

Symmetrietransformation, die in Gl. (2.53) nur auf den jeweiligen \mathbf{k} -Vektor angewandt wurde, auf die komplette Wellenfunktion ausgedehnt werden. Benutzt man dann noch

$$\langle R(\mathbf{k}, l) | r_i | R(\mathbf{k}, l') \rangle = \langle \mathbf{k}, l | R^{-1} r_i R | \mathbf{k}, l' \rangle = \langle \mathbf{k}, l | [D_R^{-1} \mathbf{r}]_i | \mathbf{k}, l' \rangle , \quad (2.55)$$

erhält man

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)} \propto \sum_{\mathbf{k} \in \text{IBZ}} \sum_{l, l''} F_{\mathbf{k} l l''} \sum_{\mathbf{R} \in \mathbf{G}} \langle \mathbf{k} l'' | [D_R^{-1} \mathbf{r}]_i | \mathbf{k} l \rangle \langle \mathbf{k} l | [D_R^{-1} \mathbf{r}]_j | \mathbf{k} l' \rangle \\ \times \langle \mathbf{k}, l' | [D_R^{-1} \mathbf{r}]_k | \mathbf{k}, l'' \rangle . \end{aligned} \quad (2.56)$$

D.h. die Transformation des \mathbf{k} -Punktes ist in eine Transformation der Dipol-Operatoren umgewandelt worden. Damit braucht man zur Berechnung des Suszeptibilitätstensors nicht über die volle Brillouin-Zone summieren, sondern nur über den irreduziblen Teil. Gl. (2.56) zeigt außerdem wie die Symmetrieeigenschaften der nichtlinearen Suszeptibilität aus der mikroskopischen Berechnung im \mathbf{k} -Raum aus Gl. (2.6) resultiert.

Die Symmetrieeigenschaften sind vollständig im Stern eines \mathbf{k} -Punktes enthalten, so daß nur die Summe über $\mathbf{R} \in \mathbf{G}$ betrachtet werden muß. Das Produkt der drei Übergangsmatrixelemente und deren Summation über alle Bänder an einem \mathbf{k} -Punkt sei mit

$$ijk_{\mathbf{k}} \equiv \sum_{l, l''} \langle \mathbf{k} l'' | r_i | \mathbf{k}, l \rangle \langle \mathbf{k} l | r_j | \mathbf{k}, l' \rangle \langle \mathbf{k} l' | r_k | \mathbf{k}, l'' \rangle \quad (2.57)$$

abgekürzt.

Als einfachstes Beispiel sei ein vollständig inversionssymmetrisches System genommen, das als Symmetrieoperationen nur die Inversion und die Identität besitzt. Da die Inversion das Vorzeichen der Komponenten r_i umkehrt, erhält man

$$\sum_{\mathbf{R} \in \mathbf{G}} ijk_{R\mathbf{k}} = ijk_{\mathbf{k}} - ijk_{\mathbf{k}} .$$

Alle Tensorelemente sind Null. Das entspricht der Tatsache, daß SHG in Dipolnäherung in inversionssymmetrischen Medien verschwindet. Betrachtet man das Beispiel der (001) Oberfläche mit senkrechter Magnetisierung aus dem vorangegangenen Abschnitt, so liegen vier Symmetrien vor. Für das Tensorelement $\chi_{yxx}^{(2)}$ ergibt sich dann

$$\sum_{\mathbf{R} \in \mathbf{G}} yxx_{R\mathbf{k}} = -yxx_{\mathbf{k}} + xyy_{\mathbf{k}} - xyy_{\mathbf{k}} + yxx_{\mathbf{k}} = 0 .$$

Es ist entsprechend der makroskopischen Symmetrieklassifikation Null. Für das Tensorelement $\chi_{zxx}^{(2)}$ gilt

$$\sum_{\mathbf{R} \in \mathbf{G}} zxx_{R\mathbf{k}} = zxx_{\mathbf{k}} + zyy_{\mathbf{k}} + zyy_{\mathbf{k}} + zxx_{\mathbf{k}} = 2zxx_{\mathbf{k}} + 2zyy_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{R} \in \mathbf{G}} zyy_{R\mathbf{k}} .$$

Es verschwindet nicht und man sieht auch sofort, daß es gleich dem $\chi_{zyy}^{(2)}$ Element ist. Die Berechnung der Tensorelemente ijk kann zwar auf die irreduzible Zone beschränkt werden, um jedoch die richtigen Faktoren zu erhalten, muß die Summe über die Symmetrieoperationen betrachtet werden, da sich das Tensorelement ijk nicht einfach als das Produkt der drei Matrixelemente von r_i, r_j, r_k multipliziert mit der Anzahl Symmetrietransformationen schreiben läßt.

Um zu sehen inwieweit die *ab initio* Wellenfunktionen die korrekten Symmetrien besitzen, muß getestet werden ob sich die Matrixelemente an verschiedenen \mathbf{k} -Punkten im Stern gemäß Gl. (2.55) transformieren (vergl. hierzu Abschnitt 4.2).

Kapitel 3

Theorie II: Makroskopische Formulierung

Im folgenden werden die hier verwendeten Methoden zur Berechnung der

- zweiten Harmonischen aus den Suszeptibilitäten,
- Kerr-Winkel,
- linearen magneto-optischen Effekte

dargestellt.

3.1 Berechnung der zweiten Harmonischen

Die grundlegenden Gleichungen zur Beschreibung der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen sind die Maxwell-Gleichungen. In makroskopischer Materie lauten sie [77]

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho & \quad , & \quad \nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 & \quad , & \quad (3.1) \\ \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 & \quad , & \quad \nabla \times \mathbf{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J} & \quad . \end{aligned}$$

Der Quellterm, der hier durch den Strom \mathbf{J} ausgedrückt wird, kann in elektrische und magnetische Multipole entwickelt werden (siehe z.B. [84]):

$$\mathbf{J} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + c \nabla \times \mathbf{M} - \frac{\partial(\nabla \cdot \mathbf{Q})}{\partial t} + \dots \quad (3.2)$$

\mathbf{P} ist das elektrische Dipolmoment, \mathbf{M} das magnetische Dipolmoment und \mathbf{Q} das elektrische Quadrupolmoment. Zur Berechnung der Optik beschränkt man sich in der Regel auf den elektrischen Dipol, da die Beiträge höherer Ordnung in erster

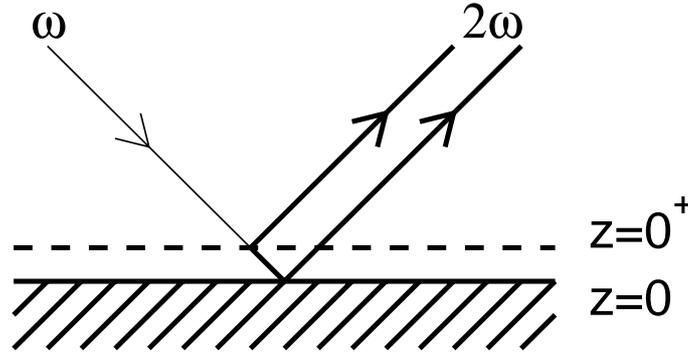


Abbildung 3.1: Lage des *surface sheets* bezüglich der Oberfläche der Probe nach [85]. Es strahlt Felder in zweiter Harmonischer nach oben und unten ab. Letzteres wird an der Oberfläche reflektiert und interferiert dann mit dem nach oben abgestrahlten.

Näherung vernachlässigbar sind. Damit kann die Wellengleichung für das lineare Feld und die zweite Harmonische

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}^{(j)}(j\omega) + \frac{\varepsilon(\omega)}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}^{(j)}(j\omega) = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}^{(2)} \delta_{2j} \quad j = 1, 2 \quad (3.3)$$

aufgestellt werden. In der nichtlinearen Optik ($j=2$) tritt ein Quellterm auf, während im linearen Fall ($j=1$) die Polarisation in der dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega)$ enthalten ist.

Die Beschreibung elektrodynamischer Effekte an Oberflächen und Grenzflächen weist ein grundsätzliches Problem auf [86]. Die Theorie der Elektrodynamik benutzt makroskopische Größen, wohingegen die zu beschreibenden Effekte in Bereichen mit mikroskopischer Ausdehnung auftreten. Zur elektrodynamischen Beschreibung der Erzeugung der zweiten Harmonischen an der Oberfläche wurden verschiedene Theorien aufgestellt [84, 87, 88, 89]. Wir benutzen die von Sipe und Mitarbeitern [85, 90, 91] formulierte Beschreibung. Die vertikale Ausdehnung des Bereichs der Grenzfläche, in der die zweite Harmonische erzeugt wird, ist bei Materialien mit Inversionssymmetrie sehr klein gegenüber der Wellenlänge des einfallenden Lichts. Man kann die Grenzflächen, an denen die SHG auftritt daher mit einem infinitesimal dicken sogenannten „surface sheet“ oder „polarisation sheet“ beschreiben [92]. Es erzeugt eine Polarisation der Form

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = P(\mathbf{R}) \delta(z) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} e^{-i\omega t} + \text{c.c.} \quad (3.4)$$

und damit Felder \mathbf{E}_{\pm} , die in der reflektierten bzw. transmittierten Richtung bezüglich des einfallenden Lichts ausgestrahlt werden

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_+(\mathbf{r})\theta(z) + \mathbf{E}_-(\mathbf{r})\theta(-z). \quad (3.5)$$

Die entsprechenden Grenzbedingungen wurden ausführlich von Heinz [93] erörtert. Der Zusammenhang zwischen \mathbf{E} und \mathbf{P} wurde darauf aufbauend von Sipe [91] mit

einem Greensfunktions-Formalismus allgemein hergeleitet. Zur Berechnung der zweiten Harmonischen muß wie in Abb. 3.1 dargestellt, das vom *surface sheet* aufwärts ausgestrahlte Licht mit dem abwärts ausgestrahlten Licht, das an der Oberfläche reflektiert wird, unter der Nebenbedingung, daß der Abstand des *surface sheet* von der Oberfläche gegen Null geht, überlagert werden. Das Signal der zweiten Harmonischen kann dann zusammenfassend in folgender Form geschrieben werden [94, 95]:

$$\mathbf{E}^{(2\omega)}(\Phi, \varphi) = 2i\delta z \frac{\omega}{c} \left| E_0^{(\omega)}(\omega) \right|^2 \cdot \begin{pmatrix} A_p F_c \cos \Phi \\ A_s \sin \Phi \\ A_p N^2 F_s \cos \Phi \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

$$\times \underbrace{\begin{pmatrix} xxx & xyy & xzz & xyz & xxz & xxy \\ yxx & yyy & yzz & yyz & yxz & yxy \\ zxx & zyy & zzz & zyz & zxz & zxy \end{pmatrix}}_{\chi^{(2)}} \begin{pmatrix} f_c^2 t_p^2 \cos^2 \varphi \\ t_s^2 \sin^2 \varphi \\ f_s^2 t_p^2 \cos^2 \varphi \\ 2f_s t_p t_s \cos \varphi \sin \varphi \\ 2f_c f_s t_p^2 \cos^2 \varphi \\ 2f_c t_p t_s \cos \varphi \sin \varphi \end{pmatrix}.$$

Dabei ist der Tensor der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ in der reduzierten Schreibweise dargestellt. Die Anzahl der unabhängigen Tensorelemente reduziert sich von 27 auf 18, da wegen der Vertauschbarkeit der einfallenden Photonen Permutationssymmetrie bezüglich der letzten beiden Indizes besteht. δz steht für die Dicke des *surface sheets*, ω ist die Frequenz des einfallenden Lichts und c die Lichtgeschwindigkeit. Entsprechend Abb. 3.2 ist φ der Winkel der einfallenden Polarisation und Φ der Polarisationswinkel des 2ω Signals. $f_{c,s}$ und $F_{c,s}$ sind Fresnel Koeffizienten. Für sie gilt $f_s = \sin \theta/n$, $f_c = \sqrt{1 - f_s^2}$, $F_s = \sin \Theta/N$ und $F_c = \sqrt{1 - F_s^2}$ mit den komplexen Brechungsindizes n im *surface sheet* bei ω und N des Substrats bei 2ω . Die Transmissionskoeffizienten hängen wie folgt mit den Fresnelkoeffizienten zusammen:

$$\begin{aligned} t_p &= \frac{2 \cos \theta}{n \cos \theta + f_c} \quad , \quad t_s = \frac{2 \cos \theta}{\cos \theta + n f_c} \quad , \\ T_p &= \frac{2 \cos \Theta}{N \cos \Theta + F_c} \quad , \quad T_s = \frac{2 \cos \Theta}{\cos \Theta + N F_c} \quad , \\ A_p &= \frac{2\pi T_p}{\cos \Theta} \quad , \quad A_s = \frac{2\pi T_s}{\cos \Theta} \quad . \end{aligned} \quad (3.7)$$

Die Größen bei 2ω sind mit großen Buchstaben bezeichnet, lineare Koeffizienten mit kleinen. In Gl. (3.6) beschreibt der Koeffizientenvektor links von der Suszeptibilität die Ausbreitung des nichtlinearen Lichts, d.h. er enthält die Superposition des vom *surface sheet* nach oben ausgestrahlten Feldes und des am Substrat reflektierten nach unten ausgestrahlten Feldes. Im rechten ist die Ausbreitung des einfallenden Feldes im *surface sheet* selber enthalten.

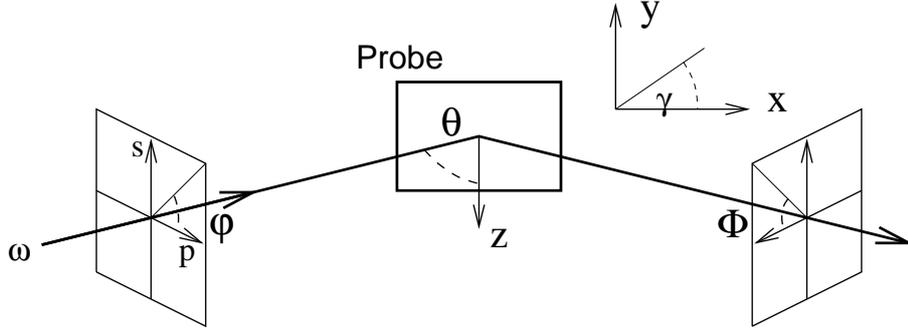


Abbildung 3.2: Die der Gl. (3.6) zugrunde liegende Streugeometrie. φ und Φ sind die Polarisationswinkel des einfallenden bzw. zweiten Harmonischen Feldes, θ der Einfallswinkel. Der Azimutalwinkel γ in der x - y Ebene wird in Gl. (3.8) zur Beschreibung von Drehungen der optischen Ebene gegenüber der Probe verwendet.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit des erzeugten Feldes von der Drehung der optischen Ebene¹ wurde Gl. (3.6) um den Azimutalwinkel γ erweitert

$$\mathbf{E}^{(2\omega)}(\Phi, \varphi, \gamma) = 2i\delta z \frac{\omega}{c} \left| E_0^{(\omega)}(\omega) \right|^2 \cdot \left\{ \sin \Phi A_s \begin{pmatrix} -\sin \gamma \\ \cos \gamma \\ 0 \end{pmatrix} + \cos \Phi \begin{pmatrix} \cos \gamma A_p F_c \\ \sin \gamma A_p F_c \\ A_p N^2 F_s \end{pmatrix} \right\}$$

$$\times \underbrace{\begin{pmatrix} xxx & xyy & xzz & xyz & xxz & xxy \\ yxx & yyy & yzz & yyz & yxz & yxy \\ zxx & zyy & zzz & zyz & zxz & zxy \end{pmatrix}}_{\chi^{(2)}} \quad (3.8)$$

$$\begin{pmatrix} (-\sin \varphi \sin \gamma t_s + \cos \varphi \cos \gamma t_p f_c)^2 \\ (\sin \varphi \cos \gamma t_s + \cos \varphi \sin \gamma t_p f_c)^2 \\ \cos^2 \varphi t_p^2 f_s^2 \\ 2(\sin \varphi \cos \gamma t_s + \cos \varphi \sin \gamma t_p f_c) \cos \varphi t_p f_s \\ 2(-\sin \varphi \sin \gamma t_s + \cos \varphi \cos \gamma t_p f_c) \cos \varphi t_p f_s \\ 2(-\sin \varphi \sin \gamma t_s + \cos \varphi \cos \gamma t_p f_c)(\sin \varphi \cos \gamma t_s + \cos \varphi \sin \gamma t_p f_c) \end{pmatrix} \cdot$$

3.2 Ableitung der nichtlinearen Kerr-Winkel

Im Abschnitt 2.6 wurde die Symmetrieklassifizierung der nichtlinearen Suszeptibilitäten eingeführt. Durch die Magnetisierung werden neue Tensorelemente

¹Die optische Ebene wird durch den Ausbreitungsvektor des einfallenden und reflektierten Lichts aufgespannt.

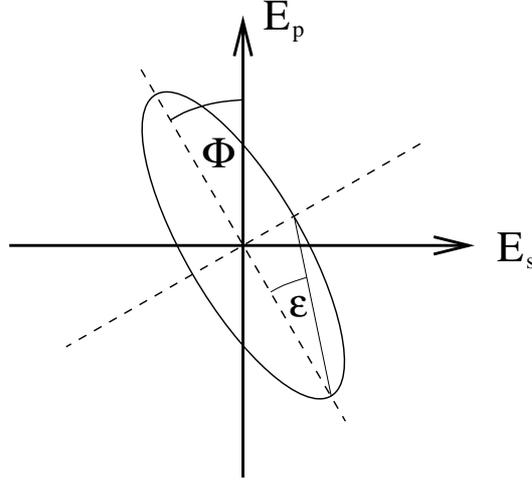


Abbildung 3.3: Definition des Kerr-Winkels Φ aus der Lage der Ellipse, die der Endpunkt des Vektors des elektrischen Feldes $\mathbf{E}^{(2\omega)}$ zeichnet. Das einfallende Licht ist p polarisiert, die Ausbreitungsrichtung des Lichts \mathbf{q} zeigt aus der Papierebene heraus. Der Winkel ϵ steht für die erzeugte Elliptizität.

erzeugt. Sie führen zur Drehung der Polarisationsrichtung des erzeugten Lichts im Vergleich zum einfallenden. Die magnetischen Tensorelemente erzeugen eine zusätzliche Komponente des Feldes senkrecht zur ursprünglichen Polarisationsrichtung. Dies ist in Abb. 3.3 skizziert. Bei einfallendem Licht mit p -Polarisation wird eine Komponente mit s -Polarisation erzeugt. Aufgrund der außerdem noch auftretenden elliptischen Polarisation läßt sich der Kerr-Winkel als Winkel zwischen der ursprünglichen Polarisationsrichtung und der Hauptachse der Ellipse definieren. ϵ ist die Elliptizität.

Die Bestimmung des Kerr-Winkels Φ und der Elliptizität ϵ aus dem Quotienten der komplexen s und p -Komponenten des erzeugten Feldes wurde von Groot Koerkamp [96] hergeleitet. Sie gilt im linearen wie im nichtlinearen Fall. Mit den Definitionen

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{E_s}{E_p}, \\ \tan(2\phi) &= \frac{2R}{1 - A^2}, \\ \sin(2\epsilon) &= \frac{2I}{1 + A^2}, \end{aligned} \quad (3.9)$$

wobei $R \equiv \text{Re}(\kappa)$, $I \equiv \text{Im}(\kappa)$ und $|\kappa|^2 \equiv A^2$, ergibt sich der Kerr-Winkel zu

$$\phi^{(2)} = \frac{1}{2} \arctan [2R/(1 - A^2)] + \phi_0 \quad (3.10)$$

Dabei ist $\phi_0 = 0$ für $A^2 \leq 1$, $\phi_0 = 90^\circ$ für $A^2 > 1$ und $R \geq 0$ und $\phi_0 = -90^\circ$ für $A^2 > 1$ und $R < 0$.

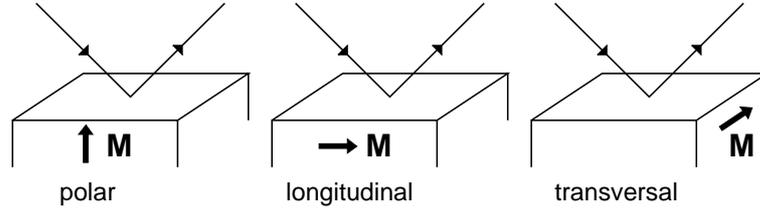


Abbildung 3.4: Definition der drei verschiedenen optischen Konfigurationen polar, longitudinal und transversal aus der Lage der Magnetisierungsrichtung im Vergleich zur optischen Ebene.

Die Größe κ kann auch als der Tangens der komplexen Größe $\Phi + i\epsilon$ interpretiert werden. Letztere wird dann als komplexer Kerr-Winkel bezeichnet und Φ als die Kerr-Rotation. Diese Beziehung ist nützlich, da für kleine Winkel der Tangens gemäß $\tan x \approx x$ genähert werden kann, so daß man eine einfach zu interpretierende Beziehung zwischen den Feldern und dem Winkel sowie der Elliptizität bekommt. Diese Näherung ist bei Winkeln bis zu 10° gültig und wird in Abschnitt 5.4 verwendet.

Man unterscheidet verschiedene experimentelle Konfigurationen, die sich aus der Lage der Magnetisierungsrichtung im Vergleich zur optischen Ebene ergeben (siehe Abb. 3.4): die **polare** mit Magnetisierung senkrecht zur Oberfläche, die **longitudinale** und die **transversale** mit Magnetisierung in der Ebene, wobei in der longitudinalen die Magnetisierung in der optischen Ebene liegt, während sie in der transversalen Konfiguration senkrecht zu ihr steht. Die auftretenden magneto-optischen Effekte unterscheiden sich in den verschiedenen Konfigurationen. So ist i.allg. der polare Kerr-Winkel kleiner als der longitudinale, während er in der transversalen Konfiguration verschwindet.

In der nichtlinearen Optik kommt es aufgrund der komplizierteren Form des Tensors vor, daß auch ohne Magnetisierung bei einfallendem s -polarisiertem Licht nur p -polarisiertes Licht erzeugt wird. In diesem Fall würden die Kerr-Winkel nicht auf die Polarisation des einfallenden Lichts bezogen, sondern auf die Polarisation, die ohne Magnetisierung in der zweiten Harmonischen auftaucht.

3.3 Lineare magneto-optische Effekte

In der linearen Optik kann die Abhängigkeit des Dielektrizitätstensors von der Magnetisierung allgemein in erster Ordnung Spin-Bahn Kopplung in der Form

$$\varepsilon(\mathbf{M}) = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 & m_z \varepsilon_1 & -m_y \varepsilon_1 \\ -m_z \varepsilon_1 & \varepsilon_0 & m_x \varepsilon_1 \\ m_y \varepsilon_1 & -m_x \varepsilon_1 & \varepsilon_0 \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

geschrieben werden [97] ($m_i=i$ -ter Richtungskosinus der Magnetisierung). Da die lineare Optik eine Volumenprobe ist, sind die Diagonalelemente ε_0 nicht weiter

unterschieden. Dies gilt für kubische Volumensysteme. Die Wellengleichung (3.3) kann mit $\mathbf{k} = \omega/c\mathbf{n}$ und $\mathbf{n} = n\hat{\mathbf{k}}$ als Eigenwertgleichung geschrieben werden [98]

$$[\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) + \mathbf{nn}] \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = n^2 \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \quad (3.12)$$

(\mathbf{nn} ist das Tensorprodukt). Als Beispiel zur Lösung dieser Gleichung sei hier die polare Konfiguration ($\mathbf{M}||\mathbf{z}$) betrachtet. Mit

$$\mathbf{n} = \begin{pmatrix} n \sin \theta \\ 0 \\ n \cos \theta \end{pmatrix}$$

entsprechend der Geometrie in Abb. 3.2 geht Gl. (3.12) in Koordinatenschreibweise über in

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_0 - n^2 \cos^2 \theta & \varepsilon_1 & n^2 \sin \theta \cos \theta \\ \varepsilon_1 & \varepsilon_0 - n^2 & 0 \\ n^2 \sin \theta \cos \theta & 0 & \varepsilon_0 - n^2 \sin^2 \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = 0. \quad (3.13)$$

Löst man die Wellengleichung unter Verwendung dieses Tensors, so bekommt man rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht als Eigenlösungen mit unterschiedlichen Brechungsindizes, die sich in der polaren Konfiguration unter Beschränkung auf Terme mit linearer Ordnung in ε_1 , zu

$$n_{\pm}^2 = \varepsilon_0 \pm i\varepsilon_1 \cos \theta \quad (3.14)$$

ergeben. Der Kerr-Winkel resultiert daher aus den unterschiedlichen Reflektions-eigenschaften von rechts- und linkszirkular polarisiertem Licht, in das das einfallende linear polarisierte Licht zerlegt werden muß. Die Tatsache, daß aufgrund der linearen magnetischen Doppelbrechung auch im nichtlinearen Signal Kerr-Winkel erzeugt werden, wurde in der Herleitung von Gl. (3.6) nicht berücksichtigt, da diese Effekte gerade im Monolagenbereich vernachlässigbar sind. Tritt nur eine Grenzfläche auf, kann der lineare Kerr-Winkel unter Verwendung der Fresnel-Formeln für das reflektierte Licht [77] hergeleitet werden [5, 56]. Bei mehreren Grenzflächen muß eine andere Methode verwendet werden.

Behandlung von Filmen

Bei dem hier zu untersuchendem System Vakuum/Monolage/Substrat liegen drei beteiligte Medien vor. Die linearen Kerr-Winkel werden daher nach einer Methode von Zak *et al.* [99] berechnet. Die Änderungen der Felder bei Eintritt in ein und Transmission durch ein anderes Medium werden durch die Grenzbedingungen bzw. den Brechungsindex gegeben. In der verwendeten Methode werden die Grenzbedingungen mit Hilfe einer Matrix formuliert, mit der die Felder in Form von Vektoren, die sowohl das einfallende als auch das reflektierte Licht enthalten, multipliziert werden. Die Methode kann dann auf beliebige Medien durch Multiplikation der entsprechenden Grenzbedingungsmatrizen erweitert werden.

Im Gegensatz zur nichtlinearen Optik hängen die Kerr-Winkel in der linearen Optik von der Schichtdicke ab. Im Limes dünner Filme, d.h. falls

$$\frac{2\pi}{\lambda} \sum_i d_i |n_i| \ll 1 \quad (3.15)$$

(mit der Wellenlänge λ des einfallenden Lichts sowie d_i und n_i der Dicke und dem Brechungsindex des i -ten Films), muß das magnetische Tensorelement ε_1 mit $2\pi d/\lambda$ skaliert werden. Da kleine Kerr-Winkel proportional zum Quotienten des magnetischen und nichtmagnetischen Tensorelements sind, skaliert damit auch der Kerr-Winkel mit der Dicke des Films. Er ist sogar streng proportional zur Schichtdicke [100] und damit im Monolagenbereich stark unterdrückt.

Kapitel 4

Ergebnisse I: Freistehende Monolagen

Die Ergebnisse sind in zwei Kapitel unterteilt. Im folgenden werden anhand von Rechnungen für freistehende Fe Monolagen die im Vergleich zu früheren theoretischen Arbeiten erzielten Verbesserungen in der Theorie des nichtlinearen Kerr-Effekts diskutiert sowie Zusammenhänge zwischen den die Ursachen der Magneto-Optik repräsentierenden Größen, die SOC-Kopplungskonstanten und das magnetische Moment, und den Kerr-Winkeln gezeigt. Im einzelnen sind dies

- die vollständige Bestimmung des Tensors der nichtlinearen Suszeptibilität,
- die exakte Behandlung der Symmetrien,
- der Einfluß der Spin-Bahn Kopplung,
- der Einfluß der magnetischen Momente.

Zusätzlich werden Vergleiche mit bekannten Rechnungen zur linearen Magneto-Optik gezeigt und technische Aspekte, wie die Konvergenz der Spektren und die Güte der Matrixelemente, behandelt.

Quantitative Ergebnisse zu den nichtlinearen magneto-optischen Größen folgen im Kapitel 5 im Zusammenhang mit Doppellagen.

4.1 Freistehende Fe(001) Monolagen mit Variation der Gitterkonstanten

Eine Ursache für die vielfältigen magnetischen Eigenschaften bei strukturellen Änderungen ist der Magneto-Volumeneffekt. In dünnen Filmen kann das Atomvolumen variiert werden, indem man die magnetischen Elemente auf verschiedene Substrate aufbringt und so Filme mit unterschiedlichen Gitterkonstanten erzeugt.

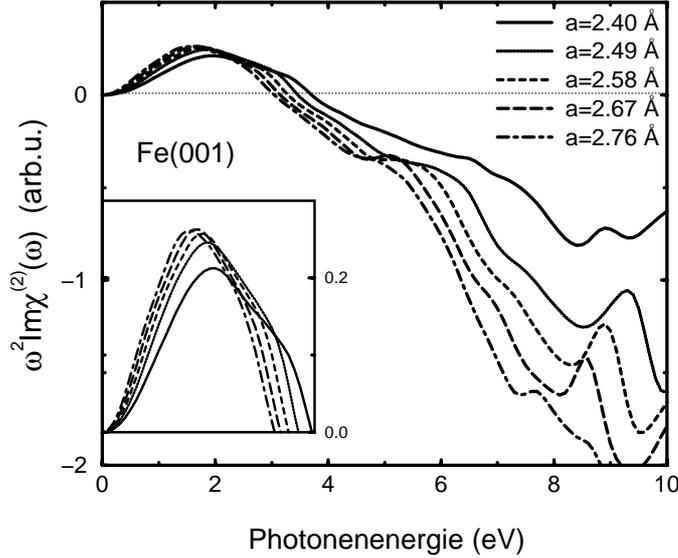


Abbildung 4.1: Spektrale Abhängigkeit der nichtlinearen magneto-optischen Spektren ohne Matrixelemente unter Variation der Gitterkonstante a [102]. Das eingefügte Bild zeigt den Bereich niedriger Energien in vergrößerter Darstellung, wobei die Abszisse beibehalten wurde.

Die Untersuchung von strukturellen Änderungen war daher Thema vieler theoretischer Arbeiten zur nichtlinearen Magneto-Optik [54, 55, 101, 102]. Hierbei wurden in verschiedenen Näherungen Spektren von freistehenden Fe Monolagen unter Variation der Gitterkonstanten berechnet. Abb. 4.1 zeigt das nichtlineare Spektrum der Fe(001) Monolage bei Variation der Gitterkonstanten, das im Rahmen dieser Arbeit unter Verwendung der früher gemachten Näherungen berechnet wurde [102]. Die Spin-Bahn Kopplung ist nur störungstheoretisch behandelt worden und die Übergangsmatrixelemente sind konstant gesetzt. Als Spektrum wird der Imaginärteil der Differenz der Suszeptibilität in Gl. (2.6) für Majoritäts- und Minoritätselektronen (im folgenden mit \uparrow und \downarrow Elektronen bezeichnet) definiert und mit ω^2 multipliziert.

Die Spektren zeigen eine klare Abhängigkeit von der lateralen Gitterkonstanten im Nulldurchgang zwischen 3.5 und 4 eV und im Maximum bei ca. 2 eV. Wie von Pustogowa *at al.* [54] mit Hilfe von tight-binding Rechnungen und Variation der dort verwendeten Parameter gezeigt werden konnte, wird der niederenergetische Teil des Spektrums von d -Bändern bestimmt, während der Teil des Spektrums mit Energien oberhalb des Nulldurchgangs von den s - p -Anteilen dominiert wird. Die Energie des Nulldurchgangs skaliert mit der d -Bandbreite und die Maxima bei 2 eV können mit der Größe der magnetischen Momente in Verbindung

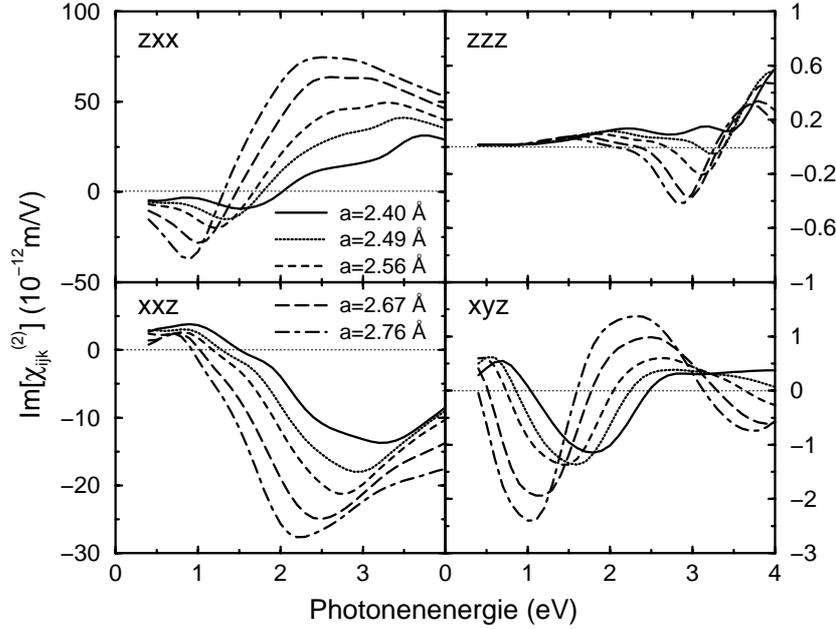


Abbildung 4.2: Imaginärteile der nichtverschwindenden Tensorelemente des nichtlinearen Suszeptibilitätstensors der Fe(001) Monolage als Funktion der Photonenenergie. Die Variation der Gitterkonstanten entspricht der in Abb. 4.1.

gebracht werden [54]. Da die Trennung der einzelnen Tensorelemente in Gl. (2.6) nur durch das Auftreten verschiedener Kombinationen von Matrixelementen erfolgt, können sie in dieser Näherung nicht unterschieden werden.

Abb. 4.2 zeigt die Ergebnisse zu den gleichen Systemen im Rahmen der hier neu entwickelten Methode. Sie enthält die spektrale Abhängigkeit der Imaginärteile der Tensorelemente der nichtlinearen Suszeptibilität mit Magnetisierung senkrecht zur Monolage. Gemäß der makroskopischen Symmetrieklassifizierung (siehe Anhang E) treten vier unabhängige Tensorelemente auf. xyz ist ein magnetisches Tensorelement, die anderen sind nichtmagnetisch. Wie schon in [53, 103] anhand von *tight binding* Wellenfunktionen gezeigt, erzeugt die Einbeziehung der Matrixelemente starke Effekte. Im hier gezeigten Energiebereich von 0 bis 4 eV haben die Matrixelemente erheblich mehr Struktur als die Spektren ohne Matrixelemente und unterscheiden sich zudem stark von Tensorelement zu Tensorelement. Ein Zusammenhang zwischen den Ergebnissen beider Rechnungen ist somit schwer erkennbar. Die eindeutige Abhängigkeit der Spektren von der Variation der Gitterkonstanten bleibt jedoch erhalten. Die einzige hier im Rahmen der Berechnung der Suszeptibilitäten aus Gl. (2.6) gemachte Näherung ist die Beschränkung der Integration der Matrixelemente auf die obere Hälfte der Einheitszelle (vergl. Abschnitt 2.5), um die notwendige Inversionssymmetriebrechung einzuführen. Auf die Auswirkung dieser Approximation wird am Ende dieses Kapitels eingegangen.

- ⇒ vollständige Bestimmung der Elemente des $\chi^{(2)}$ -Tensors
- ⇒ starke Unterschiede der Spektren mit/ohne Matrixelemente
- ⇒ monotone Abhängigkeit der Tensorelemente von der Gitterkonstanten in weiten Bereichen des Spektrums

4.2 Numerische Genauigkeit der Symmetrieeigenschaften von $\chi^{(2)}$

Abb. 4.2 zeigt nur die nichtverschwindenden Tensorelemente entsprechend der makroskopischen Symmetrieklassifikation des Suszeptibilitätstensors $\chi^{(2)}$ der Fe(001) Monolage mit senkrechter Magnetisierung. Unsere Rechnung liefert diese Auswahl im Rahmen der numerischen Genauigkeit exakt. Sie folgt direkt aus den Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen. Da die Phänomene der nichtlinearen Magneto-Optik wesentlich auf der jeweiligen Kombination der auftretenden Tensorelemente beruhen, ist die numerische Genauigkeit, mit der dieses erfüllt wird, wesentlich für die Qualität der Ergebnisse. Hier bezieht sich dies insbesondere auf die magnetischen Tensorelemente, die nur aufgrund der Einbeziehung der SOC im Verfahren der zweiten Variation auftreten. Die im selbstkonsistenten Teil berechneten Wellenfunktionen besitzen die Symmetrien des Systems ohne Magnetisierung. Die Reduzierung ihrer Symmetrien entsprechend dem Auftreten einer Magnetisierungsrichtung erfolgt im zweiten Variationsschritt.

Um zu zeigen, daß die makroskopischen Symmetrien aus den Wellenfunktionen folgen, reicht es, wie in Abschnitt 2.7 gezeigt, sie im Stern eines \mathbf{k} -Punkts zu untersuchen und zu testen, ob die Relation aus Gl. (2.55) erfüllt ist. D.h. es muß nachgewiesen werden, daß aus der Transformation eines \mathbf{k} -Punkts die entsprechende Transformation der Beiträge zum Tensorelement folgt.

Ein besonders einfach zu behandelnder Fall ist die (001) Monolage mit Magnetisierung parallel zur y -Richtung. Das System besitzt neben der Identität die Inversion der y -Komponente als Symmetrieoperation. Alle Tensorelemente, die unter der Inversion der y -Komponente nicht invariant sind, verschwinden. Abb. 4.3 zeigt die numerischen Ergebnisse für das xxx , yyy und zzz Tensorelement an den \mathbf{k} -Punkten $(1/4, 1/8, 0)$ und $(-1/4, -1/8, 0)$, die hier einen Stern bilden, sowie für ihre mit der Anzahl der \mathbf{k} -Punkte skalierte Summe. Das xxx - und zzz -Element ändern ihr Vorzeichen unter y -Inversion nicht, dementsprechend sind die Kurven in beiden \mathbf{k} -Punkten und die normierte Summe gleich. Das yyy -Element dreht sein Vorzeichen. Dies zeigen auch die beiden Kurven, so daß die Summe im Rahmen der numerischen Genauigkeit Null ist.

Die makroskopischen Symmetrien, die zur speziellen Form des Tensors führen, werden damit vollständig durch die Symmetrien der Wellenfunktionen wiedergegeben. Die numerische Trennschärfe liegt bei zehn Größenordnungen. Es können

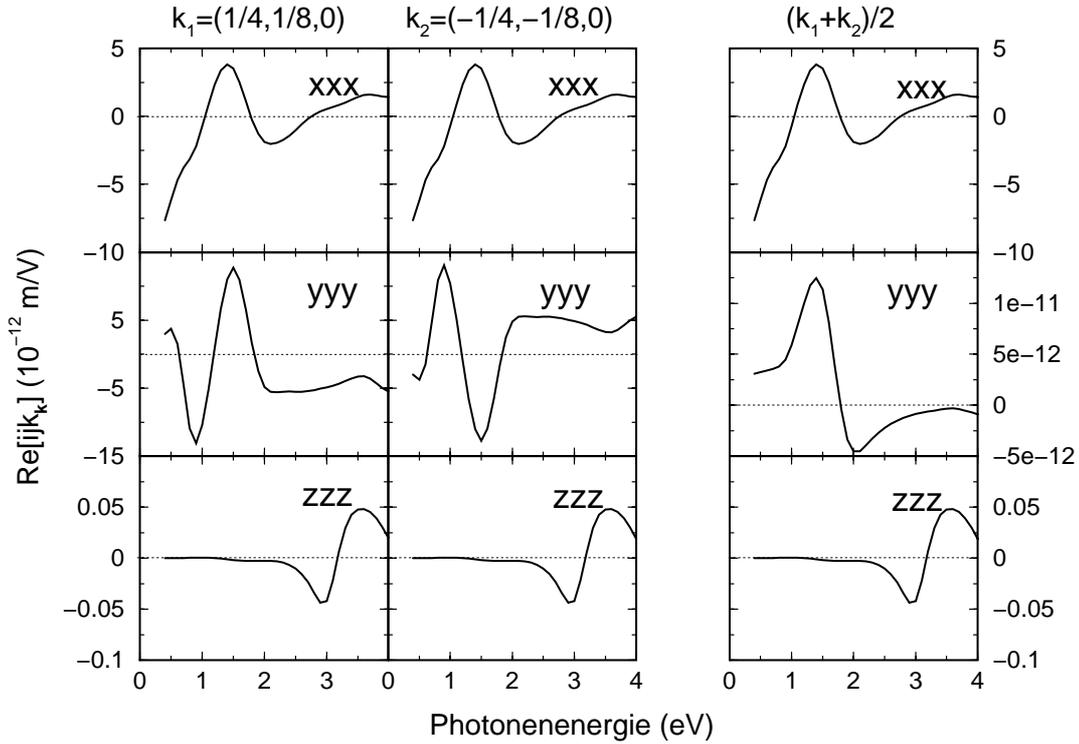


Abbildung 4.3: Trennung der verschwindenden und nichtverschwindenden Tensorelemente durch Aufsummation der an den \mathbf{k} -Punkten \mathbf{k}_1 und \mathbf{k}_2 eines Sterns auftretenden Beiträge $ijk_{\mathbf{k}}$ aus Gl. (2.57) zur nichtlinearen Suszeptibilität $\chi^{(2)}$. Betrachtet wird die Fe(001) Monolage mit Magnetisierung parallel zur y -Richtung (Magnetisierung in der Ebene). Numerisch liegen zwischen dem verschwindenden (yyy) und den nichtverschwindenden Tensorelementen (xxx und zzz) zehn Größenordnungen.

hier auch keine Unterschiede zwischen dem nichtmagnetischen (zzz) und magnetischen Tensorelement (xxx), das nur aufgrund der Spin-Bahn Kopplung auftritt, festgestellt werden. Das verwendete Verfahren der zweiten Variation zur Einbeziehung der SOC (siehe Abschnitt 2.3) schränkt die numerische Genauigkeit der Symmetrien also nicht ein.

Dazu seien hier noch Ergebnisse für die Fe(001) Monolage ohne Magnetisierung und bei senkrechter Magnetisierung verglichen. Abb. 4.4 zeigt die zweidimensionale Brillouin-Zone dieses Systems. Der graue Bereich entspricht dem irreduziblen Anteil mit Magnetisierung, die schraffierte Fläche stellt den irreduziblen Bereich ohne Magnetisierung dar. Die jeweiligen Sterne enthalten damit entsprechend der Anzahl von Symmetrieoperationen vier bzw. acht Elemente. Dabei ist die künstliche z -Inversionssymmetriebrechung aufgrund der *halben Integration* berücksichtigt worden. In Abb. 4.5 sind das zxx , xyz und xxx Tensorelement für 265 \mathbf{k} -Punkte gezeigt. Die \mathbf{k} -Punkte sind aus der vollständigen Brillouin-

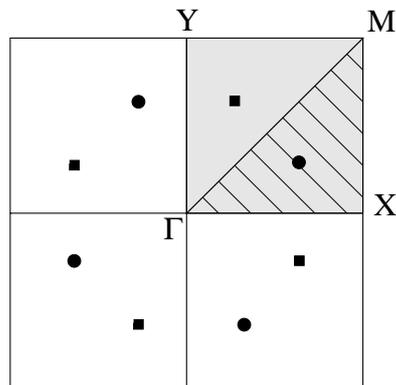


Abbildung 4.4: Zweidimensionale Brillouin-Zone der Fe(001) Monolage. Ohne Magnetisierung ist der irreduzible Anteil ein Achtel (schraffiert und grau). Der Stern hat 8 Elemente, die sich bei einer senkrechten Magnetisierung in zwei Sterne zu je vier Elementen (Quadrate und Kreise) aufteilen. Der irreduzible Anteil entspricht dann nur noch einem Viertel der gesamten Zone.

Zone genommen und setzen sich aus vollständigen Sternen und Hochsymmetriepunkten mit einer kleineren Anzahl von \mathbf{k} -Punkten im Stern zusammen. Das nichtmagnetische Tensorelement ist in beiden Konfigurationen gleich. Das magnetische Tensorelement xyz verschwindet ohne Magnetisierung, xxx in beiden Fällen. Die numerische Genauigkeit beträgt auch hier zehn Größenordnungen. Zwischen magnetischen und nichtmagnetischen Tensorelementen besteht wiederum kein Unterschied. Das wird auch nicht durch die Einbeziehung von Hochsymmetriepunkten, für die die Herleitung im Abschnitt 2.6 aufgrund von Bandentartungen streng genommen nicht gilt, beeinflusst.

- ⇒ Symmetrie kommt exakt aus den Wellenfunktionen heraus
- ⇒ \approx zehn Größenordnungen zwischen verschwindenden und nichtverschwindenden Matrixelementen
- ⇒ Form des Tensors ist Eigenschaft eines Sterns
- ⇒ keine Unterschiede zwischen magnetischen und nichtmagnetischen Tensorelementen bezüglich der Symmetrisierung

4.3 Konvergenz der Spektren

Um die optischen Spektren zur Konvergenz zu bringen wird bei der Berechnung der Suszeptibilitäten in Gl. (2.5) und Gl. (2.6) ein Dämpfungsparameter α eingeführt. Er repräsentiert die endliche Lebensdauer der unbesetzten Zustände, die eigentlich für jeden Zustand unterschiedlich ist, im Rahmen einer Einteilchentheorie wie der Dichtefunktionaltheorie aber nicht berechnet werden kann.

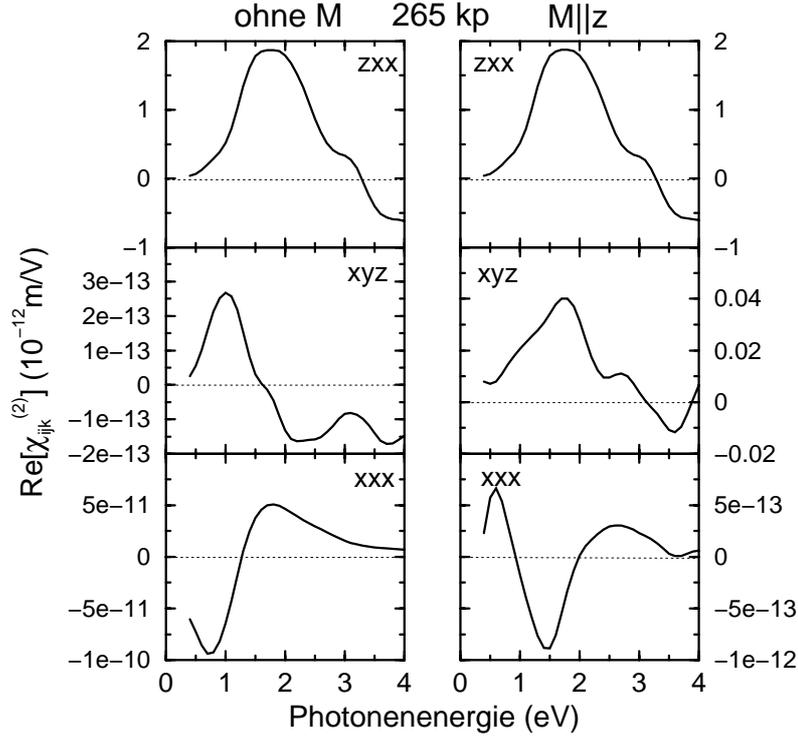


Abbildung 4.5: Tensorelemente der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ der Fe(001) Monolage mit Magnetisierung parallel zur z -Richtung und ohne Magnetisierung berechnet für 265 k -Punkte, die sich aus vollständigen Sternen inklusive Hochsymmetriepunkten zusammensetzen. Das xyz Tensorelement tritt nur mit Magnetisierung auf. Die Trennschärfe entspricht dem Unterschied zwischen auftretenden (zxx bzw. xyz) und verschwindenden Tensorelementen (xxx und ohne Magnetisierung auch xyz). Sie liegt bei etwa zehn Größenordnungen.

Der Wert dieses Parameters wird hier in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten zur Magneto-Optik [53, 54, 104] zu 0.4 eV gewählt. In diesen Arbeiten wird auch gezeigt, daß die Größe des Parameters α nur einen vernachlässigbaren Einfluß auf die Spektren hat.

Zusätzlich muß hier ein weiterer Dämpfungsparameter eingeführt werden, um die Spektren mit Matrixelementen zur Konvergenz zu bringen. Durch die verwendete *halbe Integration* der Matrixelemente und die damit verbundene künstliche Inversionssymmetriebrechung gelten die bekannten Dipolauswahlregeln nicht mehr (siehe Abschnitt 2.5). Es werden zusätzliche Übergänge induziert, die nicht aus den Symmetrien der Einheitszelle resultieren. Da die Übergangsmatrixelemente in der Impulsdarstellung

$$\langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_j \rangle = \frac{i\hbar}{m_0} \frac{\langle \psi_i | \mathbf{p} | \psi_j \rangle}{E_j - E_i} \quad (4.1)$$

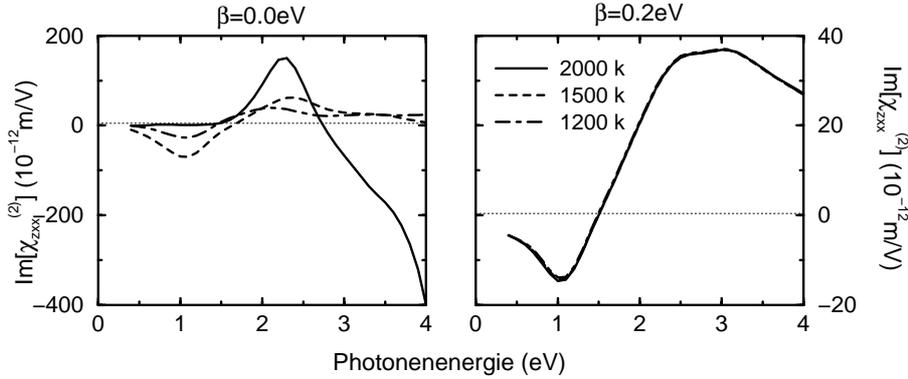


Abbildung 4.6: Konvergenz des Imaginärteils des zxx Tensorelements (hier ohne nachträgliche Orthogonalisierung der abgeschnittenen Wellenfunktionen) in Abhängigkeit von der Anzahl der \mathbf{k} -Punkte (bezogen auf die volle zweidimensionale Brillouin-Zone) mit und ohne Dämpfung der Matrixelemente β .

berechnet werden, führt dies numerisch bei Erhöhung des \mathbf{k} -Punkt Gitters immer wieder zu sehr dominanten Beiträgen bei Übergängen mit geringen Energieunterschieden. In diesem Fall wird der Nenner in Gl. (4.1) groß und müßte durch einen entsprechend kleinen Wert des Impuls-Matrixelements kompensiert werden, was bei der *halben Integration* nicht ausreichend der Fall ist. Um die Konvergenz der Spektren mit *halber Integration* zu erreichen, wurde daher eine Dämpfungskonstante β im Nenner von Gl. (4.1) eingeführt

$$\langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_j \rangle = \frac{i\hbar}{m_0} \frac{\langle \psi_i | \mathbf{p} | \psi_j \rangle}{E_j - E_i + i\beta} \quad (4.2)$$

Abb. 4.6 zeigt den Imaginärteil des zxx -Tensorelements der freistehenden Fe(001) Monolage mit Gitterkonstante $a = 2.67 \text{ \AA}$ berechnet in *halber Integration* mit und ohne Dämpfung für verschieden große \mathbf{k} -Punktgitter. Die Dämpfungskonstante bewirkt die Konvergenz der Spektren. Dieser Effekt ist relativ unabhängig von ihrem genauen Wert. Wir verwenden $\beta = 0.2 \text{ eV}$. Aufgrund dieser Ergebnisse sind alle weiteren Spektren mit 1500 \mathbf{k} -Punkten im reduzierbaren Teil (bzw. der entsprechenden Anzahl von \mathbf{k} -Punkten im irreduzierbaren Anteil) der zweidimensionalen Brillouinzone berechnet worden.

⇒ Einführung einer Dämpfungskonstanten in den Matrixelementen

4.4 Genauigkeit der Matrixelemente

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den verschiedenen auf der Dichtefunktionaltheorie basierenden Bandstrukturmethoden ist die Darstellung der Wellenfunktionen und des Potentials. Die Effektivität der jeweiligen Methode hängt

stark von der Wahl der Basis ab. Inwieweit die in Gl. (2.14) auftretenden Wellenfunktionen den physikalischen Wellenfunktionen entsprechen ist nicht klar. Die Energien können im Rahmen der Bandstrukturechnungen sehr präzise bestimmt werden. Dies zieht jedoch nicht automatisch die gleiche Genauigkeit in den Wellenfunktionen nach sich. Um dies zu erreichen, müßten Korrekturen eingeführt werden, die die Unvollständigkeit des Basissatzes explizit berücksichtigen [105].

Eine Möglichkeit, die Güte der Matrixelemente und damit der Wellenfunktionen zu testen, ist, wie bereits von Guo und Ebert [74] und Oppeneer *et al.* [104] durchgeführt, die Beziehung für Diagonalelemente [106]

$$\langle \psi_n | \mathbf{p} | \psi_n \rangle = \frac{m}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \quad (4.3)$$

zu nutzen. Bei Monolagen ist diese Methode jedoch nur bedingt anwendbar, da idealerweise keine Dispersion in z -Richtung (ideales Vakuum) auftreten sollte. Die p_z Diagonalelemente sollten also Null sein. Da das WIEN95-Programm auch in der Richtung senkrecht zur Oberfläche Translationsinvarianz voraussetzt, die Einheitszellen also in z -Richtung fortgesetzt werden, läßt sich aufgrund der endlichen Größe der Einheitszelle eine Wechselwirkung zwischen den Lagen nicht ganz vermeiden. Die daraus resultierende Dispersion in z -Richtung ist allerdings so gering, daß die Ableitung der Energien nach \mathbf{k} numerisch nicht mehr sinnvoll durchgeführt werden kann. Die Tests beschränken sich daher hier auf die Matrixelemente in x bzw. y -Richtung.

Oppeneer *et al.* [104] finden mit ihrer ASW (augmented spherical waves)-Methode für monoatomare $3d$ -Metalle Abweichungen von der obigen Identität für besetzte Bänder unterhalb 7%. Für Bänder über der Fermi-Energie steigen ihre maximalen Abweichungen mit der Energie der Bänder, und zwar auf 10% bei $E_F+0.5$ Ry, 25% bei E_F+1 Ry und 50% bei $E_F+1.5$ Ry.

Unsere Tests ergeben i.allg. bessere Werte ($< 5\%$, viele Übergänge $< 1\%$), die vor allem auch für Zustände weit oberhalb der Fermi-Energie Bestand haben. Jedoch treten im gesamten Energiebereich immer wieder Übergänge mit Abweichungen bis zu 40% auf.

⇒ generische Tests liefern gute Genauigkeit der Matrixelemente bei vereinzelt auftretenden größeren Abweichungen

4.5 Lineare Suszeptibilität des Fe Volumens

Eine andere Möglichkeit, die Genauigkeit unserer Rechnungen zu testen, ist der Vergleich mit bekannten Rechnungen bzw. Experimenten. Im Gegensatz zur nichtlinearen Magneto-Optik an Übergangsmetallen, bei der die vorliegende Arbeit als erste eine *ab initio*-basierte Methode benutzt, wurden diese bei Rechnungen zur linearen Magneto-Optik schon Anfang der 90er Jahre eingeführt. Einen

Überblick enthält der Artikel von Ebert [107]. Als eine der genauesten Rechnungen für Volumen-Fe gelten die Resultate von Oppeneer *et al.* [104].

Ein erster Unterschied ergibt sich schon beim Vergleich der Formeln für den Leitfähigkeitstensor σ_{ij} ¹. Oppeneer *et al.* [104] wie auch Ebert [107] verwenden die von Wang und Callaway [108] abgeleitete Formel. Ein Vergleich mit Gl. (2.5) zeigt für die Nichtdiagonalelemente einen wesentlichen Unterschied. In der in [104] verwendeten Notation wird der Unterschied zwischen den Ausdrücken von Wang und Callaway

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) \approx \sum_{\mathbf{kl}'} \left[\operatorname{Re} \left(\Pi_{\mathbf{kl}'}^{\alpha} \Pi_{\mathbf{kl}'}^{\beta} \right) + i \frac{\omega_{ll'}}{\omega + i\alpha} \operatorname{Im} \left(\Pi_{\mathbf{kl}'}^{\alpha} \Pi_{\mathbf{kl}'}^{\beta} \right) \right] \frac{\omega + i\alpha}{\omega_{ll'} [\omega_{ll'}^2 - (\omega + i\alpha)^2]}$$

und Gl. (2.5)

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) \approx \sum_{\mathbf{kl}'} \left[\operatorname{Re} \left(\Pi_{\mathbf{kl}'}^{\alpha} \Pi_{\mathbf{kl}'}^{\beta} \right) + i \frac{\omega + i\alpha}{\omega_{ll'}} \operatorname{Im} \left(\Pi_{\mathbf{kl}'}^{\alpha} \Pi_{\mathbf{kl}'}^{\beta} \right) \right] \frac{\omega + i\alpha}{\omega_{ll'} [\omega_{ll'}^2 - (\omega + i\alpha)^2]}$$

deutlich. Der Faktor vor dem Imaginärteil der Matrixelemente ist unterschiedlich. Dabei ist $\Pi_{\mathbf{kl}'}^{\gamma} = \langle \mathbf{kl} | p_{\gamma} | \mathbf{kl}' \rangle$ und $\omega_{ll'} = (E_{\mathbf{k},l} - E_{\mathbf{k},l'}) / \hbar$. Für Diagonalelemente mit $\alpha = \beta$ sind beide Formeln identisch, da für sie der Imaginärteil des Produkts der Matrixelemente Null ist. Der Unterschied ist nur für die Außerdiagonalelemente, die die magneto-optischen Effekte beschreiben, relevant. Um den Unterschied zu klären, wurde die Herleitung von Callaway [109], auf die Wang und Callaway in [108] verweisen, nachgerechnet. In [109] sind nur die Diagonalelemente explizit hergeleitet worden. Die Erweiterung auf Nichtdiagonalelemente lieferte nicht die von Wang und Callaway angegebene Form, sondern entspricht Gl. (2.5). Demgegenüber stimmen die experimentellen Werte mit der Formel von Wang und Callaway besser überein.

Abb. 4.7 zeigt die mit unserem Programm unter Verwendung beider Formeln berechneten Kurven für den Real- und Imaginärteil der Diagonal- und Nichtdiagonalelemente des Leitfähigkeitstensors σ_{ij} . Das Diagonalelement unterscheidet sich nicht, die Werte des Imaginärteils des Nichtdiagonalelements basierend auf Gl. (2.5) zeigen zwar die gleiche spektrale Abhängigkeit, sind aber zu größeren Werten verschoben. Im Realteil des Nichtdiagonalelements ergibt sich überhaupt keine Übereinstimmung. Der Unterschied in den Nichtdiagonalelementen ist evident. Da die Ursache für dieses Problem nicht gefunden werden konnte, werden im weiteren alle linearen Effekte, aufgrund der besseren Übereinstimmung mit dem Experiment, mit dem Ausdruck von Wang und Callaway berechnet.

Ein Vergleich unserer Ergebnisse, berechnet auf der Grundlage der Formel von Wang und Callaway, mit den Ergebnissen in [104], zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Die absoluten Werte werden gut wiedergegeben. Die Kurve für $\omega \operatorname{Im}[\sigma_{xx}]$ scheint in unseren Rechnungen für die Werte kleiner Null und für das

¹Suszeptibilität χ und Leitfähigkeit σ hängen über $\sigma = -i\omega\chi$ zusammen.

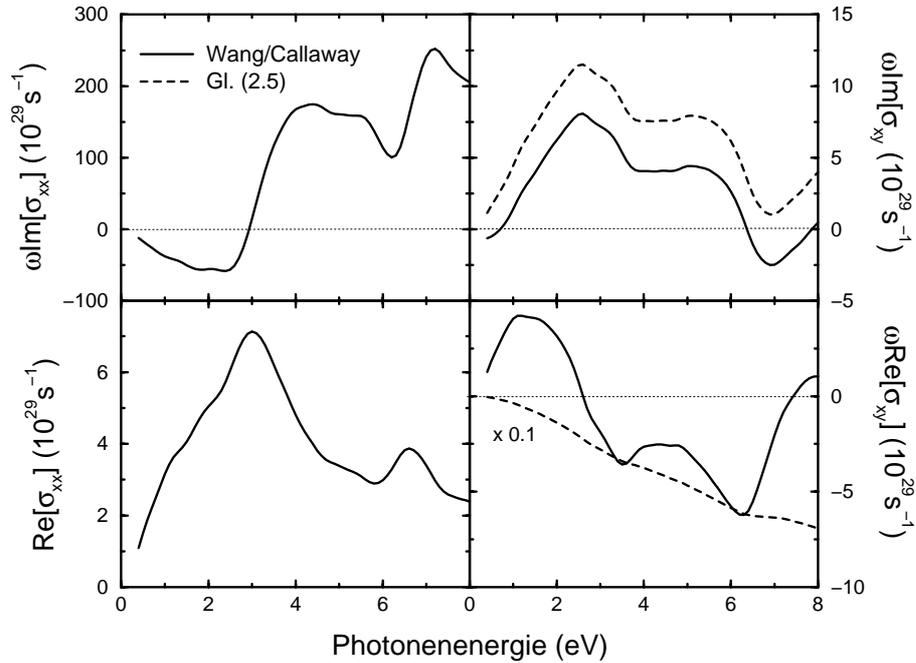


Abbildung 4.7: Diagonal- und Nichtdiagonalelement des Tensors der linearen dielektrischen Leitfähigkeit σ_{ij} für Fe bcc in Abhängigkeit von der Photonenergie. Der Vergleich der Ergebnisse der Formel aus [108] und Gl. (2.5) (durchgezogene und gestrichelte Linie) zeigt deutliche Unterschiede im Nichtdiagonalelement. Die Darstellung entspricht der in [104].

größte Maximum um ca. 50 Einheiten nach unten verschoben zu sein. Der Wert für das mittlere Maximum bei ca. 3 eV stimmt dagegen überein. Das Maximum von $\text{Re}[\sigma_{xx}]$ ist in unserem Fall leicht zu größeren Energien verschoben. Für Energien kleiner 2 eV sind die Werte geringer (in Übereinstimmung mit den in [104] gezeigten experimentellen Daten). Das Minimum von $\omega\text{Im}[\sigma_{xy}]$ bei ca. 7 eV hat in unseren Rechnungen niedrigere Werte. Die Lage aller Minima bzw. Maxima bezüglich der Photonenergie ist in unseren Rechnungen etwas zu höheren Energien verschoben, was an leicht unterschiedlichen Gitterkonstanten in beiden Rechnungen liegen kann.

⇒ Unterschiede zwischen der $\chi^{(1)}$ -Formel von Wang und Callaway [108] und Gl. 2.5 in den Nichtdiagonalelementen

⇒ gute Übereinstimmung mit bekannten linear magneto-optischen Spektren basierend auf den gleichen $\chi^{(1)}$ -Ausdrücken

4.6 Effekte der Spin-Bahn Kopplung

Der wesentliche Mechanismus der Magneto-Optik ist die Spin-Bahn Kopplung. Nur durch sie koppelt das Licht an das magnetische Moment [56]. Zum Verständnis magneto-optischer Effekte ist es daher wichtig, den Einfluß dieser Wechselwirkung zu kennen.

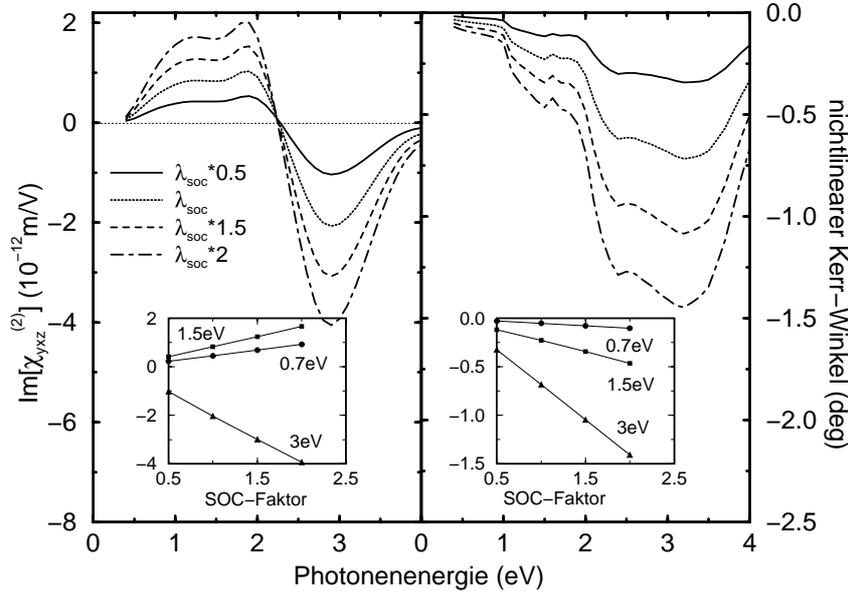


Abbildung 4.8: Abhängigkeit des magnetischen Tensorelements $\chi_{yxz}^{(2)}$ und des resultierenden nichtlinearen Kerr-Winkels der Fe(111) Monolage mit senkrechter Magnetisierung von der Skalierung der Spin-Bahn Kopplungskonstanten. Die Insets zeigen die klare lineare Abhängigkeit.

Die nichtmagnetischen Tensorelemente hängen, wie aus störungstheoretischen Rechnungen bekannt ist, nur in gerader Ordnung von der SOC ab. Die magnetischen Tensorelemente, die nur bei Anwesenheit einer Magnetisierung auftreten, enthalten die SOC hingegen nur in ungerader Ordnung [81]. Sie drehen ihr Vorzeichen daher unter Magnetisierungsumkehr, und man erwartet eine lineare Abhängigkeit von der Stärke der SOC-Kopplungskonstanten. Letzteres konnte bereits in der linearen Magneto-Optik gezeigt werden [110, 111]. Darüber hinaus werden die Spin-Flip Terme mehr oder weniger vernachlässigbar [112]. In Abb. 4.8 ist die Abhängigkeit des magnetischen Tensorelements der nichtlinearen Suszeptibilität sowie der dazugehörigen nichtlinearen Kerr-Winkel der Fe(111) Monolage mit senkrechter Magnetisierung von der Skalierung der SOC-Konstanten aus Gl. (2.26) gezeigt. Wie die eingefügten Kurven bei den Photonenergien 0.7 eV, 1.5 eV und 3.0 eV belegen, hängen beide Größen nahezu

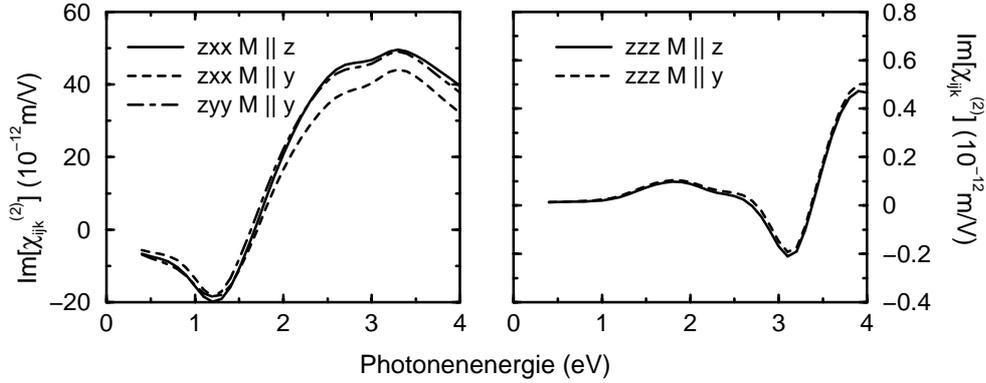


Abbildung 4.9: Abhängigkeit der nichtmagnetischen Tensorelemente $\chi_{zxz}^{(2)}$ (bzw. $\chi_{zyy}^{(2)}$) und $\chi_{zzz}^{(2)}$ der Fe(001) Monolage von der Magnetisierungsrichtung.

perfekt in linearer Weise von der Skalierung der Kopplungskonstanten ab. Die nichtmagnetischen Tensorelemente lassen keine wesentliche Abhängigkeit von der Größe der Kopplungskonstanten erkennen.

Da der Magnetismus nur über die Spin-Bahn Kopplung auf das Licht einwirkt, wird auch die Abhängigkeit der Tensorelemente von der Magnetisierungsrichtung nur über die SOC vermittelt. Während bei Hochsymmetrie-Oberflächen aufgrund von Symmetrieänderungen für unterschiedliche Magnetisierungsrichtungen immer andere magnetische Tensorelemente auftreten, bleiben die nichtmagnetischen Tensorelemente immer die gleichen. Abb. 4.9 zeigt die Abhängigkeit der nichtmagnetischen Tensorelemente der Fe(001) Monolage von der Magnetisierungsrichtung (Magnetisierung in der Ebene gegenüber senkrechter Magnetisierung). Die (001) Oberfläche ist ein Quadratgitter, weshalb für senkrechte Magnetisierung die x und y -Richtung gleichberechtigt sind. So sind z.B. die Tensorelemente $\chi_{zxz}^{(2)}$ und $\chi_{zyy}^{(2)}$ in dieser Konfiguration aufgrund der Symmetrie identisch. Legt man die Magnetisierung in die Ebene, wird die Äquivalenz der Richtungen aufgehoben. Den quantitativen Effekt dieser Symmetriebrechung zeigt Abb. 4.9. Die nichtmagnetischen Tensorelemente ändern sich nur wenig mit der Magnetisierungsrichtung, was aufgrund ihrer Abhängigkeit von der Spin-Bahn Kopplung in zweiter Ordnung zu erwarten war. Die Aufhebung der Äquivalenz von $\chi_{zxz}^{(2)}$ und $\chi_{zyy}^{(2)}$ durch die Magnetisierung in der Ebene kommt jedoch klar heraus. Dabei wirkt sich die Magnetisierung stärker im zxz Tensorelement aus, also in den Komponenten senkrecht zur Magnetisierungsrichtung (y). Das $\chi_{zzz}^{(2)}$ -Tensorelement zeigt kaum eine Abhängigkeit von der Magnetisierungsrichtung.

- ⇒ lineare Abhängigkeit der magnetischen Tensorelemente und der Kerr-Winkel von der Spin-Bahn Kopplungskonstanten
- ⇒ ganz schwache Abhängigkeit der nichtmagnetischen Tensorelemente von der Spin-Bahn Kopplungskonstanten

⇒ schwache Abhängigkeit der nichtmagnetischen Tensorelemente von der Magnetisierungsrichtung

4.7 Abhängigkeit der Kerr-Winkel vom magnetischen Moment

Eine sicherlich gerade für Experimente besonders interessante Fragestellung ist die Abhängigkeit der Kerr-Winkel von der Größe des magnetischen Moments. In der Literatur zur linearen Magneto-Optik herrscht übereinstimmend die Meinung, daß es keinen einfachen Zusammenhang zwischen den magneto-optischen Effekten und dem magnetischen Moment gibt. Zur Untersuchung dieser Abhängigkeit variierte Misemer [110] die Größe der Austauschkopplung, Oppeneer *et al.* [111] führten im Rahmen einer *ab initio* Rechnung ein äußeres Feld ein. In [54] konnte im Rahmen einer tight binding Rechnung durch skalieren der Austauschaufspaltung teilweise eine lineare Abhängigkeit der nichtlinearen magneto-optischen Effekte von den magnetischen Momenten gefunden werden. Für magnetische Momente in den Größenbereichen, die hier erreicht werden ($>2.5 \mu_B$), lag aber auch in dieser Arbeit keine einfache Abhängigkeit vor.

Die Änderung der magnetischen Momente der von uns untersuchten Fe(001) Monolagen beruht auf der Änderung der Gitterkonstanten, also dem Magneto-Volumen Effekt. Abb. 4.10 zeigt, daß im linearen Fall auch hier kein einfacher Zusammenhang zwischen Kerr-Winkeln und Gitterkonstanten besteht (zur Problematik der Berechnung der linearen Kerr-Winkel siehe Abschnitt 5.1). Im nichtlinearen Fall liegt für gewisse Energien eine nahezu lineare Abhängigkeit vor, die jedoch nicht verallgemeinert werden kann. Z.B. treten Punkte auf, an denen sich die Kurven für verschiedene Gitterkonstanten schneiden.

Die nichtlinearen Kerr-Winkel sind hier im Vergleich zu den linearen Werten stark erhöht. Auf diesen Aspekt wird im Abschnitt 5.2 eingegangen.

⇒ komplexe Abhängigkeit der nichtlinearen Kerr-Winkel von der Größe des magnetischen Moments

4.8 Auswirkungen der *halben Integration*

Um die nichtlineare Optik von freistehenden Monolagen, die aufgrund ihrer Inversionssymmetrie in Dipolnäherung keine SHG erzeugen, zu untersuchen, wurden die Übergangsmatrixelemente nur in der oberen Hälfte der Einheitszelle integriert. Dies wurde als erste Näherung gemacht, um die nichtlineare Magneto-Optik auch an Systemen mit komplexen Strukturen in der Filmebene (Nanostrukturierung) untersuchen zu können. Die Behandlung solcher Systeme mit Substrat ist numerisch aufgrund der notwendigen großen lateralen Ausdehnung der Einheitszellen nicht mehr möglich.

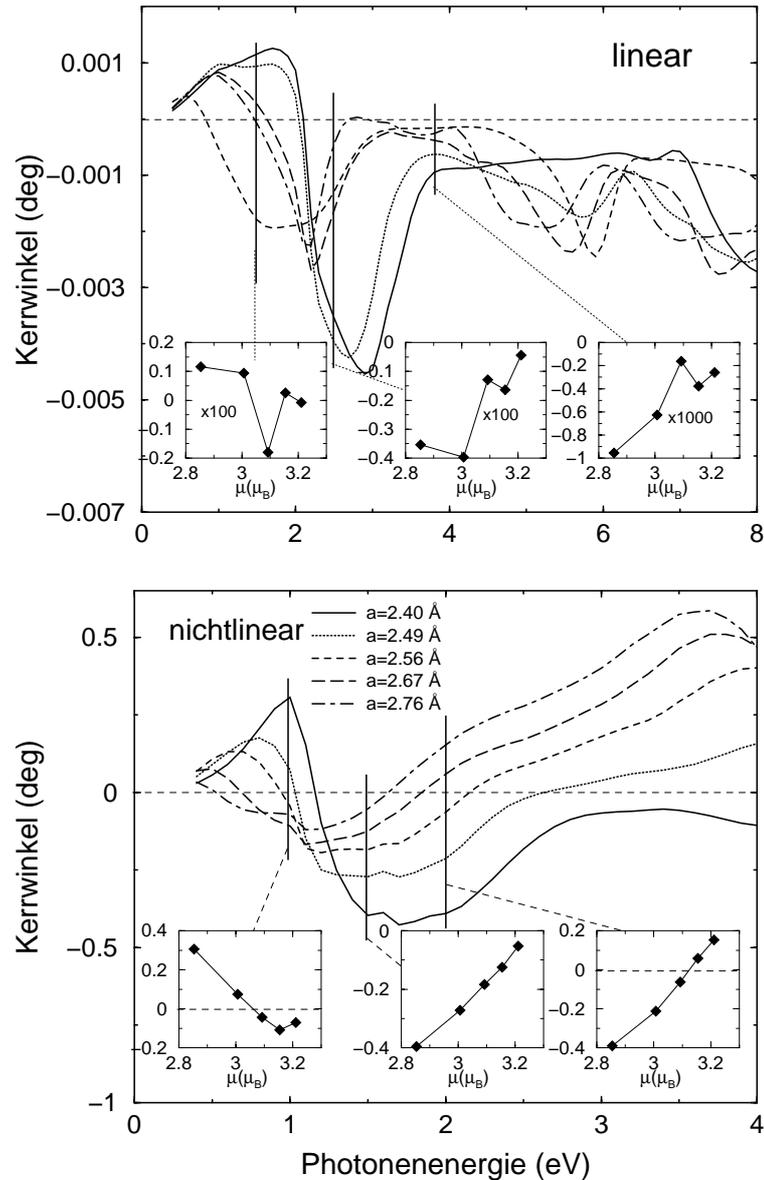


Abbildung 4.10: Abhängigkeit der Kerr-Winkel vom magnetischen Moment im Falle des polaren Kerr-Winkels von freistehenden Fe(001) Monolagen. Im oberen Teil ist der lineare Winkel, im unteren der nichtlineare Winkel in Abhängigkeit von der Photonenergie aufgetragen. Die Insetts zeigen die Abhängigkeit der Winkel vom magnetischen Moment an der jeweiligen mit einem senkrechten Strich gekennzeichneten Stelle.

Die Auswertung der Ergebnisse mit *halber Integration* ergab jedoch, daß diese Näherung starke Artefakte für Magnetisierungen parallel zur Monolage produziert. In dieser Konfiguration treten Tensorelemente ohne z -Komponente auf, deren Beiträge erheblich größer sind als die der Tensorelemente mit z -Komponenten.

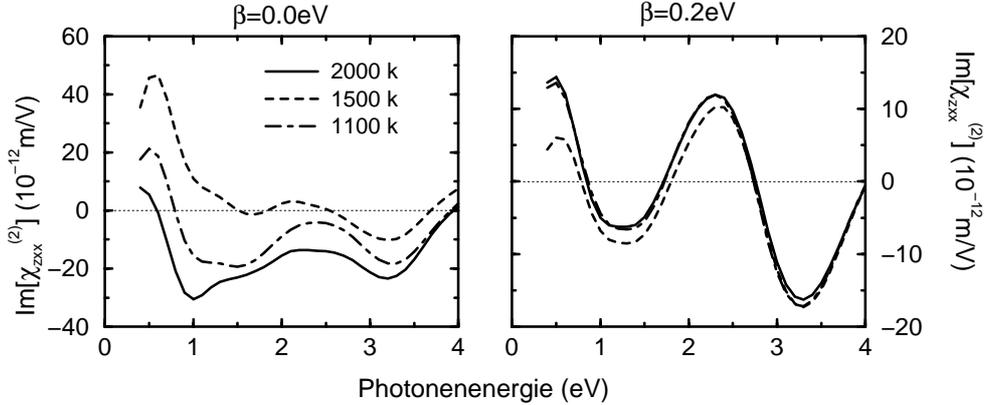


Abbildung 4.11: Abhängigkeit des Imaginärteils des zxx -Tensorelements der Fe/Cu(001) Doppellage von der Anzahl der k -Punkte im reduzierbaren Teil der Brillouin-Zone mit und ohne Dämpfung β der Matrixelemente.

Da erstere magnetisch sind, resultieren immer Kerr-Winkel mit Werten um 90° . Die Beiträge zu diesen Tensorelementen kommen fast ausschließlich aus dem MT, was bei anderen Tensorelementen nicht der Fall ist. Hier sind die Beiträge aus MT und Interstitial ungefähr gleich groß. Ergebnisse auf der Basis der *halben Integration* wurden daher nur zur Untersuchung technischer Aspekte bzw. von Effekten, die auf relativen Änderungen des Signals beruhen, verwendet. Zudem wurden nur Systeme mit senkrechter Magnetisierung herangezogen.

Zur Verbesserung der *halben Integration* wurde, wie in Abb. 2.4 im Theorie-Teil dargestellt, der magnetischen Monolage eine Substratlage hinzugefügt. Damit wird die Inversionssymmetrie schon durch die Anordnung der Atome gebrochen. Die Integration der Matrixelemente kann daher auf die volle MT Kugel der magnetischen Monolage ausgedehnt werden, um die Artefakte durch die halbe MT-Integration zu vermeiden. Die Integration über den unteren Bereich des Interstitials sowie über die MT-Kugeln des Substrats wird jedoch nach wie vor vernachlässigt, da hier eine zweite Oberfläche auftaucht, die ein SHG-Signal hervorrufen würde. Elektronisch hat diese Lage zudem nicht viel mit dem Volumen gemeinsam. Auch hier bringt die explizite Inversionssymmetriebrechung durch das Hinzufügen des Substratatoms Vorteile. Durch die halbe Integration des Interstitials werden keine Übergänge künstlich eingeführt, die nicht schon aufgrund der elektronischen Struktur vorhanden sind. Die Symmetrien mit und ohne halber Integration sind identisch.

Die Verbesserung der Näherung zeigt sich beim Vergleich der Konvergenz der Tensorelemente ohne Dämpfung der Matrixelemente in den Abb. 4.6 und 4.11. Die Schwankungen sind erheblich geringer. Auch die Unterschiede zwischen den Tensorelementen mit und ohne Dämpfung werden kleiner. Allerdings führt die Einführung der Dämpfung hier nicht mehr zur vollständigen Konvergenz. Das wird zur Vermeidung der durch die *halbe Integration* verursachten Artefakte je-

doch in Kauf genommen. Bei der Integration der Wellenfunktionen über die ganze Einheitszelle treten diese Konvergenzprobleme auch bei der Doppellage nicht auf.

4.9 Konvergenz der elektronischen Struktur

Bei der Berechnung der optischen Spektren ohne Matrixelemente konnte Konvergenz schon mit sehr kleinen Basissätzen erreicht werden [102]. Da zur Berechnung dieser Spektren nur die Bandenergien benutzt wurden, machten sich hier auch relativ große Schwankungen in der totalen Energie nicht deutlich bemerkbar. Für die Rechnungen mit Matrixelementen mußten diese erheblich vergrößert werden. Es zeigte sich, daß gerade die magnetischen Tensorelemente sehr empfindlich auf eine fehlende Konvergenz reagierten. Im Prinzip müssen die elektronischen Strukturen bis zur Bestimmung der magnetischen Anisotropie berechnet werden, um die Magnetisierungsrichtung herauszubekommen. Das ist hier nicht durchgeführt worden, vielmehr wurde eine relative Konvergenz der optischen Spektren als Kriterium angesetzt. Dabei mußte zwischen der Reduzierung der Basis auf ein Maß, das die benötigte Rechenzeit so weit wie möglich verringert, und der notwendigen Güte der elektronischen Struktur ein Kompromiß gefunden werden. Eine Richtschnur gaben hier Parameter wie sie in Berechnungen der magnetischen Anisotropie Energie verwendet wurden [113]. Strukturoptimierungen wurden nicht durchgeführt, da die Struktur in unseren Untersuchungen als Parameter dient, dessen Einfluß untersucht werden soll. Abb. 4.12 zeigt die polaren nichtlinearen

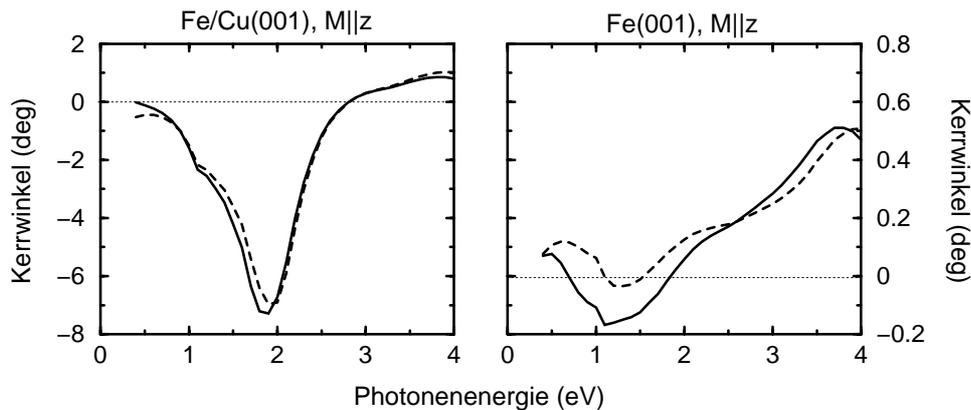


Abbildung 4.12: Nichtlinearer polarer Kerr-Winkel der Fe/Cu(001) Doppellage und der Fe(001) Monolage berechnet mit zwei verschiedenen Basissätzen.

Kerr-Winkel der Fe/Cu(001) Doppellage und der Fe(001) Monolage, berechnet für zwei verschiedene Basissätze, deren wesentliche Parameter in Tab. 4.1 aufgelistet sind. Sie geben ein Maß für die Fehlerbreite, der hier durch die elektronische Struktur kommt. Dabei muß berücksichtigt werden, daß beide Spektren mit unterschiedlicher Behandlung der Integration der Matrixelemente berechnet

	Fe/Cu(001)	Fe/Cu(001)	Fe(001)	Fe(001)
R_{MT}	2.394	2.394	2.2895	2.2895
$R_{\text{MT}}K_{\text{max}}$	9	9.5	9	9
G_{max}	13	13.5	13	14
G_{min}	7.5	7.9	7.9	7.9
#V-Basis	1897	2106	3711	4594
# ϕ -Basis	540-600	660-710	630-680	630-680

Tabelle 4.1: Parameter der in Abb. 4.12 verwendeten elektronischen Strukturen. Die Werte, die den durchgezogenen Linien entsprechen stehen jeweils weiter links. R_{MT} ist der muffin tin Radius, K ist der Betrag des Wellenvektors der Basis der Wellenfunktionen und G die entsprechende Größe für das Potential. Das Quadrat von G und K ergibt jeweils deren Größe in Ry. In den letzten beiden Spalten sind die Größen der aus den Parametern folgenden Basissätze für die Wellenfunktionen ϕ und des Potentials V aufgelistet.

wurden. Zudem weist die Fe/Cu(001) Doppellage einen dominanten Effekt im Spektrum auf, während die Fe(001) Monolage nur wenig Struktur zeigt.

Kapitel 5

Ergebnisse II: Doppellagen

Das wesentliche Ziel dieser Arbeit ist es, durch die Verbesserung der Theorie zu quantitativen Aussagen über die im Experiment beobachtbaren Größen wie Kerr-Winkel, Elliptizität und Intensitäten zu kommen. Dies konnte durch die Anwendung der am Ende des letzten Kapitels eingeführten verbesserten Methode zur Berechnung der nichtlinearen Optik an Filmen auf Doppellagen erreicht werden. Dazu werden hier folgende Ergebnisse diskutiert:

- lineare und nichtlineare Kerr-Winkel in verschiedenen optischen Konfigurationen an Oberflächen mit unterschiedlichen Orientierungen,
- Größenverhältnisse von linearen und nichtlinearen Kerr-Winkeln,
- spektrale Abhängigkeiten,
- Größe des zzz -Tensorelements,
- Beiträge des nichtlinearen Abschirmterms,
- azimutale Abhängigkeiten der Intensitäten von Fe/Cu(001), (110) und (111) Doppellagen mit verschiedenen Magnetisierungsrichtungen.

5.1 Fe/Cu(001)-Doppellage, lineare und nichtlineare Kerr-Winkel

Abb. 5.1 zeigt unsere Ergebnisse für die nichtlinearen und linearen Kerr-Winkel der Fe/Cu(001) Doppellage bei p -polarisiertem Licht in der polaren und longitudinalen Konfiguration sowie bei s -polarisiertem in der longitudinalen Konfiguration in Abhängigkeit von der Energie des einfallenden Lichts (in der polaren Konfiguration existiert kein s -Kerr-Winkel). Der Einfallswinkel beträgt 45° .

Vergleicht man die linearen und nichtlinearen Kerr-Winkel, so liegen zwischen ihnen immer drei Größenordnungen. D.h. die nichtlinearen Kerr-Winkel sind im

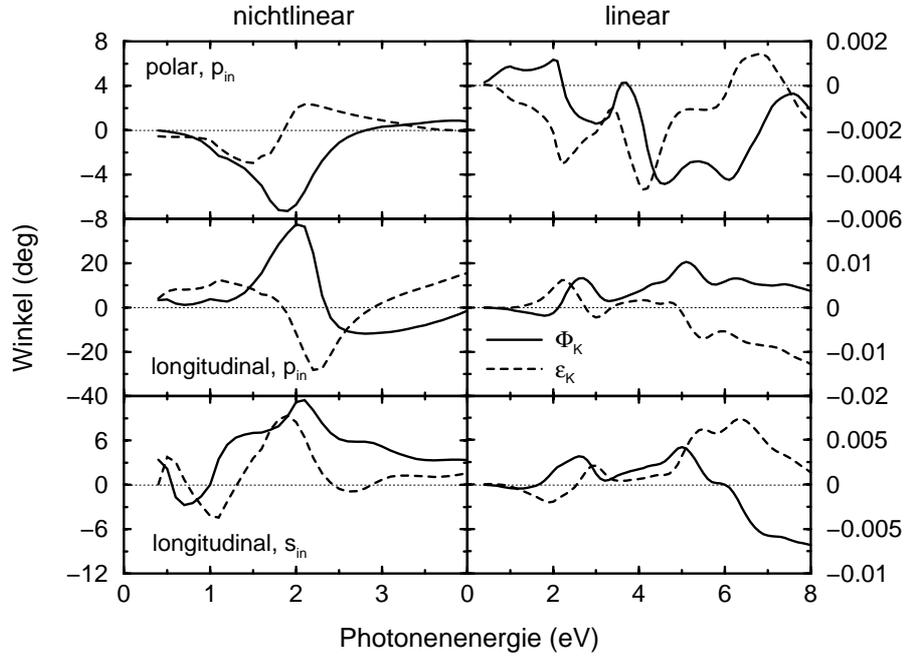


Abbildung 5.1: Spektrale Abhängigkeit der (nicht)linearen Kerr-Winkel Φ_K (durchgezogene Linie) und Elliptizitäten ε_K (gestrichelte Linie) der Fe/Cu(001) Doppellage in der polaren und longitudinalen Konfiguration.

Vergleich zur linearen Optik stark erhöht, was die besondere Filmsensitivität der nichtlinearen Magneto-Optik herausstellt. Dieses Resultat entspricht gemessenen Werten an einem Cr/Fe System [8].

Die nichtlinearen polaren Kerr-Winkel liegen zwischen -7.5° und 1° . Die longitudinalen Winkel bei p -polarisiertem einfallendem Licht sind mit Werten zwischen -12° und 38° deutlich größer. Beide Kurven zeigen ein stark ausgeprägtes Maximum bei ca. 2 eV. Da die dazugehörigen Elliptizitäten (gestrichelte Linien) im Bereich der Maxima durch Null gehen, liegen Resonanzen vor. In der longitudinalen Konfiguration bei s -polarisiertem Licht taucht dieser Resonanzfall nicht auf. Es ist nur ein kleines Maximum zu beobachten, daß auch nicht mit einem Nulldurchgang in den Elliptizitäten einhergeht. Die Kerr-Winkel sind größer als in der polaren Konfiguration, aber deutlich kleiner als in der longitudinalen bei p -polarisiertem Licht.

Ein Vergleich mit den in Tab. 5.1 aufgelisteten experimentellen Ergebnissen, die bis auf eine Ausnahme alle bei Energien von 1.5 ± 0.2 eV gemessen wurden, zeigt, daß unsere Ergebnisse im zu erwartenden Größenbereich liegen. Da die im Experiment untersuchten Systeme sehr unterschiedlich sind (Materialien, Kombination der Materialien, Oberflächen an Luft oder Vakuum, Schichtdicken), können diese Ergebnisse allerdings nur als Anhaltspunkte genommen werden. Explizite Vergleiche sind nicht möglich. Im Gegensatz zu unseren Rechnungen liegt

Konfiguration	p_{in}	s_{in}	System	Referenz
polar	2.5°	-	7 ML Fe/Cu(001)	[25]
	-1° -0.5°	-	6–18 ML Au auf Co/Cu(001)	[114]
longitudinal	-	14°	2 nm Fe/2 nm Cr auf SiO ₂	[7]
	-	6°	2 nm Fe/2 nm Au auf SiO ₂	[7]
	1.2°	6°	Fe(001) an Luft	[7]
	-	4°	polykristallines Ni an Luft	[115]
	2.5°	-10°	9 ML Co/Cu(001)	[10]
	7°	86°	Fe(110) im Vakuum	[10]

Tabelle 5.1: Liste der uns bekannten experimentellen Werte für nichtlineare Kerr-Winkel an Übergangsmetallsystemen. Die Messungen wurden alle bei Einfallswinkeln zwischen 38° und 45°, und Photonenergien von 1.5±0.2 eV durchgeführt (Ausnahme: Messung an Ni bei 2.1 eV).

in den Experimenten ein klarer Trend vor, daß die longitudinalen s -Winkel immer die größten Werte annehmen, während die longitudinalen p -Winkel nur wenig über den polaren Kerr-Winkel liegen. Betrachtet man den gesamten Spektralbereich, so sind in unseren Rechnungen, abgesehen von einem kleinen Energiebereich zwischen 1.2 und 1.5 eV, die Rollen von longitudinalen s - und p -Kerr-Winkeln gerade vertauscht.

Ein Vergleich der Kerr-Winkel in der polaren und longitudinalen Konfiguration, d.h. für Magnetisierungen senkrecht und parallel zur Lagenebene am gleichen System, ist natürlich nur hier möglich, da die Magnetisierungsrichtung in unseren Rechnungen nicht automatisch durch die gewählte Struktur gegeben ist. Sie muß vielmehr bei der Berechnung der Spin-Bahn Kopplung gewählt werden (siehe Abschnitt 2.3). Zur Bestimmung der magnetischen Vorzugsrichtung müßte das Minimum der totalen Energie in Abhängigkeit von der Magnetisierungsrichtung berechnet werden. Das wurde hier nicht gemacht. Bei einer Monolage Fe auf Cu(001) würde man eine senkrechte Magnetisierung erwarten [20].

An dieser Stelle muß auf die Berechnung der Brechungsindizes und linearen Kerr-Winkel noch ausführlicher eingegangen werden.

Lineare optische Größen

Da bei der Berechnung der linearen Kerr-Winkel einige Näherungen gemacht wurden, sind ihre Werte nicht gut definiert. Sie können daher nur zur Abschätzung der Größenordnung dienen.

In dem verwendeten Modell [99] wird davon ausgegangen, daß alle Teile der Multilagensysteme mit optischen Konstanten aus dem Volumen beschrieben werden können. Unter anderem heißt das, daß bei der Berechnung der linearen Kerr-Winkel nicht zwischen den einzelnen Diagonalelementen des linearen Suszeptibilitätstensors unterschieden wird. Diese sind im Volumen für kubische Sys-

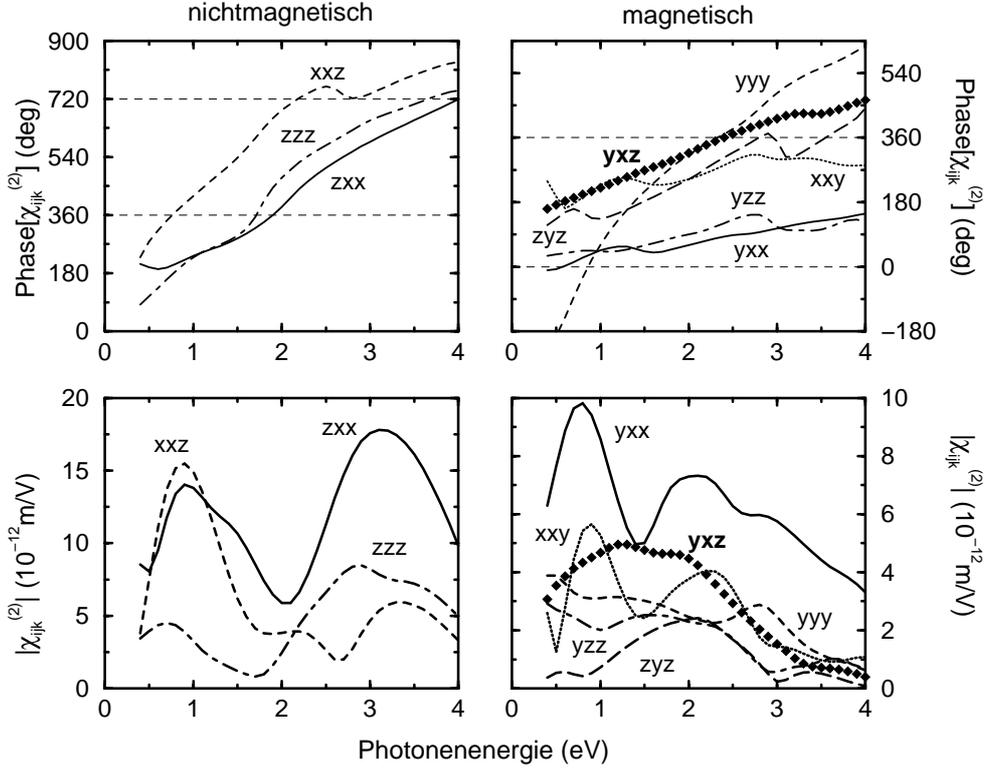


Abbildung 5.2: Phasen und Beträge der magnetischen und nichtmagnetischen Tensorelemente der Fe/Cu(001) Doppellage für Magnetisierung senkrecht und parallel zur Oberfläche. Da sich die nichtmagnetischen Tensorelemente für die beiden Konfigurationen nur wenig unterscheiden (wie auch die zxx und zyy bzw. xxz und yyz Tensorelemente im longitudinalen Fall), sind nur die zxx , xxz und zzz Tensorelemente eingezeichnet. Im Fall der magnetischen Tensorelemente sind alle eingezeichnet. In der polaren Konfiguration taucht nur das yxz Element auf.

teme in guter Näherung gleich, was an Oberflächen bzw. in Monolagen jedoch nicht gilt. Das $\chi_{zz}^{(1)}$ -Element unterscheidet sich hier vom $\chi_{xx}^{(1)}$ und $\chi_{yy}^{(1)}$ -Element. Dem ist hier insofern Rechnung getragen als für die p -Winkel das $\chi_{zz}^{(1)}$ -Element verwendet wurde und für s -Winkel das $\chi_{yy}^{(1)}$ -Element (die optische Ebene ist gleich der x - z -Ebene).

Vergleiche von Experimenten und theoretischen Fits an Multilagensystemen zeigten, daß die Verwendung von optischen Konstanten aus dem Volumen erst ab Schichtdicken von drei Monolagen in guter Näherung möglich ist [26]. Im Fall der hier untersuchten Monolagen müssen daher andere Werte verwendet werden¹. Dabei tritt das in Abschnitt 2.1 beschriebene Problem auf, daß die

¹Streng genommen müßte im Fall von Monolagen bzw. allgemein an Oberflächen eine mikroskopische Theorie verwendet werden, da die Verwendung makroskopischer optischer Konstanten nicht mehr möglich ist [116].

Intrabandanteile nicht *ab initio* berechnet werden können. Sie wurden daher bei der Bestimmung der linearen Kerr-Winkel der Monolagen weggelassen.

Die eben geschilderten Probleme tauchen auch bei der Berechnung der nichtlinearen Felder auf, sind hier jedoch nicht so gravierend. In den Fresnel- und Transmissionskoeffizienten steckt jeweils ein Brechungsindex. Einer von ihnen beschreibt die Reflexion des in zweiter Harmonischer erzeugten Lichts am Substrat, der andere die Ausbreitung des einfallenden Lichts im *surface sheet* bzw. in unserem Fall in der Monolage. Die Reflexion am Substrat ist ein Volumeneffekt und kann daher mit Brechungsindizes aus der Literatur [117] beschrieben werden. Der lineare Brechungsindex der Monolage müßte jedoch berechnet werden². Wegen des Fehlens des Intrabandanteils wird aber auch hier der Brechungsindex des Volumen-Fe aus der Literatur verwendet.

⇒ Größenordnungen der nichtlinearen Kerr-Winkel der Fe/Cu(001) Doppellage stimmen mit experimentellen Werten überein

⇒ stark ausgeprägtes Maximum der nichtlinearen Kerr-Winkel bei ca. 2 eV

5.2 Vergleich der Größe von linearen und nichtlinearen Kerr-Winkeln

Eine wichtige Eigenschaft der nichtlinearen im Vergleich zur linearen Optik ist das im vorangegangenen Abschnitt gezeigte Auftreten stark erhöhter nichtlinearer Kerr-Winkel. Sie reflektieren die höhere Empfindlichkeit der nichtlinearen Optik gegenüber magnetischen Effekten. Dies gilt gerade im Dünnschichtbereich. Auf die Ursache der erhöhten Kerr-Winkel wird daher in diesem Abschnitt genauer eingegangen.

Die in Abb. 5.1 auftretenden linearen Kerr-Winkel sind verglichen mit den Werten des Volumen-Fe in Abb. 5.3 um einen Faktor 100 kleiner. Das hat seine Ursache darin, daß in Filmen, deren Dicke klein gegenüber der Wellenlänge ist, die Schichtdicke explizit berücksichtigt werden muß (siehe Abschnitt 3.3). In diesem Bereich skalieren die linearen Kerr-Winkel mit der Anzahl der Lagen [100]. Im Monolagenbereich sind sie daher besonders klein. In der nichtlinearen Optik wirkt sich die Schichtdicke nicht auf den Kerr-Winkel aus. Die Drehung der Polarisationsrichtung wird hier über die Grenzbedingungen des *surface sheet* durch die zusätzlich auftretenden magnetischen Tensorelemente, die zu Feldern senkrecht zur Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts führen, erzeugt. Die Ausdehnung der Schicht, in der die zweite Harmonische erzeugt wird, taucht in Gl. (3.6) nur als Skalierungsfaktor des erzeugten elektrischen Feldes auf, unabhängig davon ob das Feld magnetischen oder nichtmagnetischen Ursprungs ist.

²siehe vorangegangene Fußnote

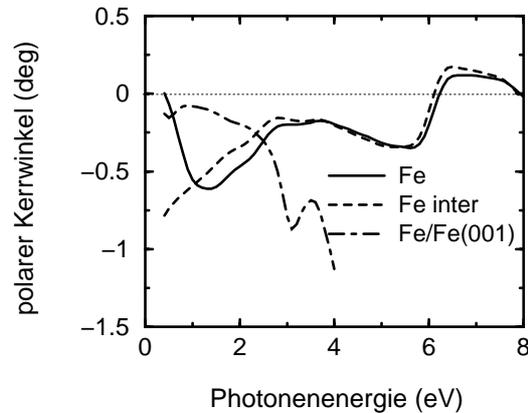


Abbildung 5.3: Linearer polarer Kerr-Winkel des Fe Volumens und der Fe/Fe(001) Doppellage (abgeleitet vom bcc Volumen-Fe). Die gestrichelte Linie zeigt den Kerr-Winkel des Fe Volumens unter Vernachlässigung des Drude-Terms.

Pustogowa *et al.* [4] gingen, aufgrund der Unterdrückung des linearen Kerr-Winkels durch den Drude-Term in den nichtmagnetischen Tensorelementen, von einem Größenunterschied zwischen den linearen und nichtlinearen Kerr-Winkel im Rahmen einer Größenordnung aus. Den Effekt des Drude-Terms auf den linearen Winkel im Fe Volumen zeigt Abb. 5.3, in der der lineare Kerr-Winkel mit und ohne Drude-Term aufgetragen ist. Dabei wurde der Anteil der Leitfähigkeit am linearen Brechungsindex aus der Bandstruktur berechnet und der Drude-Term mit Werten aus [107] angefitet. Für Energien kleiner 1 eV nimmt der lineare Kerr-Winkel aufgrund des Drude-Terms stark ab. Dieser Effekt kann in der nichtlinearen Optik nicht auftauchen. Ein dem Drude-Term entsprechender Beitrag tritt im nichtlinearen Fall im sogenannten Abschirm-Term auf (siehe Abschnitt 5.7). Der Abschirm-Term skaliert jedoch sowohl die magnetischen als auch die nichtmagnetischen Tensorelemente, so daß er sich aus den Kerr-Winkeln, die dem Quotienten aus beiden entsprechen, heraushebt.

Betrachtet man die Wirkung des Drude-Terms auf die linearen Kerr-Winkel, so hat er nur für sehr kleine Photonenergien Einfluß auf deren Werte. Die Tatsache, daß auch bei größeren Energien im Vergleich zum Volumen erhöhte nichtlineare Kerr-Winkel auftreten³, muß daher ihren Ursprung im größeren Verhältnis von magnetischen zu nichtmagnetischen Tensorelementen haben, da die linearen und nichtlinearen Kerr-Winkel näherungsweise als die Quotienten von magnetischen und nichtmagnetischen Tensorelementen geschrieben werden können [4].

Diese Quotienten sind in Abb. 5.4 im linearen und nichtlinearen Fall verglichen. Die Abbildung enthält neben den Werten für das Fe Volumen (linearer Fall), die Quotienten der nichtlinearen Tensorelemente der Fe/Fe(001) Doppella-

³Große lineare Kerr-Winkel, wie z.B. die 90° Rotation in CeSb [118], sind in Übergangsmetallen nicht bekannt.

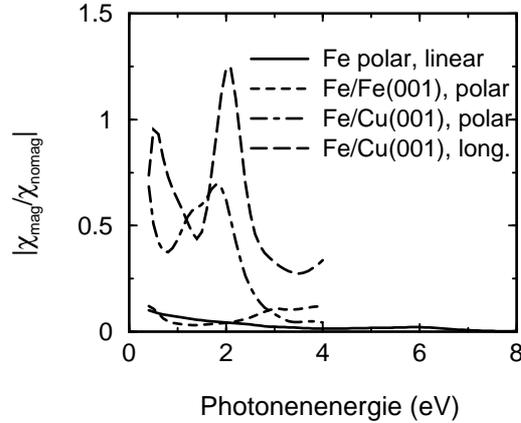


Abbildung 5.4: Quotienten der Beträge der relevanten magnetischen und nichtmagnetischen Tensorelemente für Fe Volumen, Fe/Fe(001) Doppellage, Fe/Cu(001) Doppellage im polaren Fall sowie der Fe/Cu(001) Doppellage im longitudinalen Fall (p -Polarisation des einfallenden Lichts). Die Werte des Fe Volumens wurde aus der linearen Suszeptibilität bestimmt, alle anderen aus den nichtlinearen Suszeptibilitäten.

ge^4 und der Fe/Cu(001) Doppellage in der polaren und longitudinalen Konfiguration bei p -polarisiertem Licht. Gegenüber dem Fe Volumen sind die Werte der Fe/Cu(001) Doppellage stark erhöht. Dabei sind die Quotienten im longitudinalen Fall größer als in der polaren Konfiguration. Es treten Quotienten größer eins auf, d.h. die Beträge der magnetischen Tensorelemente sind größer als die nichtmagnetischen. Die großen nichtlinearen Kerr-Winkel beruhen daher auf dem stark erhöhten Verhältnis der Tensorelemente. Magnetische und nichtmagnetische Tensorelemente sind von gleicher Größenordnung.

Die starke Erhöhung der Kerr-Winkel scheint hier eng mit der Zusammensetzung der Doppellagen zusammenzuhängen. Der Quotient des magnetischen und nichtmagnetischen Tensorelements wie auch die Kerr-Winkel der Fe/Fe(001) Doppellage sind für Energien unter 2.2 eV kleiner als die linearen Volumen-Fe Winkel und steigen erst für größere Energien an.

Abb. 5.2 erklärt, weshalb in unseren Rechnungen die nichtlinearen Kerr-Winkel in der longitudinalen Konfiguration für s -Polarisation kleiner sind als die p -Kerr-Winkel. Das größte magnetische Tensorelement (yxx) taucht in den p -Kerr-Winkeln auf, aber nicht bei den s -Kerr-Winkeln (yyy). Demgegenüber unterscheiden sich die Beträge der nichtmagnetischen Tensorelemente xzx und zxx nur bei Energien > 2 eV stärker. Der Quotient des magnetischen und nichtmagnetischen Tensorelements ist daher im s -Kerr-Winkel kleiner.

⁴Die Struktur der Fe/Fe(001) Doppellage ist hier im Gegensatz zu den anderen Doppellagen, deren Struktur der des Cu fcc Kristalls entspricht, vom bcc Kristall des Volumen-Fe abgeleitet.

- ⇒ die nichtlinearen Kerr-Winkel liegen generell drei Größenordnungen über den linearen
- ⇒ der Drude-Term unterdrückt die linearen Kerr-Winkel bei kleinen Energien
- ⇒ kleine lineare Winkel aufgrund der Schichtdickenabhängigkeit
- ⇒ große nichtlineare Kerr-Winkel, da die nichtmagnetischen und magnetischen Tensorelemente die gleiche Größenordnung besitzen
- ⇒ Zusammenhang zwischen der starken Überhöhung der nichtlinearen Kerr-Winkel und der Zusammensetzung der Doppellagen

5.3 Substrateffekte

Die verschiedenen magnetischen Effekte in dünnen Filmen beruhen sehr stark auf dem Zusammenspiel mit dem Substrat. Das Substrat zwingt dem magnetischen Material eine Struktur auf, zusätzlich kommt es zu einer Hybridisierung. D.h. die elektronische Struktur des magnetischen Films und der obersten Substratlagen ändert sich.

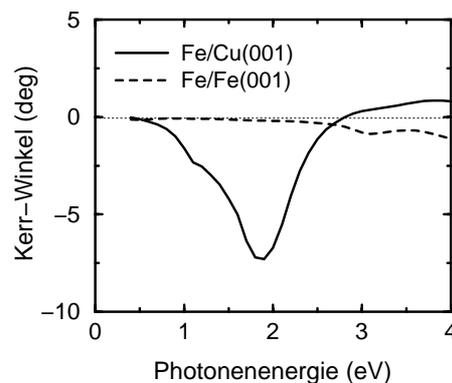


Abbildung 5.5: Spektrale Abhängigkeit des polaren nichtlinearen Kerr-Winkels der Fe/Cu(001) und Fe/Fe(001) Doppellage.

Wie bereits von Pustogowa *et al.* [101] beim Vergleich der nichtlinearen magneto-optischen Spektren der Fe-Monolage und Fe/Cu-Doppellage mit konstanten Matrixelementen gezeigt wurde, erwartet man einen starken Substrateinfluss im nichtlinearen Kerr-Winkel aufgrund der Hybridisierung. Der Vergleich der nichtlinearen Kerr-Winkel der Fe/Cu(001) und Fe/Fe(001) Doppellage in Abb. 5.5 zeigt, daß die Winkel der Fe/Cu(001) Doppellage sehr viel größer sind. Während beim Fe/Cu(001) System ein klares Maximum bei 2 eV auftritt, weist der Kerr-Winkel der Fe/Fe(001) Doppellage nur wenig Abhängigkeit von der Photonenergie auf. Dies deutet auf einen starken Einfluß des Substrats hin.

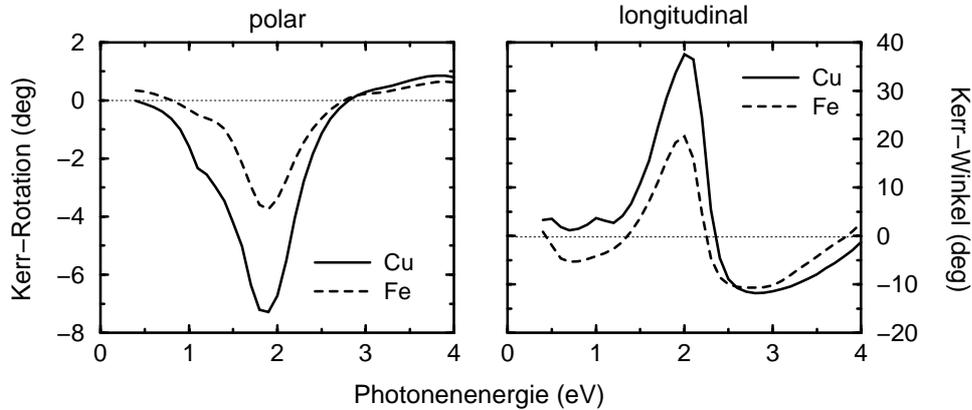


Abbildung 5.6: Abhängigkeit des nichtlinearen Kerr-Winkels der Fe/Cu(001) Doppellage in polarer und longitudinaler Geometrie vom Brechungsindex des Substrats. Verglichen sind hier die Unterschiede zwischen Cu und Fe als Substratbrechungsindex. Die elektronische Struktur der Doppellage ist identisch.

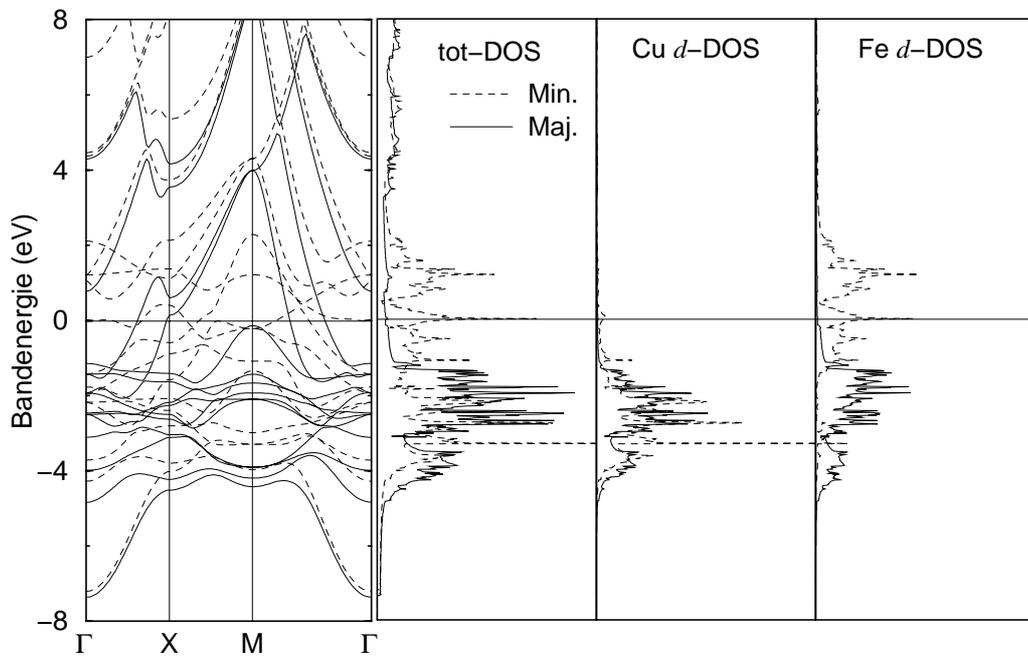


Abbildung 5.7: Bandstruktur der Fe/Cu(001) Doppellage ohne SOC sowie die totale Zustandsdichte und die d -Zustandsdichte der beiden beteiligten Atome. Die durchgezogene Linie gibt die Majoritäts- und die gestrichelte Linie die Minoritätsbänder wieder.

In der nichtlinearen Optik muß man zwei Effekte des Substrats unterscheiden: Neben der Hybridisierung der beiden Lagen, die zu einer Änderung der elektronischen Struktur und damit über die Wellenfunktionen zu einem Effekt in

den Suszeptibilitäten führt, hat das Substrat auch einen rein elektrodynamischen Effekt in bezug auf die Ausbreitung des Lichts. Betrachtet man das Gl. (3.6) zugrunde liegende Modell, so erzeugt das *surface sheet* ein SHG-Signal, das nach oben und unten abgestrahlt wird. Letzteres wird nach der Reflektion am Substrat mit ersterem interferiert. In diesem Prozeß taucht die Reflektivität des Substrats auf. Ihr Einfluß kann durch Austausch des entsprechenden Brechungsindex einfach getestet werden. Er ist in den Fresnelkoeffizienten, die die Ausbreitung des nichtlinearen Feldes beschreiben (große Buchstaben in Gl. (3.6)), enthalten. Durch Austausch des Brechungsindex führt man bezüglich der Ausbreitung des SHG-Signals ein anderes Substrat ein. Die elektronischen Effekte aufgrund der Hybridisierung werden jedoch nicht beeinflusst.

In Abb. 5.6 sind die nichtlinearen Kerr-Winkel der Fe/Cu(001) Doppellage in der polaren und longitudinalen Konfiguration aus Abb. 5.1 mit den entsprechenden Winkeln unter Verwendung von Fe als Substratbrechungsindex verglichen. Die Kurven zeigen, daß die Reflektivität des Substrats eine große Rolle spielt. Die Maxima bei 2 eV sinken ungefähr auf die Hälfte. Verglichen mit der reinen Fe Doppellage tritt jedoch auch mit dem Fe Brechungsindex ein klares Maximum bei 2 eV auf. Demnach ist in den nichtlinearen Kerr-Winkeln ein ausgeprägter Substrat-Effekt aufgrund der Hybridisierung erkennbar.

Aus unseren Ergebnissen für die elektronische Struktur der Fe/Cu(001) Doppellage geht hervor, daß das Fe im Cu ein magnetisches Moment von ca. $0.1 \mu_B$ (ferromagnetische Anordnung der beiden Lagen) induziert. Dieser Wert liegt über den Resultaten für Fe/Cu Multilagen ($0.063 \mu_B$ in [119] und $0.065 \mu_B$ in [120]), was aufgrund des Fehlens zusätzlicher Substratlagen erwartet werden kann.

Da die Größe des im Cu induzierten magnetischen Moments ein Maß für die Hybridisierung ist, kann man erwarten, daß der hier beobachtete starke Substrateffekt bei einer Monolage Fe auf einem halbunendlichen Cu Substrat kleiner ist als in der Doppellage.

Abb. 5.7 zeigt die Bandstruktur und die totale Zustandsdichte sowie die Zustandsdichte der *d*-Orbitale des Fe und Cu Atoms der Fe/Cu(001) Doppellage (ohne SOC-Beiträge) getrennt in Majoritäts- und Minoritätsanteile. Aufgrund der Hybridisierung der beiden Atome stellt das Cu ein großes Reservoir an Elektronen für optische Übergänge zur Verfügung, die sich besonders auf die Beiträge der Minoritätselektronen auswirken sollte, da die Mischung der Spins aufgrund der kleinen Spin-Bahn Kopplung vernachlässigbar ist. Die aus dem Cu Volumen bekannte scharfe *d*-Bandkante bei ca. 2 eV unter der Fermienergie ist hier deutlich ausgeschmiert.

⇒ starker Substrateffekt durch Hybridisierung der Fe-Lage mit der Cu-Lage

5.4 Spektrale Analyse der nichtlinearen Kerr-Winkel der Fe/Cu(001)-Doppellage

Spektrale Eigenschaften wurden bis jetzt nur in wenigen Experimenten zur nichtlinearen Magneto-Optik untersucht [27]. Die Wellenlängenabhängigkeit nichtlinearer Kerr-Winkel von Fe(001) an Luft wurde im Bereich zwischen 1.41 eV und 1.72 eV gemessen [121]. Hier zeigt sich weder im linearen noch im nichtlinearen Kerr-Winkel eine nennenswerte Variation.

In der spektralen Abhängigkeit der optischen Signale spiegelt sich die zugrunde liegende materialspezifische elektronische Struktur wider. Im Prinzip möchte man daher die Eigenschaften der Spektren auf die Bandstrukturen der beteiligten Materialien zurückführen. Bei Übergangsmetallfilmen läßt sich das normalerweise nicht erreichen. Im Gegensatz zu Halbleitersystemen, bei denen die Interpretation von optischen Spektren aufgrund der klaren Verhältnisse in der Bandstruktur einfacher ist, besitzen die Spektren von Übergangsmetallsystemen i.allg. keine eindeutigen Strukturen. Die Bandstruktur der Fe/Cu(001) Monolage in Abb. 5.7 zeigt, daß eine Vielzahl von Bändern vorliegt, so daß praktisch immer Resonanzen auftreten. Die Verbreiterung der Zustände durch Lebensdauereffekte tut ein übriges, daß eventuell vorhandene Strukturen nicht sichtbar sind. Obwohl optische Methoden über die Beiträge aller \mathbf{k} -Punkte integrieren, ist die Interpretation der Spektren allein aufgrund der beteiligten Zustandsdichten schon im linearen Fall nicht möglich [107].

Das nichtlineare Spektrum von Cu zeigt einen starken Effekt, der sich auch in den Spektren der Fe/Cu(001) Doppellage niederschlägt. Die lokalisierten d -Bänder liegen alle unter der d -Bandkante bei ca. -2 eV, so daß das optische Signal für kleinere Energien von den s - und p -Elektronen bestimmt wird. Sie verhalten sich wie freie Elektronen und geben weniger Intensität als die lokalisierten d -Elektronen, was sich in einem starken Anstieg der Intensitäten bei Erreichen der d -Bandkante bei Photonenenergien um 2 eV auswirkt [39]. Im folgenden werden die spektralen Abhängigkeiten der nichtlinearen polaren Kerr-Winkel der Fe/Cu(001) Doppellage erst auf die beteiligten Felder und dann auf die Tensor-elemente zurückgeführt.

Woher kommt die spektrale Abhängigkeit des nichtlinearen polaren Kerr-Winkels der Fe/Cu(001) Doppellage?

Für nicht allzu große Kerr-Rotationen ist der Winkel gleich dem Realteil und die Elliptizität gleich dem Imaginärteil des Quotienten der Felder (siehe Abschnitt 3.2), hier E_{ps} und E_{pp} . Dabei steht der erste Index für die Polarisation des einfallenden und der zweite für die Polarisation des erzeugten Lichts. In Abb. 5.8 sind die Felder E_{ps} und E_{pp} sowie die komplexe Größe aus Kerr-Winkel und Elliptizität in Abhängigkeit von der Photonenenergie dargestellt. Da alle Größen komplex sind, sind jeweils Betrag und Phase aufgetragen. Das hat den Vorteil,

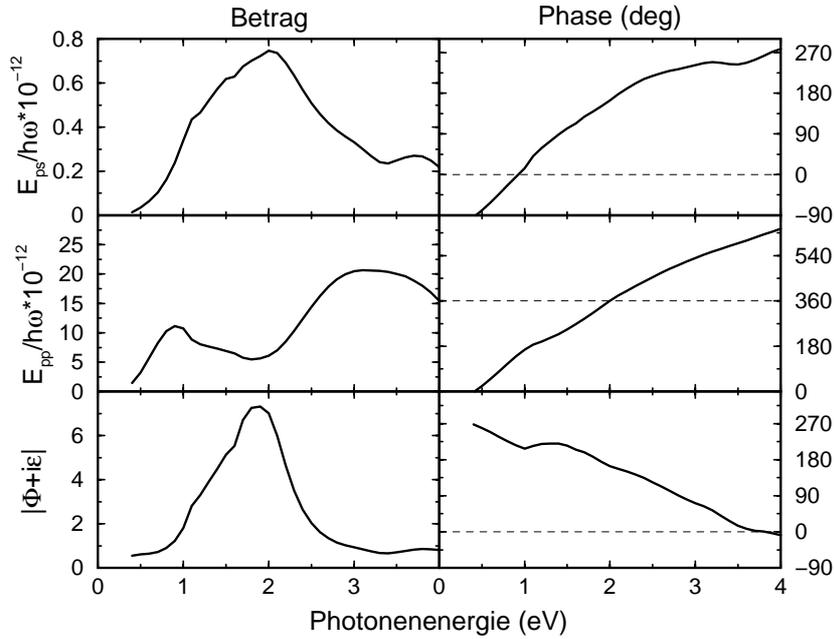


Abbildung 5.8: Spektrale Abhängigkeit von Betrag und Phase der elektrischen Felder E_{pp} und E_{ps} der Fe/Cu(001) Doppellage. E_{pp} enthält nur Anteile nichtmagnetischer Tensorelemente, E_{ps} hingegen nur Anteile magnetischer Tensorelemente. Die Felder sind durch $\hbar\omega$ geteilt. Der Quotient aus den Beträgen bzw. die Differenz der Phasen gibt die Werte der komplexen Größe $\Phi + i\varepsilon$.

daß man sofort den Zusammenhang zwischen den Feldern und dem komplexen Kerr-Winkel sehen kann, da aufgrund der komplexen Arithmetik der Betrag des komplexen Kerr-Winkels gerade der Quotient aus dem Betrag von E_{ps} und E_{pp} ist und die Phase gerade die Differenz der Phasen der Felder. E_{ps} enthält nur Beiträge magnetischer Tensorelemente und E_{pp} nur Beiträge der nichtmagnetischer Tensorelemente. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, wird das Maximum bei 2 eV primär von den magnetischen Beiträgen verursacht. Seine Lage wird durch das starke Anwachsen des nichtmagnetischen Beitrags im Bereich zwischen 2 und 3 eV etwas (um ca. 0.4 eV) zu kleineren Energien verschoben und durch das relative Minimum bei ca. 1.8 eV noch verstärkt. Da die Phase des komplexen Kerr-Winkels in der Nähe der Resonanz nahezu 180° ist, ist der Betrag hier gleich dem Realteil, also der Drehung der Polarisationsrichtung. Es liegt eine eindeutige Resonanz vor. Während der 2 eV Peak des magnetischen Signals im Kerr-Winkel wiederzufinden ist, wird der kleinere Peak bei ca. 3.8 eV fast vollständig durch das nichtmagnetische Signal unterdrückt. Die Phase wird nicht vom magnetischen Feld bestimmt, sondern folgt aus dem Zusammenspiel von beiden Feldern.

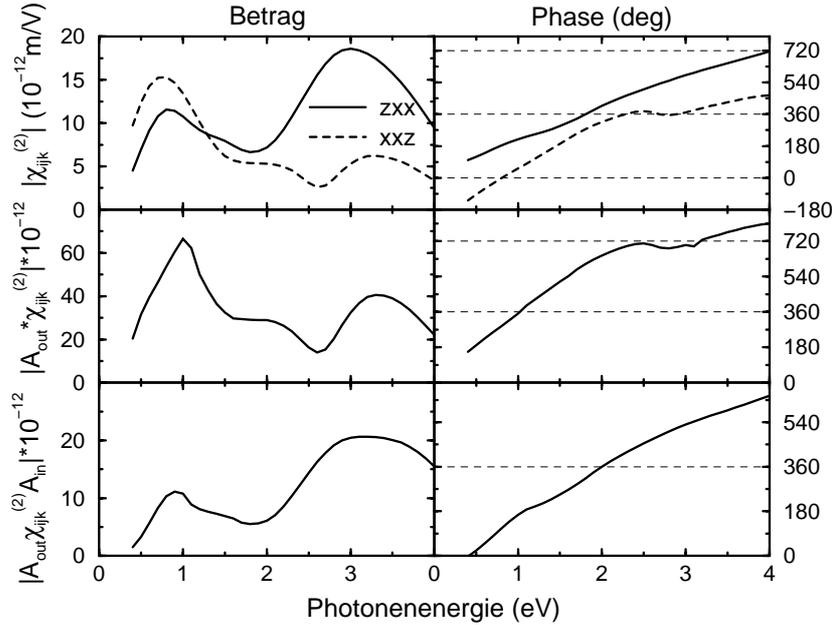


Abbildung 5.9: Zusammenhang zwischen den nichtmagnetischen Tensorelementen zxx und xxz und dem resultierenden elektrischen Feld \tilde{E}_{pp} der Fe/Cu(001) Doppellage mit senkrechter Magnetisierung. Von oben nach unten sind erst Betrag und Phase der nichtlinearen Tensorelemente, dann der nichtlinearen Tensorelemente mal den Fresneffaktoren A_{out} der Ausbreitung des SHG-Lichts und schließlich mit allen Fresneffaktoren A_{out} und A_{in} , eingezeichnet.

Zurückführung auf die Tensorelemente

Die Abb. 5.9 und 5.10 zeigen den Zusammenhang zwischen den Tensorelementen und den elektrischen Feldern, die in Abb. 5.8 zu den Kerr-Winkeln führen. Wiederum sind Betrag und Phase aufgetragen. Das Feld

$$\tilde{E}_{pp} = A_p t_p^2 [N^2 F_s (\chi_{zxx}^{(2)} f_c^2 + \chi_{zzz}^{(2)} f_s^2) + F_c \chi_{xxz}^{(2)} 2 f_c f_s] \quad (5.1)$$

setzt sich nur aus Beiträgen nichtmagnetischer Tensorelemente zusammen (hier wird \tilde{E} statt E verwendet, da einige Faktoren, wie z.B. ω , weggelassen sind, die sich im Kerr-Winkel herauskürzen würden). Der Einfluß des zzz -Tensorelements kann von vornherein vernachlässigt werden. Einmal aufgrund seiner Größe (siehe Abb. 5.2), auf der anderen Seite aber auch, weil es zusätzlich durch die Fresneffaktoren unterdrückt wird. Den unterschiedlichen Einfluß der Fresneffaktoren (abgekürzt mit A_{in} für das einfallende Licht und A_{out} für das erzeugte SHG-Signal) bei der Berechnung des nichtmagnetischen Feldes aus den Tensorelementen zeigt Abb. 5.9. Berücksichtigt man nur den Einfluß der Fresneffaktoren A_{out} (mittlere Kurven), so wird der resultierende Beitrag vom xxz -Tensorelement in Betrag und Phase bestimmt. Bei Beteiligung beider Fresneffaktoren A_{in} und A_{out} (un-

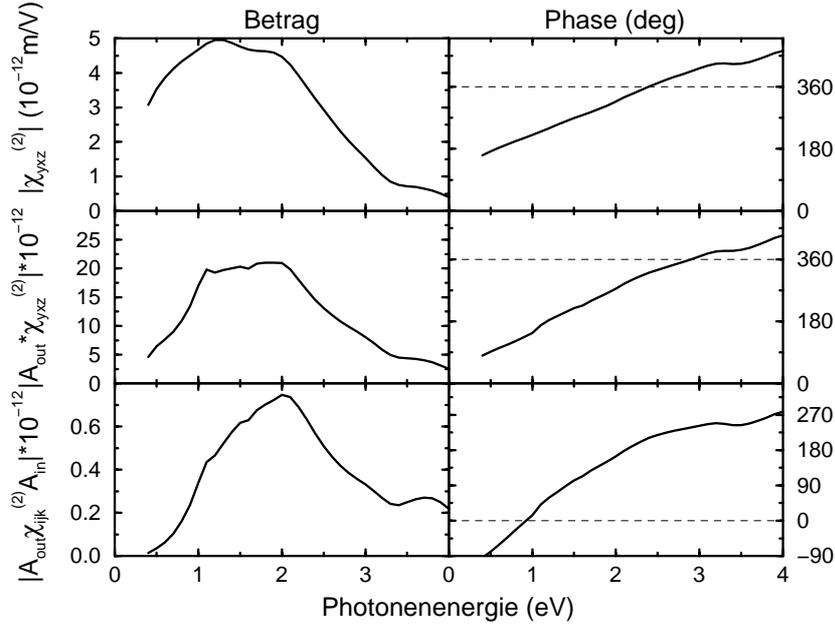


Abbildung 5.10: Hier sind die gleichen Größen wie in Abb. 5.9 aufgetragen, allerdings für die magnetischen Beiträge.

tere Kurven), wird das Feld klar vom zxx Element dominiert. Weder der Betrag noch die Phase zeigen dann wesentliche Änderungen im Vergleich zum bloßen Tensorelement. Die Fresneffaktoren führen hier also zur Unterdrückung des xxz -Elements, aber nicht zu einem Unterschied in der spektralen Abhängigkeit des Feldes und des Tensorelements.

Stärkeren Einfluß haben die Fresneffaktoren auf das Feld E_{ps} , daß die magnetischen Beiträge beinhaltet (siehe Abb. 5.10). In der polaren Geometrie trägt nur das xyz Tensorelement zu diesem Feld bei

$$\tilde{E}_{ps} = A_s \chi_{yxz}^{(2)} 2f_c f_s t_p^2. \quad (5.2)$$

Die Phasenänderung wird primär durch die Fresneffaktoren A_{in} bestimmt. Beide Fresneffaktoren führen zur Herausbildung des Maximums bei 2 eV. Die bei ca. 1 eV auftretenden Substrukturen sind typisch für den Einfluß des Brechungsindex des Cu-Substrats und traten auch in den vorangegangenen Kurven auf. Die Unterdrückung der Strukturen bei kleineren Energien dürfte ein Effekt der Intradbandbeiträge in den linearen Brechungsindizes sein.

Als Fazit kann hier aus den vorliegenden Zusammenhängen zwischen Feldern und Tensorelementen gesagt werden, daß die spektrale Abhängigkeit der nicht-linearen Kerr-Winkel der Fe/Cu(001) Doppellage in der polaren Konfiguration gut durch den Quotienten des xyz und zxx Tensorelements beschrieben wird. Der Einfluß der Fresneffaktoren ist wichtig für die Selektion der Tensorelemente

(Unterdrückung von xxz im Vergleich zu zxx), aber nur moderat in bezug auf die spektrale Abhängigkeit.

- ⇒ Maximum bei 2 eV wird primär durch magnetische Beiträge bestimmt
- ⇒ schwacher Einfluß der Fresneffaktoren auf die spektrale Abhängigkeit
- ⇒ die spektrale Abhängigkeit des polaren Kerr-Winkels wird in guter Näherung durch die Tensorelemente gegeben

5.5 Nichtlineare Kerr-Winkel bei Oberflächen mit unterschiedlichen Orientierungen

Eine andere Möglichkeit, die elektronische Struktur zu variieren, ist, die Orientierung des Substrats zu ändern. Im speziellen stellt sich hier die Frage, ob das durch das Cu induzierte Maximum auch bei anderen Orientierungen auftritt. Die polaren und longitudinalen nichtlinearen Kerr-Winkel der Fe/Cu Doppellage mit Orientierungen (001), (110) und (111) in Abb. 5.11 zeigen, daß nur im polaren Kerr-Winkel der (110) Oberfläche noch ein starkes Maximum auftaucht. In der longitudinalen Konfiguration besitzen die (110) Kerr-Winkel zwar ein relatives Maximum, jedoch sind die Werte der Kerr-Winkel hier auf Größen, die auch bei der (111) Oberfläche auftreten, abgesunken. Bei der (111) Oberfläche kann keine Resonanzstruktur festgestellt werden. Sie ist insofern auch nur schlecht mit den anderen Fällen vergleichbar, da hier sowohl im E_{ps} als auch im E_{pp} Anteil magnetische und nichtmagnetische Beiträge mischen.

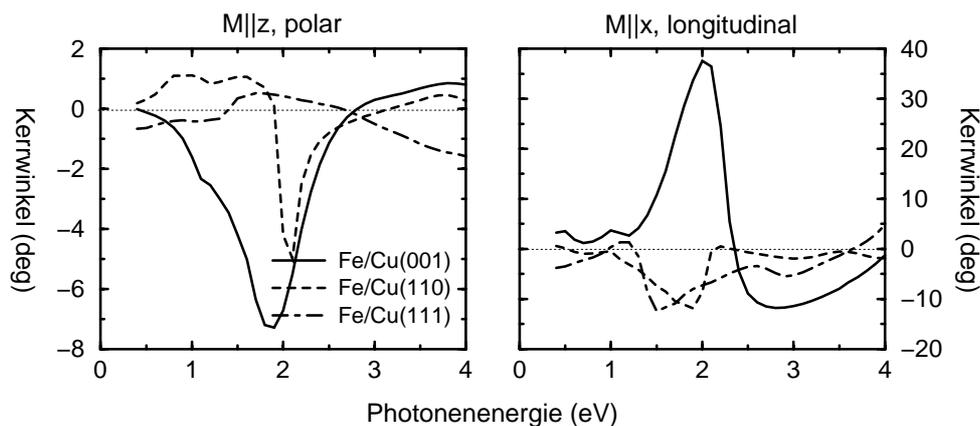


Abbildung 5.11: Spektrale Abhängigkeit der nichtlinearen Kerr-Winkel in der polaren und longitudinalen Konfiguration. Aufgetragen sind die Werte für die Fe/Cu(001), Fe/Cu(110) und Fe/Cu(111) Doppellage bei p -Polarisation.

Ein Unterschied zwischen den Oberflächen ergibt sich bezüglich der Größe der im Cu induzierten magnetischen Momente. Im Vergleich zu dem (001)-Wert von

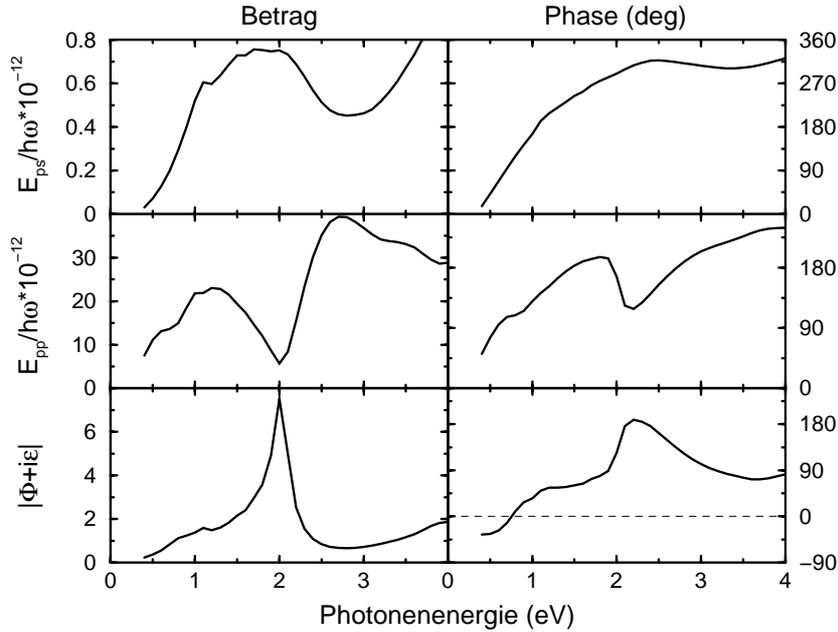


Abbildung 5.12: Spektrale Abhängigkeit von Betrag und Phase des nichtmagnetischen Feldes E_{pp} und des magnetischen Feldes E_{ps} der Fe/Cu(110) Doppellage. E_{pp} und E_{ps} sind durch $\hbar\omega$ geteilt. Der Quotient aus den Beträgen bzw. die Differenz der Phasen gibt die Werte der komplexen Größe $\Phi + i\varepsilon$.

$\approx 0.1 \mu_B$ sind die magnetischen Momente im Fall der (110) und (111) Doppellage mit ≈ 0.07 und $\approx 0.05 \mu_B$ kleiner. Daraus kann auf einen geringeren Einfluß des Cu auf die optischen Spektren geschlossen werden.

Betrachtet man die spektrale Abhängigkeit des polaren Kerr-Winkels der Fe/Cu(110) Doppellage, der als einziger neben den Winkeln der Fe/Cu(001) Doppellage noch die Cu Resonanz aufweist, zeigt sich, daß hier das ausgeprägte Maximum nicht von den magnetischen Beiträgen herrührt. In Abb. 5.12 wird deutlich, daß der magnetische Beitrag zwar ein Maximum an der gleichen Stelle wie der Kerr-Winkel hat, die starke Überhöhung hier jedoch hauptsächlich ein Effekt des starken Einbruchs des nichtmagnetischen Signals ist. Auch die Phase wird vom nichtmagnetischen Beitrag dominiert. Das unterstreicht die Bedeutung der nichtmagnetischen Beiträge im magneto-optischen Kerr-Effekt.

- \implies Maximum in den polaren Kerr-Winkeln der (001) Oberfläche tritt auch an der (110) Oberfläche auf
- \implies Resonanz des nichtlinearen polaren Kerr-Winkels der Fe/Cu(110) Doppellage beruht auf nichtmagnetischen Beiträgen

5.6 Größe des zzz -Tensorelements

Das Tensorelement $\chi_{zzz}^{(2)}$ hat bei der Erzeugung der zweiten Harmonischen eine besondere Bedeutung. Da die SHG auf der Inversionssymmetriebrechung senkrecht zur Oberfläche beruht, ist diese Richtung ausgezeichnet. Die Polarisierbarkeit der Elektronen sollte senkrecht zur Oberfläche leichter möglich sein und damit ein dominanter Beitrag des zzz -Elements auftreten. Die Bedeutung dieses Beitrags wurde in freien Elektronen Metallen gezeigt [35]. Ergebnisse von SHG-Experimenten an Edelmetallen konnten vollständig auf den Einfluß des zzz -Elements zurückgeführt werden [122]. Auch bei einem Diamant/Silizium System erzeugte das zzz -Element den größten Beitrag [123]. Die gleichen Experimente zeigen aber auch, daß H-Adsorption diesen Effekt erheblich verringert. Bei Messungen an Übergangsmetallsystemen konnte kein experimenteller Hinweis darauf gefunden werden, daß dem zzz -Element eine dominante Rolle zukommt [124, 125]. Unsere Ergebnisse (siehe Abb. 5.2) stimmen damit überein. In keiner unserer Rechnungen an Fe Systemen wurde ein dominanter Beitrag des zzz -Elements gefunden. Demnach wird das optische Verhalten hier vollständig von den lokalisierten d -Elektronen dominiert, die den freien Elektronen Charakter der s - und p -Elektronen unterdrücken.

⇒ keine dominante Rolle des zzz -Tensorelements in Übergangsmetallen

5.7 Einfluß des Abschirm-Terms, Intensitäten

Ein Bestandteil der Formel der nichtlinearen Suszeptibilität, dessen Beitrag in früheren Arbeiten vernachlässigt wurde, ist der sogenannte Abschirm-Term. Er taucht in Gl. (2.6) als Summe, durch die die Tensorelemente geteilt werden müssen, auf [2]. D.h. er skaliert die Tensorelemente und hat damit auch Einfluß auf die Größe der Intensitäten.

Der Form nach entspricht der Abschirm-Term der linearen Suszeptibilität in Gl. (2.5) für 2ω Übergänge. Er beschreibt die lineare Wechselwirkung des nichtlinearen Lichts mit dem Medium. In Abb. 5.13 ist die spektrale Abhängigkeit des Imaginärteils des Abschirmterms mit dem Imaginärteil des linearen Tensorelements xx der Fe/Cu(001), (110) und (111) Doppellage verglichen. Die Unterschiede sind gering. Die Verläufe hängen nur wenig von der Orientierung der Oberfläche ab.

Für seine Berechnung gilt die gleiche Schwierigkeit wie bei den linearen Suszeptibilitäten. Hier taucht ein Intrabandbeitrag auf, der jedoch nicht berechnet werden kann. Wegen der bekannten Form des Drude-Terms hieße das, daß die Suszeptibilitäten bei kleinen Frequenzen stark unterdrückt sein sollten (ca. eine Größenordnung). Damit würden auch die Intensitäten abnehmen. In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß der Intrabandbeitrag im Abschirm-Term auf alle Tensorelemente, magnetische wie nichtmagnetische,

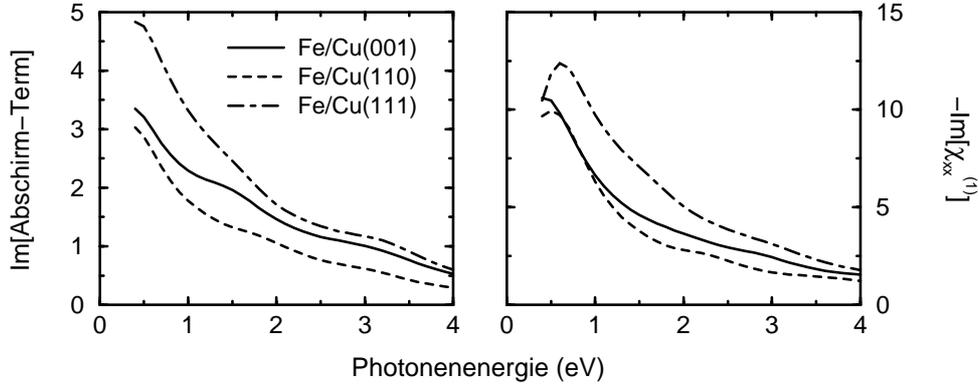


Abbildung 5.13: Spektrale Abhängigkeit des Imaginärteils des Abschirmterms und des linearen xx -Tensorelements für die Fe/Cu Doppellage mit den drei hier untersuchten Orientierungen.

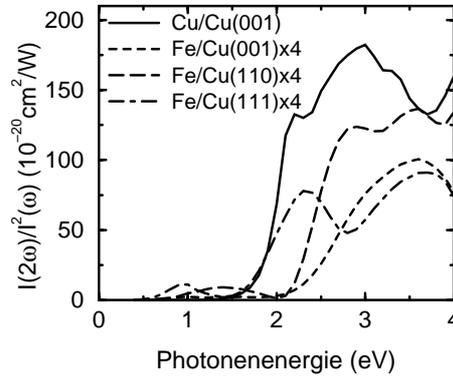


Abbildung 5.14: SHG-Effizienz $I(2\omega)/I^2(\omega)$ der Fe/Cu(110), Fe/Cu(111) und Fe/Cu(001) Doppellage mit senkrechter Magnetisierung sowie der Cu/Cu(001) Doppellage als Funktion der Photonenenergie. Die Werte der Fe/Cu Doppellagen wurden mit vier multipliziert.

wirkt. Damit kürzt er sich in den Kerr-Winkel, die äquivalent sind zu Quotienten aus magnetischen und nichtmagnetischen Tensorelementen, heraus.

Eine frühere theoretische Abschätzung ergab für die nichtlinearen Suszeptibilitäten einen Wert von 10^{-14} m/V [54], der zwei Größenordnungen unter unseren Werten liegt (vgl. Abb. 5.2). Da bis jetzt keine absoluten Messungen der Intensitäten an Übergangsmetallsystemen bekannt sind, ist ein Vergleich dieser Größen nur indirekt möglich. Murphy *et al.* [126] und Guyot-Sionnest *et al.* [127] fanden für Al bzw. Ag bei einer Photonenenergie von 1.17 eV SHG-Effizienzen $I(2\omega)/I^2(\omega)$ von 10^{-20} cm²/W. Cu sollte bei dieser Energie die gleichen Werte aufweisen, da unterhalb der d -Bandkante von 2 eV das optische Signal wie in Al von den quasi freien s - und p -Elektronen herrührt. Aus Experimenten ist bekannt, daß die SHG-Effizienz oberhalb der d -Bandkante um

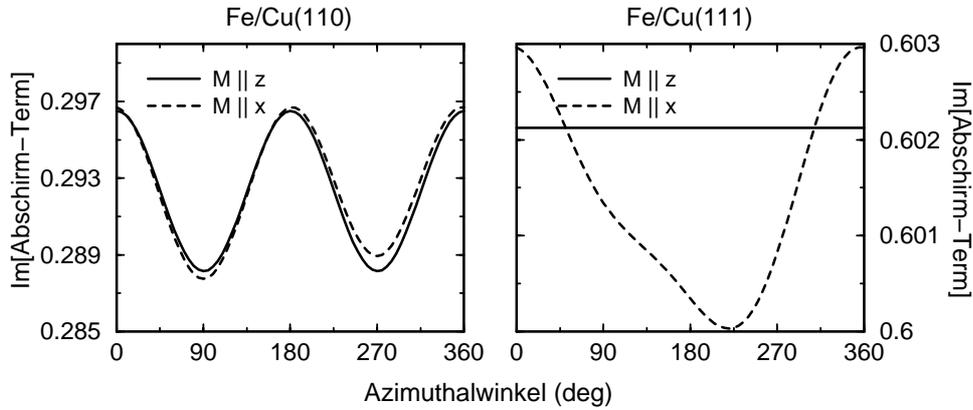


Abbildung 5.15: Azimutale Abhängigkeit des Imaginärteils des Abschirmterms der Fe/Cu(110) und Fe/Cu(111) Doppellage in der polaren und longitudinalen Geometrie.

zwei Größenordnungen anwächst [39]. Unsere Ergebnisse in Abb. 5.14 für die Cu/Cu(001) Doppellage geben genau dieses Verhalten wieder. Bei 1.2 eV ist die Effizienz im Bereich von 10^{-20} cm²/W und steigt dann bei 2 eV auf Werte von 10^{-18} cm²/W. Die Unterschiede in den Effizienzen unterhalb und oberhalb der *d*-Bandkante sind hier etwas stärker ausgeprägt als im Experiment. Die Fe/Cu Doppellagen zeigen einen schwächeren Anstieg im Bereich der *d*-Bandkante des Cu.

Wie aus Gl. (2.6) ersichtlich ist, liegt der Abschirm-Term als Skalar vor, dessen Wert von der Richtung des einfallenden Lichts \mathbf{q} abhängt. Abb. 5.15 zeigt die azimutale Abhängigkeit für die Fe/Cu(110) und Fe/Cu(111) Fläche mit verschiedenen Magnetisierungsrichtungen. Die Änderungen sind nur schwach. Die Kurven spiegeln die Tatsache wider, daß in der linearen Optik nur zweizählige Symmetrien aufgelöst werden können. Dementsprechend liegt bei der (111) Oberfläche mit senkrechter Magnetisierung, die eine dreizählige Symmetrie hat, keine Abhängigkeit vom Azimutalwinkel vor. Allgemein zeigt der Abschirm-Term nur wenig Abhängigkeit von der Richtung, d.h. die Skalierung der Intensitäten ist nur schwach richtungsabhängig.

⇒ Abschirm-Term skaliert die Intensitäten

⇒ Größenordnungen der berechneten SHG-Effizienzen stimmen mit Experimenten überein

⇒ schwache azimutale Abhängigkeit

⇒ ähnliche Eigenschaften wie der lineare Brechungsindex

5.8 Azimutalabhängigkeiten der nichtlinearen Intensitäten

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die nichtlinearen optischen Größen nur bei fester optischer Konfiguration als Funktion der Energie des einfallenden Lichts betrachtet. Im folgenden wird die Frequenz auf 1.5 eV festgelegt und die Konfiguration geändert. Der Einfallswinkel von 45° wird beibehalten.

Ein wichtiger Aspekt der nichtlinearen Optik ist das erhöhte Auflösungsvermögen bezüglich der Symmetrien der Probe im Vergleich zur linearen Optik (siehe Abschnitt 2.6). Während in der linearen Optik nur bis zu zweizählige Symmetrien aufgelöst werden können (vgl. Abschnitt 5.7), reflektiert die nichtlineare Optik in Dipolnäherung bis zu dreizählige Symmetrien. Dies ist in Abb. 5.16 für die Fe/Cu Doppellagen mit (001), (110) und (111) Orientierung für die Intensitäten mit p_{in} - und p_{out} -Polarisation und Magnetisierung entlang der drei kartesischen Achsen gezeigt. Die gestrichelte Linie zeigt jeweils das Signal bei invertierter Magnetisierungsrichtung.

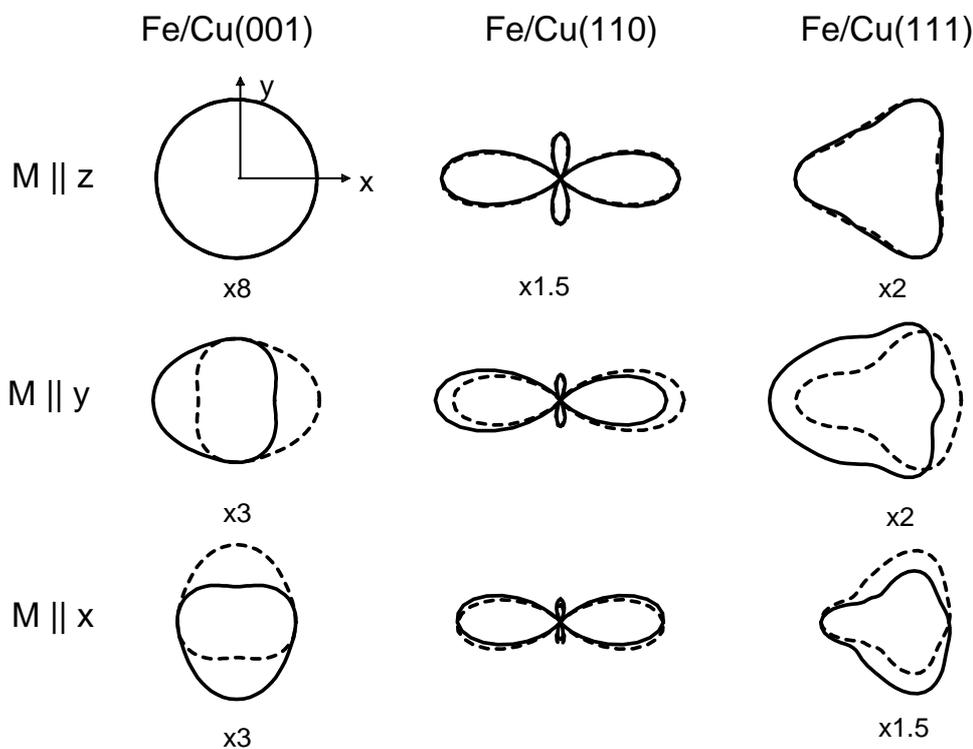


Abbildung 5.16: Azimutale Abhängigkeiten der nichtlinearen p_{in}/p_{out} Intensitäten der Fe/Cu Doppellage mit (001), (110) und (111) Orientierung und Magnetisierung entlang der drei Raumrichtungen. Die Intensitäten sind auf die der Fe/Cu(110) Doppellage mit Magnetisierung parallel zur y -Richtung skaliert. Die Skalierungsfaktoren stehen jeweils unter den Figuren.

Die verschiedenen Symmetrien der Oberflächen werden bei senkrechter Magnetisierung deutlich wiedergegeben. Die (001) Oberfläche hat in dieser Konfiguration eine vierzählige Symmetrie, die nicht aufgelöst werden kann, weshalb die azimutale Abhängigkeit verschwindet. Die (110) Doppellage besitzt eine zweizählige Symmetrie, x und y Achsen sind Spiegelachsen. Dies zeigen auch die Intensitäten.

Die Dreizähligkeit der (111)-Oberfläche zeigt sich in den Intensitäten mit p_{in}/p_{out} -Polarisation nur schwach. Vergleicht man den Tensor der nichtlinearen Suszeptibilität

$$\chi^{(2)} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} xxx^- & -xxx^- & 0 & xyz^- & xxz^+ & -yyy^+ \\ -yyy^+ & yyy^+ & 0 & xxz^+ & -xyz^- & -xxx^- \\ zxx^+ & zxx^+ & zzz^+ & 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \quad (5.3)$$

mit dem der (001) Oberfläche (siehe Anhang E), so unterscheidet er sich nur um die zusätzlich auftretenden xxx und yyy Tensorelemente. Bei p_{in}/p_{out} -Polarisation treten von letzteren nur die yyy Elemente in der Form

$$E_{pp}(\gamma) = -A_p F_c t_p^2 f_c^2 \chi_{yyy}^{(2)} \sin 3\gamma + \text{konst.} \quad (5.4)$$

auf. Sie bewirken die dreizählige Abhängigkeit. Da die übrigen Tensorelemente denen der (001) Oberfläche entsprechen, erzeugen diese einen konstanten Beitrag. Die azimutale Abhängigkeit zeigt daher eine Überlagerung aus dreizähligen und konstanten Beiträgen.

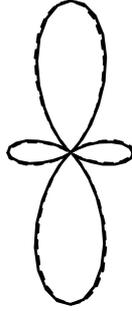
Die Dreizähligkeit kommt besonders gut in der Polarisationskombination s_{in} und s_{out} zum Tragen, da hier nur die xxx und yyy Tensorelemente beitragen. Die Intensität ergibt sich aus dem Quadrat des Feldes

$$\begin{aligned} E_{ss} &= A_s \chi_{xxx}^{(2)} t_s^2 (3 \sin \gamma \cos^2 \gamma - \sin^3 \gamma) \\ &\quad - A_s \chi_{yyy}^{(2)} t_s^2 (3 \sin^2 \gamma \cos \gamma - \cos^3 \gamma) \\ &= A_s t_s^2 (\chi_{xxx}^{(2)} \sin 3\gamma + \chi_{yyy}^{(2)} \cos 3\gamma) . \end{aligned} \quad (5.5)$$

Sie ist in Abb. 5.17 gezeigt. Da die magnetischen und nichtmagnetischen Beiträge einen Phasenunterschied von 60° aufweisen, sind die Figuren für senkrechte Magnetisierung und die invertierte Magnetisierung gegeneinander verdreht.

Magnetische Effekte spielen bei senkrechter Magnetisierung aufgrund der hier auftretenden Kombinationen von Tensorelementen keine große Rolle. Für eine Magnetisierung in der Ebene ändert sich dieses stark. Bei der (001) Oberfläche wird der Kreis verzerrt, es liegt nur noch eine zweizählige Symmetrie vor (Spiegelsymmetrie zur x -Achse). Da die Einheitszelle der (001) Oberfläche ein Quadratgitter ist, sind die Figuren für die beiden Magnetisierungsrichtungen in der Ebene identisch, aber um 90° gegeneinander gedreht. Man sieht, daß die Unterschiede in den Intensitäten für die invertierte Magnetisierungsrichtung nur senkrecht zur Magnetisierungsrichtung starke Effekte hervorrufen. Dies trägt der bekannten Tatsache Rechnung, daß in der nichtlinearen Magneto-Optik in der transversalen

Fe/Cu(110), M || z

 $I_{sp} \times 2.5$

Fe/Cu(111), M || z

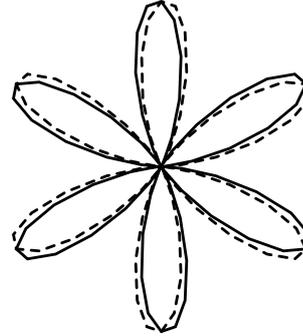
 $I_{ss} \times 90$

Abbildung 5.17: Azimutale Abhängigkeiten der nichtlinearen s_{in}/p_{out} Intensitäten für die Fe/Cu(110) Oberfläche und der s_{in}/s_{out} -Intensitäten der Fe/Cu(111) Oberfläche. In beiden Fällen steht die Magnetisierung senkrecht zur Oberfläche. Die Skalierungsfaktoren beziehen sich auf die Intensitäten der Fe/Cu(110) Doppellage mit Magnetisierung in der Ebene in Abb. 5.16.

Konfiguration (Magnetisierung senkrecht zur optischen Ebene) große Asymmetrien auftreten [10].

Im Fall der (110) Oberfläche mit Magnetisierung parallel zur y -Achse ist der Einfluß der Magnetisierung noch relativ ausgeprägt, bei einer Magnetisierung parallel zur x -Achse jedoch nur noch sehr schwach. Beide Figuren zeigen die Unterschiede der Intensitäten entlang der beiden unterschiedlich langen Achsen des Rechteckgitters der (110) Einheitszelle.

Der allgemeine Ausdruck für das elektrische Feld in Abhängigkeit vom Azimutalwinkel γ lautet hier

$$\begin{aligned}
 E_{pp} &= A_p N^2 F_s t_p^2 f_c^2 [\chi_{zxx}^{(2)} \cos^2 \gamma + 2\chi_{zxy}^{(2)} \cos \gamma \sin \gamma + \chi_{zyy}^{(2)} \sin^2 \gamma] \\
 &+ 2A_p F_c t_p^2 f_s f_c [\sin \gamma \cos \gamma (\chi_{xyz}^{(2)} + \chi_{yxz}^{(2)}) + \chi_{xxz}^{(2)} \cos^2 \gamma + \chi_{yyz}^{(2)} \sin^2 \gamma] \\
 &+ A_p N^2 F_s \chi_{zzz}^{(2)}.
 \end{aligned} \tag{5.6}$$

Vergleicht man die Formeln für die elektrischen Felder mit p_{in} - und p_{out} -Polarisation entlang der x und der y -Achse

$$\begin{aligned}
 E_{pp}(\gamma = 0) &= 2A_p t_p^2 [F_c f_s f_c \chi_{xxz}^{(2)} + N^2 F_s f_c^2 \chi_{zxx}^{(2)}] \\
 &+ A_p N^2 F_s \chi_{zzz}^{(2)}, \\
 E_{pp}(\gamma = 90^\circ) &= 2A_p t_p^2 [F_c f_s f_c \chi_{yyz}^{(2)} + N^2 F_s f_c^2 \chi_{zyy}^{(2)}] \\
 &+ A_p N^2 F_s \chi_{zzz}^{(2)}
 \end{aligned} \tag{5.7}$$

so ist zu erkennen, daß die Unterschiede nur auf dem Austausch der x und y -Komponenten in den Tensorelementen beruhen. Der Beitrag des zzz -Elements,

der keine azimutale Abhängigkeit besitzt, ist, wie Abb. 5.16 zeigt, vernachlässigbar. Die Intensität entlang der x -Achse ist größer. Das ist in diesem Fall die kürzere der beiden Achsen des Rechteckgitters. Untersuchungen der spektralen Abhängigkeit ergeben, daß dies für die p_{in}/p_{out} -Polarisation relativ unabhängig von der Frequenz ist. Nur in kleinen Energiebereichen, ist die Intensität in y -Richtung größer. Im Fall von Intensitäten mit s_{in}/p_{out} -Polarisation ergibt sich genau das um 90° rotierte Bild (Abb. 5.17), da hier die Rolle der Tensorelemente zxx und zyy im Vergleich zu Gl. (5.7) vertauscht ist. Dies belegen die Ausdrücke für die entsprechenden Felder:

$$\begin{aligned} E_{sp}(\gamma = 0^\circ) &= A_p N^2 F_s \chi_{zyy}^{(2)} t_s^2 \\ E_{sp}(\gamma = 90^\circ) &= A_p N^2 F_s \chi_{zxx}^{(2)} t_s^2. \end{aligned} \quad (5.8)$$

In dieser Polarisationskombination kann also direkt die Größe der Tensorelemente zxx und zyy verglichen werden.

Die Azimutalabhängigkeit der Intensitäten im Fall der (111) Oberfläche mit Magnetisierung parallel zur y -Richtung in Abb. 5.16 zeigt sich die Dreizähligkeit nur noch schwach. Aufgrund der Magnetisierung in der Ebene sind die Beiträge der Tensorelemente die in der polaren Konfiguration einen konstanten Beitrag lieferten nur noch zweizählig. In dieser Konfiguration existiert keine Symmetrioperation, die die Magnetisierungsrichtung invertieren könnte. Die Tensorelemente können daher nicht in gerade und ungerade klassifiziert werden. Zur Berechnung der Intensitäten mit invertierter Magnetisierung wurde deswegen die Magnetisierung explizit über die Spin-Bahn Kopplung (siehe Abschnitt 2.3) gedreht. Wegen der fehlenden Klassifizierungsmöglichkeit der Tensorelemente in gerade und ungerade zeigt die azimutale Abhängigkeit der Intensitäten für Magnetisierung entlang y und $-y$ keinen einfachen Zusammenhang.

Im Fall der Magnetisierung entlang x sind alle Symmetrietransformationen gebrochen, d.h. alle Tensorelemente sind ungleich Null, weshalb die Azimutabhängigkeit der Intensitäten keine Symmetrie besitzt. Die Tensorelemente können allerdings in gerade und ungerade klassifiziert werden.

Die Absolutwerte der Intensitäten in Abb. 5.16 sind alle auf die Fe/Cu(110) Doppellage für Magnetisierung entlang y bezogen. Die Skalierungsfaktoren sind jeweils eingezeichnet. Bei der hier verwendeten Photonenenergie (1.5 eV) erzeugt die (110) Oberfläche die größten Intensitäten, die (001) Fläche am wenigsten, die Intensitäten der (111) Oberfläche liegen dazwischen. Die Größenverhältnisse hängen im Einzelfall jedoch von der gewählten Photonenenergie ab (vgl. dazu Abb. 5.14).

⇒ bis zu dreizählige Symmetrieauflösung

⇒ Größe der Intensitäten: Fe/Cu(110) > Fe/Cu(111) > Fe/Cu(001)

⇒ Fe/Cu(110): größere Beiträge zu den Intensitäten entlang der kurzen Achse

⇒ erhöhte Asymmetrie der Intensitäten in der transversalen Konfiguration

⇒ starke Einflüsse der Magnetisierungen in der Ebene

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde eine Methode entwickelt, mit der die nichtlineare Magneto-Optik von dünnen magnetischen Filmen vollständig auf der Basis von *ab initio* Methoden berechnet werden kann. Dazu wurde die auf der Dichtefunktionaltheorie beruhende FLAPW Methode WIEN95 um die Spin-Bahn Kopplung erweitert, und es wurden die optischen Dipol-Übergangsmatrixelemente direkt aus den Wellenfunktionen berechnet. Ersteres wurde in einer Form realisiert, die die volle Wiedergabe der Symmetrien des Systems inklusive der über die Spin-Bahn Kopplung vermittelten magnetischen Eigenschaften garantiert. Damit ergeben sich alle makroskopischen Symmetrieeigenschaften aus den mikroskopischen Wellenfunktionen. Erstmals ist es möglich, Größe und spektrale Abhängigkeit der nichtlinearen Kerr-Winkel mit einer Genauigkeit, die Vergleiche mit Experimenten zuläßt, zu berechnen. Die Möglichkeiten der hier verwendeten *ab initio* Methode, elektronische Strukturen von magnetischen Filmen mit hoher Präzision auszurechnen, können jetzt auf die Berechnung der nichtlinearen Magneto-Optik übertragen werden.

Neben der im Rahmen der numerischen Genauigkeit exakten Behandlung der Symmetrieeigenschaften – die Trennschärfe zwischen verschwindenden und nichtverschwindenden Tensorelementen beträgt zehn Größenordnungen – werden alle Spin-Bahn Effekte, wie sie aus der linearen Magneto-Optik bekannt sind, auch in unseren nichtlinearen Ergebnissen beobachtet. Die magnetischen Tensorelemente und die resultierenden Kerr-Winkel zeigen eine lineare Abhängigkeit von der Stärke der Spin-Bahn Kopplung, während deren Einfluß auf die nichtmagnetischen Tensorelemente vernachlässigbar ist. Letztere zeigen auch nur eine schwache Abhängigkeit von der Magnetisierungsrichtung. Wie in der linearen Magneto-Optik liegt kein eindeutiger Zusammenhang zwischen den magnetischen Momenten und den magneto-optischen Effekten vor.

Die für die Fe/Cu(001) Doppellage berechneten nichtlinearen Kerr-Winkel zeigen im spektralen Bereich von 0.4 bis 4 eV in der polaren Konfiguration Werte zwischen -7.5° und 1° , in der longitudinalen Konfiguration liegen sie bei *p*-polarisiertem Licht zwischen -12° und 38° und bei *s*-polarisiertem Licht zwischen -3° und 12° . Die Größenordnungen stimmen gut mit bekannten experimentellen

Werten überein, jedoch kann der dort beobachtete Trend, daß in der longitudinalen Konfiguration die s Kerr-Winkel größer als die p Kerr-Winkel sind, in unseren Ergebnissen nicht beobachtet werden. In Übereinstimmung mit dem Experiment taucht in der transversalen Konfiguration eine große Asymmetrie der Intensitäten bei Magnetisierungskehr auf.

Die Werte der nichtlinearen Kerr-Winkel liegen im Fall der Fe/Cu(001) Doppellage immer drei Größenordnungen über den linearen Kerr-Winkeln. Das liegt zum einen daran, daß die linearen Kerr-Winkel mit der Schichtdicke skalieren und daher im Monolagenbereich besonders klein sind, zum anderen an dem im Vergleich zur linearen Magneto-Optik stark erhöhten Verhältnis von magnetischen zu nichtmagnetischen Tensorelementen. Sie sind hier von gleicher Größenordnung.

In der spektralen Abhängigkeit der nichtlinearen Kerr-Winkel beobachten wir einen starken Substrateffekt des Cu aufgrund der Hybridisierung zwischen der Fe und Cu Lage, der sich in einem starken Maximum der Kerr-Winkel der Fe/Cu(001) und (110) Doppellagen bei ca. 2 eV bemerkbar macht. Die entsprechenden Kerr-Winkel der Fe/Fe(001) Doppellage sind erheblich kleiner.

Die starke Abhängigkeit vom jeweiligen System zeigt sich auch in der Größe des zzz Tensorelements. Während es in freien Elektronen und Edelmetallen, sowie Halbleitersystemen eine dominante Rolle einnimmt, liegen seine Werte in unseren Rechnungen im Bereich der anderen Tensorelemente bzw. darunter.

Es zeigt sich, daß die spektrale Abhängigkeit der nichtlinearen Fe/Cu Kerr-Winkel, die ja eigentlich ein magnetischer Effekt sind, nicht nur von den magnetischen Tensorelementen bestimmt wird. Im Fall der Fe/Cu(110) Doppellage basiert das in der polaren Konfiguration auftretende Maximum ganz auf dem Einbruch des nichtmagnetischen Signals. Die Untersuchung der nichtlinearen Kerr-Winkel in bezug auf den Einfluß der Tensorelemente, ergab bei den polaren Kerr-Winkeln der Fe/Cu(001) Doppellage, daß die spektrale Abhängigkeit in guter Näherung durch den Quotienten des magnetischen xyz und des nichtmagnetischen zxx Tensorelements gegeben ist.

Die Intensitäten liegen zwei Zehnerpotenzen über experimentellen Werten an Ag und Al, was auch aus Experimenten an Cu aufgrund der Beteiligung der d -Elektronen erwartet werden kann.

Das Auflösungsvermögen der zweiten Harmonischen von bis zu dreizähligen Symmetrien konnte eindeutig gezeigt werden. Vergleicht man die Intensitäten der Fe/Cu(001), (110) und (111) Doppellage mit p_{in}/p_{out} Polarisation so besitzt die (110) Oberfläche die größte SHG Ausbeute. Bei einer Photonenenergie von 1.5 eV und einem Einfallswinkel von 45° lagen dabei die Unterschiede der verschiedenen Oberflächen bei gleicher Magnetisierungsrichtung maximal um einen Faktor 5 auseinander. Die Größenordnungen der berechneten SHG-Effizienzen stimmen mit experimentellen Werten überein.

Mit der hier vorgestellten Methode konnten im Vergleich zu bisherigen theoretischen Arbeiten erhebliche Verbesserungen eingeführt werden. Wünschenswerte Erweiterungen bzw. Verbesserungen der Methode liegen jedoch auf der Hand.

Die Größe der hier berechneten Systeme beschränkte sich auf Doppellagen. Eine Erweiterung auf mehrere Substratlagen ist notwendig, nicht nur um die experimentelle Situation genauer zu beschreiben, sondern auch um die Genauigkeit der hier verwendeten Näherung zur Berechnung der zweiten Harmonischen des Systems Vakuum/Film/Substrat in endlichen Einheitszellen zu testen. Die Integration der Matrixelemente müßte auf so viele Lagen ausgedehnt werden, daß die Werte der nichtlinearen Intensitäten und Kerr-Winkel konvergieren. Damit würde man auch automatisch die Erzeugungstiefe der SHG bestimmen.

Ein weiterer Punkt ist die Behandlung von lokalen Feldeffekten. Wie gut sie im Rahmen dieser Theorie beschrieben werden ist nicht klar. Gerade im Monolagenbereich lassen sich die Einflüsse der mikroskopischen und makroskopischen Teile der Theorie, die beide lokale Feldeffekte enthalten, nicht genau trennen. Ein weiteres Problem besteht darin, daß die Intradbandanteile der linearen Suszeptibilitäten im Rahmen dieser Theorie nicht berechnet werden können. In Experimenten wird auch immer wieder auf die nicht vernachlässigbare Rolle von Quadrupolbeiträgen aus dem Substrat-Volumen im nichtlinearen Signal hingewiesen [128].

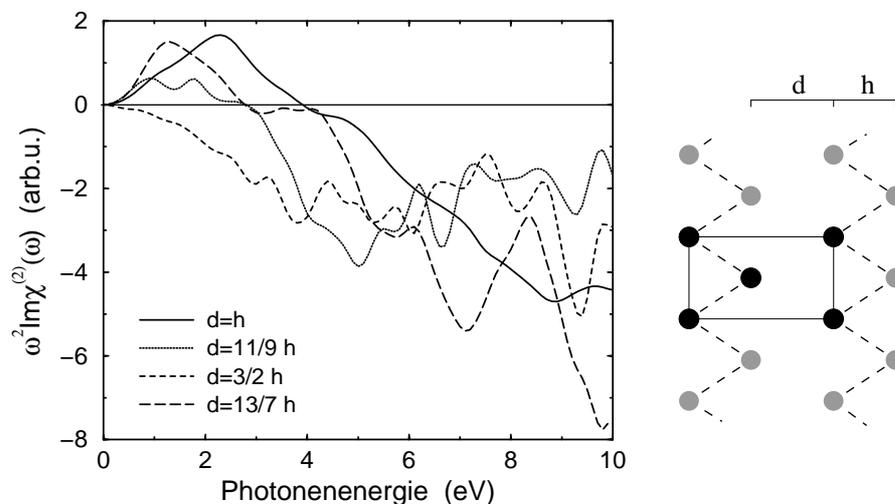


Abbildung 6.1: Spektrale Abhängigkeit der im rechten Bild dargestellten Streifenstrukturen (die hervorgehobenen Atome bilden die bei der Berechnung verwendete Einheitszelle), berechnet mit konstanten Matrixelementen. Die Streifenstrukturen gehen aus der (111) Monolage ($d=h$) durch Vergrößerung des Abstandes d hervor.

Die Möglichkeiten, die die Verwendung von *ab initio* Methoden bei der Berechnung von nichtlinearen Spektren bietet, konnten in dieser Arbeit sicherlich erst angedeutet werden. Neben der expliziten Berechnung verschiedenster Filmsysteme ist die Untersuchung von nanostrukturierten Filmen ein interessantes Gebiet. Die SHG ist aufgrund von lokalen Feldverstärkungseffekten zur Unter-

suchung von Submonolagenbedeckungen geeignet. So wurden im Rahmen dieser Arbeit eindimensionale Streifenstrukturen, wie sie aus der Fe(111) Monolage unter Relaxation von Teilstrukturen in der Ebene (siehe Abb. 6.1) resultieren, untersucht [102]. Der Vergleich mit den entsprechenden Spektren der Fe(001) Monolage in Abb. 4.1 zeigt schon anhand der Ergebnisse mit konstanten Matrixelementen ein erheblich komplexeres Verhalten. Bei weiterer Relaxation bis zur Entkopplung der Streifen sowie weiterer Unterteilung der Streifen selber, so daß nur noch Nulldimensionale Dreieckstrukturen übrig bleiben, könnten Aussagen über den Übergang von zwei- über ein- zu nulldimensionalen Strukturen im SHG Signal getroffen werden.

Anhang -

A Herleitung der linearen und nichtlinearen Suszeptibilität

Die Berechnung des nichtlinearen Suszeptibilitätstensors geht auf die Methode des selbstkonsistenten Feldes von Ehrenreich und Cohen [58] zurück. Die Erweiterung dieser ursprünglich auf den linearen Fall angewandten Methode auf die nichtlineare Optik wurde in [2] und [59] bereits dargestellt. Sie sei hier aber nochmals skizziert, um für diese Arbeit einheitliche Bezeichnungen einzuführen und da der sogenannte Abschirmterm im Gegensatz zu früheren Arbeiten nicht vernachlässigt wird.

Die Methode des selbstkonsistenten Feldes beruht auf der Entwicklung aller Größen nach Harmonischen, wie z.B. der Polarisation \mathbf{P} und der induzierten Dichte n

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(0)} + \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \dots \quad (\text{A.1})$$

$$n = n^{(0)} + n^{(1)} + n^{(2)} + \dots \quad (\text{A.2})$$

Dementsprechend enthält der Hamilton-Operator

$$H = H_0 + V^{(1)}(\mathbf{r}, t) + V_s^{(2)}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{A.3})$$

neben H_0 , dem Hamilton-Operator des Systems ohne äußeres Feld, das Potential des linearen Feldes $V^{(1)}$ und das nichtlineare Abschirmpotential $V_s^{(2)}$. Das lineare Potential ist über

$$\mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{q}, t) = -\frac{i\mathbf{q}}{e}V^{(1)}(\mathbf{q}, t) \quad (\text{A.4})$$

durch das äußere Feld gegeben. Das in zweiter Harmonischer induzierte Potential $V_s^{(2)}$ ist nicht bekannt, sondern wird bei der Berechnung der Suszeptibilitäten selbstkonsistent behandelt.

Zur Herleitung der linearen und nichtlinearen Suszeptibilität werden diese über elektrodynamische Gleichungen als Funktion der durch das Licht induzierten Dichte $n^{(i)}$ ausgedrückt. Im zweiten Schritt werden die induzierten

Dichten mittels der Bewegungsgleichung des Dichteoperators als Funktion von Übergangsmatrixelementen und Differenzen von Bandenergien bzw. Fermifunktionen ausgedrückt.

$\chi_{ijk}^{(2)}$ als Funktion der induzierten Dichte $n^{(2)}$

Für alle Größen benutzt man die Fourier-Reihen Entwicklung

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{f}(\mathbf{q}, \omega) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} e^{-i\omega t}, \quad (\text{A.5})$$

so daß die einzelnen Harmonischen der Polarisation in die Form

$$\mathbf{P}^{(n)}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}(\mathbf{q}, n\omega) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} e^{-in\omega t} \quad (\text{A.6})$$

übergehen. Ausgehend von

$$P_i = P_i^{(1)} + P_i^{(2)} + \dots = \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \dots \quad (\text{A.7})$$

und dem Zusammenhang zwischen Polarisation und Dichte $n^{(i)}$

$$\nabla \cdot \mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{q}, t) = en^{(1)}(\mathbf{q}, t) \quad \rightarrow \quad i\mathbf{q} \cdot \mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{q}, t) = en^{(1)}(\mathbf{q}, t) \quad (\text{A.8})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{P}^{(2)}(2\mathbf{q}, t) = en^{(2)}(2\mathbf{q}, t) \quad \rightarrow \quad i\mathbf{q} \cdot \mathbf{P}^{(2)}(2\mathbf{q}, t) = en^{(2)}(2\mathbf{q}, t) \quad (\text{A.9})$$

erhält man die Gleichungen

$$q_i q_j \chi_{ij}^{(1)}(\mathbf{q}, \omega) = -e^2 \frac{n^{(1)}(\mathbf{q}, t)}{V(\mathbf{q}, t)} \quad (\text{A.10})$$

und

$$q_i q_j q_k \chi_{ijk}^{(2)}(2\mathbf{q}, \omega) = i \frac{e^3 n^{(2)}(2\mathbf{q}, t)}{2 V_s^{(2)}(\mathbf{q}, t)}. \quad (\text{A.11})$$

Herleitung eines Ausdrucks für $n^{(2)}$

Nach Ehrenreich und Cohen [58] und der Erweiterung ihrer Methode auf den nichtlinearen Fall gewinnt man Ausdrücke für die Änderung der Ladungsdichte im linearen

$$n^{(1)}(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}, l, l'} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, l' | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \mathbf{k}, l \rangle \langle \mathbf{k}, l | \rho^{(1)} | \mathbf{k} + \mathbf{q}, l' \rangle \quad (\text{A.12})$$

und nichtlinearen Fall

$$n^{(2)}(2\mathbf{q}, t) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}, l, l''} \langle \mathbf{k} + 2\mathbf{q}, l'' | e^{i2\mathbf{q}\mathbf{r}} | \mathbf{k}, l \rangle \langle \mathbf{k}, l | \rho^{(2)} | \mathbf{k} + 2\mathbf{q}, l'' \rangle. \quad (\text{A.13})$$

Darin taucht die Dichte $\rho^{(i)}$ auf, die ebenfalls nach Vielfachen von ω entwickelt wird. Ihre Matrixelemente lassen sich mit Hilfe der Bewegungsgleichung des Dichteoperators

$$i\hbar\dot{\rho} = [H, \rho] \quad (\text{A.14})$$

bestimmen. Unter Verwendung der Identitäten

$$H_0|\mathbf{k}, l\rangle = E_{\mathbf{k},l}|\mathbf{k}, l\rangle \quad (\text{A.15})$$

und

$$\rho^{(0)}|\mathbf{k}, l\rangle = f(E_{\mathbf{k},l})|\mathbf{k}, l\rangle \quad (\text{A.16})$$

und unter der Berücksichtigung der Poisson-Gleichung für das nichtlineare Abschirmpotential

$$\nabla^2 V_s^{(2)} = -4\pi e^2 n^{(2)} = \frac{\pi e^2}{q^2 \Omega} \sum_{\mathbf{k}, l, l'} \langle \mathbf{k} + 2\mathbf{q}, l' | e^{2i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \mathbf{k}, l \rangle \langle \mathbf{k}, l | \rho^{(2)} | \mathbf{k} + 2\mathbf{q}, l' \rangle \quad (\text{A.17})$$

erhält man die Ausdrücke für die lineare

$$q_i q_j \chi_{ij}^{(1)}(\mathbf{q}, \omega) = e^2 \sum_{\mathbf{k}, l, l'} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, l' | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \mathbf{k}, l \rangle \langle \mathbf{k}, l | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \mathbf{k} + \mathbf{q}, l' \rangle \times \frac{f(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q},l'}) - f(E_{\mathbf{k},l})}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q},l'} - E_{\mathbf{k},l} - \hbar\omega + i\hbar\alpha} \quad (\text{A.18})$$

und die nichtlineare Suszeptibilität

$$q_i q_j q_k \chi_{ijk}^{(2)}(2\mathbf{q}, 2\omega) = \frac{e^3}{2i} \sum_{\mathbf{k}, l, l', l''} \left\{ \langle \mathbf{k} + 2\mathbf{q}, l'' | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \mathbf{k}, l \rangle \langle \mathbf{k}, l | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \mathbf{k} + \mathbf{q}, l' \rangle \times \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, l' | e^{-i2\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \mathbf{k} + 2\mathbf{q}, l'' \rangle \frac{\frac{f(E_{\mathbf{k}+2\mathbf{q},l''}) - f(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q},l'})}{E_{\mathbf{k}+2\mathbf{q},l''} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q},l'} - \hbar\omega + i\hbar\alpha} - \frac{f(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q},l'}) - f(E_{\mathbf{k},l})}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q},l'} - E_{\mathbf{k},l} - \hbar\omega + i\hbar\alpha}}{E_{\mathbf{k}+2\mathbf{q},l''} - E_{\mathbf{k},l} - 2\hbar\omega + 2i\hbar\alpha}} \right. \\ \times \left[1 - \frac{\pi e^2}{q^2} \sum_{\mathbf{k}, l, l''} \langle \mathbf{k}, l | e^{-i2\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \mathbf{k} + 2\mathbf{q}, l'' \rangle \langle \mathbf{k} + 2\mathbf{q}, l'' | e^{-i2\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \mathbf{k}, l \rangle \right. \quad (\text{A.19}) \\ \left. \left. \times \frac{f(E_{\mathbf{k}+2\mathbf{q},l''}) - f(E_{\mathbf{k},l})}{E_{\mathbf{k}+2\mathbf{q},l''} - E_{\mathbf{k},l} - 2\hbar\omega + 2i\hbar\alpha} \right]^{-1} \right\}.$$

In Dipolnäherung

$$e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \approx 1 - i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} \quad (\text{A.20})$$

gehen diese Gleichungen in die Gleichungen (2.5) und (2.6) über.

B Berechnung der Matrixelemente des Spin-Bahn Operators

Die Matrixelemente des Spin-Bahn Operators in Gl. (2.24)

$$\left\langle \phi_{\mathbf{k}_i}^{\text{sc}} | H_{\text{so}} | \phi_{\mathbf{k}_j}^{\text{sc}} \right\rangle = \int_{r < R_{\text{MT}}} d\mathbf{r} \phi_{\mathbf{k}_i}^{\text{sc}*} \left(\frac{\alpha^2}{2} \mathbf{s} \cdot \mathbf{L} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \right) \phi_{\mathbf{k}_j}^{\text{sc}} \quad (\text{A.21})$$

werden durch Integration über den muffin-tin erhalten. Benutzt man die explizite Form der Standard Basisfunktionen aus Gl. (2.17), kommt man nach Trennung der radialen und der Winkelintegration auf die Form

$$\begin{aligned} \left\langle \phi_{\mathbf{k}_i}^{\text{sc}} | H_{\text{so}} | \phi_{\mathbf{k}_j}^{\text{sc}} \right\rangle = \sum_{lm m'} \{ & \lambda_{uu}^l A_{lm}^* (\mathbf{k}_i) A_{lm'} (\mathbf{k}_j) \\ & + \lambda_{\dot{u}\dot{u}}^l B_{lm}^* (\mathbf{k}_i) B_{lm'} (\mathbf{k}_j) \\ & + \lambda_{\dot{u}i}^l [A_{lm}^* (\mathbf{k}_i) B_{lm'} (\mathbf{k}_j) + B_{lm}^* (\mathbf{k}_i) A_{lm'} (\mathbf{k}_j)] \} \\ & \times \left\langle \sigma \left| \int d\Omega Y_{lm}^* (\hat{r}) \mathbf{s} \cdot \mathbf{L} Y_{lm'} (\hat{r}) \right| \sigma' \right\rangle . \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

Dabei ist die radiale Integration in den Kopplungskonstanten

$$\begin{aligned} \lambda_{uu}^l & \equiv \frac{\alpha^2}{2} \int_{r < R_{\text{MT}}} dr u_l (r) r \frac{\partial V}{\partial r} u_l (r) \\ \lambda_{\dot{u}\dot{u}}^l & \equiv \frac{\alpha^2}{2} \int_{r < R_{\text{MT}}} dr u_l (r) r \frac{\partial V}{\partial r} \dot{u}_l (r) \\ \lambda_{\dot{u}i}^l & \equiv \frac{\alpha^2}{2} \int_{r < R_{\text{MT}}} dr \dot{u}_l (r) r \frac{\partial V}{\partial r} \dot{u}_l (r) \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

ausgeführt worden. Für den Winkel-Anteil ergibt sich nach Trennung von Spin-flip und nicht Spin-flip Termen:

$$\left\langle \sigma \left| \int d\Omega Y_{lm}^* (\hat{r}) \mathbf{s} \cdot \mathbf{L} Y_{lm'} (\hat{r}) \right| \sigma' \right\rangle \quad (\text{A.24})$$

$$\begin{aligned}
&= \left\langle \sigma \left| \int d\Omega Y_{lm}^*(\hat{r}) \left[s_z L_z + \frac{1}{2} (s_+ L_- + s_- L_+) \right] Y_{lm'}(\hat{r}) \right| \sigma' \right\rangle \\
&= \left\langle \sigma \left| \int d\Omega Y_{lm}^*(\hat{r}) s_z L_z Y_{lm'}(\hat{r}) \right| \sigma' \right\rangle \\
&\quad + \frac{1}{2} \left\{ \left\langle \sigma \left| \int d\Omega Y_{lm}^*(\hat{r}) s_+ L_- Y_{lm'}(\hat{r}) \right| \sigma' \right\rangle \right. \\
&\quad \left. + \left\langle \sigma \left| \int d\Omega Y_{lm}^*(\hat{r}) s_- L_+ Y_{lm'}(\hat{r}) \right| \sigma' \right\rangle \right\} \\
&= \pm \frac{\hbar}{2} m \delta_{mm'} \delta_{\sigma\sigma'} + \frac{1}{2} \left\{ \langle \sigma | s_+ | \sigma' \rangle \sqrt{(l+m')(l-m'+1)} \delta_{m,m'-1} \right. \\
&\quad \left. + \langle \sigma | s_- | \sigma' \rangle \sqrt{(l-m')(l+m'+1)} \delta_{m,m'+1} \right\} \\
&= \pm \frac{\hbar}{2} m \delta_{mm'} \delta_{\sigma\sigma'} + \frac{1}{2} \left\{ \langle \sigma | s_+ | \sigma' \rangle \sqrt{(l+m+1)(l-m)} \delta_{m,m'-1} \right. \\
&\quad \left. \sqrt{(l-m+1)(l+m)} \delta_{m,m'+1} \right\} .
\end{aligned}$$

Zur Berechnung des radialen Anteils muß die explizite Form der Koeffizienten

$$\begin{aligned}
A_{lm}(\mathbf{k}_i) &= \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} i^l Y_{lm}^*(\mathbf{k}_i) a_l(\mathbf{k}_i) r_\alpha^2 e^{i\mathbf{k}_i \mathbf{s}_\alpha} \quad (\text{A.25}) \\
B_{lm}(\mathbf{k}_i) &= \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} i^l Y_{lm}^*(\mathbf{k}_i) b_l(\mathbf{k}_i) r_\alpha^2 e^{i\mathbf{k}_i \mathbf{s}_\alpha}
\end{aligned}$$

berücksichtigt werden. Man bekommt für die Produkte der Koeffizienten unter Berücksichtigung der Auswahlregeln bezüglich der l und m Quantenzahl, die sich durch die Winkel-Integration ergeben, den Ausdruck

$$A_{l'm'}^*(\mathbf{k}_i) B_{lm}(\mathbf{k}_j) = 16\pi^2 \frac{r_\alpha^4}{\Omega} Y_{l'm'}^*(\mathbf{k}_i) Y_{lm}^*(\mathbf{k}_j) a_l(\mathbf{k}_i) b_l(\mathbf{k}_j) e^{i(\mathbf{G}_j - \mathbf{G}_i) \mathbf{s}_\alpha} . \quad (\text{A.26})$$

Die Kombination der Gleichungen (A.22), (A.24) und (A.26) liefert die Endformel

$$\begin{aligned}
\left\langle \phi_{\mathbf{k}_i}^{\text{sc}} | H_{\text{so}} | \phi_{\mathbf{k}_j}^{\text{sc}} \right\rangle &= 8\pi^2 \sum_\alpha \frac{r_\alpha^4}{\Omega} \sum_l e^{i(\mathbf{G}_j - \mathbf{G}_i) \mathbf{s}_\alpha} \quad (\text{A.27}) \\
&\quad \times \left\{ \lambda_{uu}^l a_{l,i} a_{l,j} + \lambda_{üü}^l b_{l,i} b_{l,j} + \lambda_{üü}^l [a_{l,i} b_{l,j} + b_{l,i} a_{l,j}] \right\} \\
&\quad \times \sum_{m,m'} Y_{lm}^*(\mathbf{k}_i) Y_{lm}(\mathbf{k}_j) \left[m \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{m,m'} + \frac{1}{2} \left\{ \langle \sigma | s_+ | \sigma' \rangle \sqrt{(l+m+1)(l-m)} \delta_{m,m'-1} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \langle \sigma | s_- | \sigma' \rangle \sqrt{(l-m+1)(l+m)} \delta_{m,m'+1} \right\} \right] .
\end{aligned}$$

C Berechnung der Dipolmatrixelemente in der ganzen Einheitszelle

Zur Berechnung der Dipol-Matrixelemente im muffin-tin müssen die Ableitungen der Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\theta, \phi)$ nach $\partial_x \pm i\partial_y$ und ∂_z berechnet werden. Dazu werden die Ableitungsoperatoren von kartesischen Koordinaten auf Kugelkoordinaten transformiert und unter Verwendung der Komponenten des Drehimpulsoperators \mathbf{L} [77]

$$\begin{aligned} L_+ Y_l^m &= \sqrt{(l-m)(l+m+1)} Y_l^{m+1}, \\ L_- Y_l^m &= \sqrt{(l+m)(l-m+1)} Y_l^{m-1}, \\ L_z Y_l^m &= m Y_l^m, \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

weiter vereinfacht

$$\begin{aligned} \partial_x + i\partial_y &= e^{i\varphi} \sin \theta \partial_r - \frac{1}{r} \sin \theta L_z e^{i\varphi} + \frac{1}{r} \cos \theta L_+ \\ \partial_x - i\partial_y &= e^{-i\varphi} \sin \theta \partial_r + \frac{1}{r} \sin \theta L_z e^{-i\varphi} - \frac{1}{r} \cos \theta L_- \\ \partial_z &= \cos \theta \partial_r - \frac{1}{r} \sin \theta \partial_\theta. \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

Mit Hilfe der Definition der Kugelflächenfunktionen und bekannten Rekursionsrelationen [77] können folgende Produkte mit den Konstanten

$$\begin{aligned} K_{lm}^{(1)} &= \sqrt{\frac{(l+m+1)(l+m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}, & G_{lm}^{(1)} &= \sqrt{\frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l+1)(2l-1)}} \\ K_{lm}^{(3)} &= \sqrt{\frac{(l-m+1)(l-m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}, & G_{lm}^{(3)} &= \sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-1)}} \\ K_{lm}^{(5)} &= \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}}, & G_{lm}^{(5)} &= \sqrt{\frac{(l-m)(l+m)}{(2l+1)(2l-1)}} \end{aligned}$$

als Summen von Kugelflächenfunktionen mit anderen Quantenzahlen

$$\begin{aligned} \sin \theta e^{-i\varphi} Y_l^m &= K_{lm}^{(3)} Y_{l+1}^{m-1} - G_{lm}^{(3)} Y_{l-1}^{m-1} \\ \sin \theta e^{i\varphi} Y_l^m &= -K_{lm}^{(1)} Y_{l+1}^{m+1} - G_{lm}^{(1)} Y_{l-1}^{m+1} \\ \sin \theta \partial_\theta Y_l^m &= l \cdot K_{lm}^{(5)} Y_{l+1}^m - (l+1) G_{lm}^{(5)} Y_{l-1}^m \\ \cos \theta Y_l^m &= K_{lm}^{(5)} Y_{l+1}^m + G_{lm}^{(5)} Y_{l-1}^m \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

geschrieben werden. Unter Verwendung dieser Identitäten lassen sich alle in Gl. (A.29) auftretenden Winkelfunktionen, Winkelableitungen und Exponentialfunktionen eliminieren, so daß Gl. (2.31) folgt.

D Berechnung der Dipolmatrixelemente in der halben Einheitszelle

Bei der muffin-tin Integration über die Halbkugel tritt die Schwierigkeit auf, daß der Argumentvektor $\mathbf{G} \equiv \mathbf{G}_i - \mathbf{G}_j$ nicht mehr parallel zur z -Achse gewählt werden kann, da die Symmetrie bezüglich des θ -Winkels, der den Winkel des Vektors zur z -Achse festlegt, gebrochen ist. Eine Wahlfreiheit besteht nur noch hinsichtlich des Winkels φ , da hier weiter über den ganzen Bereich von 0 bis 2π integriert wird. Um zu einer Vereinfachung zu kommen, wird zunächst das bekannte Integral über die gesamte Kugel in die Integrale über die Halbkugeln zerlegt

$$I \equiv \int_0^\pi d^3r e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} = \int_0^{\pi/2} d^3r e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} + \int_{\pi/2}^\pi d^3r e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} . \quad (\text{A.31})$$

Es kann gezeigt werden, daß die Realteile der beiden Teilintegrale gleich und daher gleich $I/2$ sind. Die Imaginärteile haben entgegengesetztes Vorzeichen.

Unter Verwendung von Kugelkoordinaten, $x \equiv \cos \theta$, $\mathbf{G} = (G_x, 0, G_z)$ und der Integralbeziehung (J_l ist die Besselfunktion)

$$\int_0^{2\pi} d\varphi e^{iA \cos \varphi} = 2\pi J_0(A) \quad (\text{A.32})$$

lautet das Integral über die halbe Kugel:

$$2\pi \int_0^1 dx \int_0^R r^2 dr e^{iG_z r x} J_0(G_x r \sqrt{1-x^2}) . \quad (\text{A.33})$$

Mit Hilfe der Reihenentwicklungen der Sinus- und Kosinusfunktion sowie der Besselfunktion läßt sich der Imaginärteil auf folgende Form bringen:

$$I_{Im} \equiv \text{Im} \left[\int_{\Omega/2} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}} \right] = \frac{\pi R_{\text{MT}}^4 G_z}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)!!} \left(\frac{G_z^2 R_{\text{MT}}}{G_x} \right)^n \times J_n(G_x R_{\text{MT}}) . \quad (\text{A.34})$$

Im Bereich der hier auftretenden Werte für die Parameter G_x , G_z und R_{MT} konnten keine Konvergenzprobleme der Reihenentwicklung festgestellt werden.

E Symmetrie-Klassifizierung der nichtlinearen Tensoren der verwendeten Systeme

Im folgenden sind die Tensoren der nichtlinearen Suszeptibilitäten $\chi^{(2)}$ aller in dieser Arbeit berechneten Systeme aufgelistet. Da die Tensoren der Mono- und Doppellagen i.allg. gleich sind, werden hier zur Spezifizierung der Tensoren nur die Orientierung der Oberfläche, die hier alle vom fcc Kristall abgeleitet wurden, und die Magnetisierungsrichtung benutzt. Unterschiede zwischen Mono- und Doppellagen gibt es nur für die (111) Orientierung. Die Tensoren der (111) Monolage entsprechen denen der (001) Orientierung.

(i) ohne Magnetisierung:

(001):

$$\chi^{(2)} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} 0 & 0 & 0 & 0 & xxz & 0 \\ 0 & 0 & 0 & xxz & 0 & 0 \\ zxx & zxx & zzz & 0 & 0 & 0 \end{array} \right)$$

(110):

$$\chi^{(2)} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} 0 & 0 & 0 & 0 & xxz & 0 \\ 0 & 0 & 0 & yyz & 0 & 0 \\ zxx & zyy & zzz & 0 & 0 & 0 \end{array} \right)$$

(111):

$$\chi^{(2)} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} 0 & 0 & 0 & 0 & xxz & yxx \\ yxx & -yxx & 0 & xxz & 0 & 0 \\ zxx & zxx & zzz & 0 & 0 & 0 \end{array} \right)$$

(ii) senkrechte Magnetisierung, polare Konfiguration ($\mathbf{M} \parallel z$)

(001):

$$\chi^{(2)} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} 0 & 0 & 0 & xyz^- & xxz^+ & 0 \\ 0 & 0 & 0 & xxz^+ & yxz^- & 0 \\ zxx^+ & zxx^+ & zzz^+ & 0 & 0 & 0 \end{array} \right)$$

(110):

$$\chi^{(2)} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} 0 & 0 & 0 & xyz^- & xxz^+ & 0 \\ 0 & 0 & 0 & yyz^+ & yxz^- & 0 \\ zxx^+ & zyy^+ & zzz^+ & 0 & 0 & zxy^- \end{array} \right)$$

(111):

$$\chi^{(2)} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} xxx^- & -xxx^- & 0 & xyz^- & xxz^+ & -yyy^+ \\ -yyy^+ & yyy^+ & 0 & xxz^+ & -xyz^- & -xxx^- \\ zxx^+ & zxx^+ & zzz^+ & 0 & 0 & 0 \end{array} \right)$$

(iii) Magnetisierung in der Ebene, longitudinale Konfiguration, ($\mathbf{M} \parallel x$)

(001):

$$\chi^{(2)} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} 0 & 0 & 0 & 0 & xxz^+ & xxy^- \\ yxx^- & yyy^- & yzz^- & yyz^+ & 0 & 0 \\ zxx^+ & zyy^+ & zzz^+ & zyz^- & 0 & 0 \end{array} \right)$$

(110):

$$\chi^{(2)} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} 0 & 0 & 0 & 0 & xxz^+ & xxy^- \\ yxx^- & yyy^- & yzz^- & yyz^+ & 0 & 0 \\ zxx^+ & zyy^+ & zzz^+ & zyz^- & 0 & 0 \end{array} \right)$$

(111):

$$\chi^{(2)} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} xxx^+ & xyy^+ & xzz^+ & xyz^- & xxz^+ & xxy^- \\ yxx^- & yyy^- & yzz^- & yyz^+ & yxz^- & yxy^+ \\ zxx^+ & zyy^+ & zzz^+ & zyz^- & zxz^+ & zxy^- \end{array} \right)$$

(iv) Magnetisierung in der Ebene, transversale Konfiguration, ($\mathbf{M} \parallel y$)

(001):

$$\chi^{(2)} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} xxx^- & xyy^- & xzz^- & 0 & xxz^+ & 0 \\ 0 & 0 & 0 & yyz^+ & 0 & yxy^- \\ zxx^+ & zyy^+ & zzz^+ & 0 & zxz^- & 0 \end{array} \right)$$

(110):

$$\chi^{(2)} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} xxx^- & xyy^- & xzz^- & 0 & xxz^+ & 0 \\ 0 & 0 & 0 & yyz^+ & 0 & yxy^- \\ zxx^+ & zyy^+ & zzz^+ & 0 & zxz^- & 0 \end{array} \right)$$

(111):

$$\chi^{(2)} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} xxx & xyy & xzz & 0 & xxz & 0 \\ 0 & 0 & 0 & yyz & 0 & yxy \\ zxx & zyy & zzz & 0 & zxz & 0 \end{array} \right).$$

(Die Klassifikation der Tensorelemente in gerade und ungerade ist für die (111) Oberfläche in dieser Konfiguration nicht möglich.)

Literaturverzeichnis

- [1] Ru-Pin Pan, H. D. Wei und Y. R. Shen, Phys. Rev. B **39**, 1229 (1989).
- [2] W. Hübner und K. H. Bennemann, Phys. Rev. B **40**, 5973 (1989).
- [3] W. H. Kleiner, Phys. Rev. **142**, 318 (1966).
- [4] U. Pustogowa, W. Hübner und K. H. Bennemann, Phys. Rev. B **49**, 10031 (1994).
- [5] U. Pustogowa, W. Hübner und K. H. Bennemann, Appl. Phys. A **59**, 611 (1994).
- [6] V. V. Pavlov, R. V. Pisarev, A. Kirilyuk und Th. Rasing, Phys. Rev. Lett. **78**, 2004 (1997).
- [7] B. Koopmanns, M. G. Koerkamp, Th. Rasing und H. van den Berg, Phys. Rev. Lett. **74**, 3692 (1995).
- [8] M. G. Koerkamp und T. Rasing, Surf. Sci. **352-354**, 933 (1996).
- [9] M. Groot Koerkamp und T. Rasing, J. Magn. Magn. Mat. **156**, 213 (1996).
- [10] R. Vollmer in: *Nonlinear Optics of Metals*, Hrsg.: K. H. Bennemann, Oxford University Press, London, 1998, im Druck.
- [11] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, New York, 1984.
- [12] J. Reif, J. C. Zink, C.-M. Schneider und J. Kirschner, Phys. Rev. Lett. **67**, 2878 (1991).
- [13] G. T. Boyd, Th. Rasing, J. R. R. Leite und Y. R. Shen, Phys. Rev. B **30**, 519 (1984).
- [14] C. S. Wang, B. M. Klein und H. Krakauer, Phys. Rev. Lett. **54**, 1852 (1985).
- [15] P. M. Marcus und J. Kübler, Phys. Rev. B **39**, 6957 (1989).

- [16] V. L. Moruzzi, P. M. Marcus, K. Schwarz und P. Mohn, *Phys. Rev. B* **34**, 1784 (1986).
- [17] W. Daum, C. Stuhlmann und H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2741 (1988).
- [18] J. Giergiel, J. Kirschner, J. Landgraf, J. Shen und J. Woltersdorf, *Surf. Sci.* **310**, 1 (1994).
- [19] M. Zharnikov, A. Dittschar, W. Kuch, C. M. Schneider und J. Kirschner, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4620 (1996).
- [20] J. Thomassen, F. May, B. Feldmann, M. Wuttig und H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3831 (1992).
- [21] S. Müller, P. Bayer, C. Reischl, K. Heinz, B. Feldmann, H. Zillgen und M. Wuttig, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 765 (1995).
- [22] M. Wuttig und J. Thomassen, *Surf. Sci.* **282**, 237 (1993).
- [23] J. Shen, H. Jenniches, Ch. V. Mohan, J. Barthel, M. Klaua, P. Ohresser und J. Kirschner, *Europhys. Lett.* **43**, 349 (1998).
- [24] J. Shen, Ch. V. Mohan, P. Ohresser, M. Klaua und J. Kirschner, *Phys. Rev. B* **57**, 13674 (1998).
- [25] M. Straub, R. Vollmer und J. Kirschner, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 743 (1996).
- [26] H. A. Wierenga, W. de Jong, M. W. J. Prins, Th. Rasing, R. Vollmer, H. Schwabe und J. Kirschner, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1462 (1995).
- [27] A. Kirilyuk, Th. Rasing, R. Mégy und P. Beauvillain, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4608 (1996).
- [28] T. A. Luce, W. Hübner und K. H. Bennemann, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2810 (1996).
- [29] A. V. Petukhov, I. L. Lyubchanskii und Th. Rasing, *Phys. Rev. B* **56**, 2680 (1997).
- [30] Q. Y. Jin, H. Regensburger, R. Vollmer und J. Kirschner, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4056 (1998).
- [31] W. Hübner und G.-P. Zhang, *J. Magn. Magn. Mat.* **189**, 101 (1998).
- [32] J. Hohlfeld, E. Matthias, R. Knorren und K. H. Bennemann, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4861 (1997).
- [33] A. Dähn, W. Hübner und K. H. Bennemann, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3929 (1996).

- [34] M. Weber und A. Liebsch, Phys. Rev. B **35**, 7411 (1987).
- [35] A. Liebsch, Phys. Rev. Lett. **61**, 1233 (1988).
- [36] M. G. Weber und A. Liebsch, Phys. Rev. B **36**, 6411 (1987).
- [37] H. Ishida und A. Liebsch, Phys. Rev. B **50**, 4834 (1994).
- [38] A. V. Petukhov und A. Liebsch, Surf. Sci. **334**, 195 (1995).
- [39] G. Petrocelli, S. Martellucci und R. Francini, Appl. Phys. A **56**, 263 (1993).
- [40] P. Hohenberg und W. Kohn, Phys. Rev. A **136**, 864 (1964).
- [41] W. Kohn und L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [42] Chun Li, A. J. Freeman, H. J. F. Jansen und C. L. Fu, Phys. Rev. B **42**, 5433 (1990).
- [43] E. Wimmer, J. Phys. F: Met. Phys. **14**, 2613 (1984).
- [44] S. Blügel, M. Weinert und P. H. Dederichs, Phys. Rev. Lett. **60**, 1077 (1988).
- [45] S. Ohnishi, A. J. Freeman und M. Weinert, Phys. Rev. B **28**, 6741 (1983).
- [46] V. S. Stepanyuk, W. Hergert, P. Rennert, K. Wildberger, R. Zeller und P. H. Dederichs, Surf. Sci. **377-379**, 495 (1997).
- [47] A. F. Tatarchenko, V. S. Stepanyuk, W. Hergert, P. Rennert, R. Zeller und P. H. Dederichs, Phys. Rev. B **57**, 5213 (1998).
- [48] T. Kraft, P. M. Marcus und M. Scheffler, Phys. Rev. B **49**, 11511 (1994).
- [49] R. Lorenz und J. Hafner, Phys. Rev. B **54**, 15937 (1996).
- [50] B. Újfalussy, L. Szunyogh und P. Weinberger, Phys. Rev. B **54**, 9883 (1996).
- [51] L. Szunyogh, B. Újfalussy und P. Weinberger, Phys. Rev. B **55**, 14392 (1997).
- [52] T. Asada und S. Blügel, Phys. Rev. Lett. **79**, 507 (1997).
- [53] W. Hübner, Phys. Rev. B **42**, 11553 (1990).
- [54] U. Pustogowa, W. Hübner und K. H. Bennemann, Phys. Rev. B **48**, 8607 (1993).
- [55] U. Pustogowa, W. Hübner und K. H. Bennemann, Z. Phys. B **102**, 109 (1997).

- [56] P. N. Argyres, *Phys. Rev.* **97**, 334 (1955).
- [57] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek und R. Augustyn, WIEN95, Technical University of Vienna 1995. (Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN-code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin und S. B. Trickey, in *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990).
- [58] H. Ehrenreich und M. H. Cohen, *Phys. Rev.* **115**, 786 (1959).
- [59] U. Pustogowa, *Elektronische Theorie für die nichtlineare Magneto-Optik von Übergangsmetallen*, Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, Deutschland, 1994.
- [60] H. Eschrig, *The fundamentals of density functional theory*, Teubner, Stuttgart, Leipzig, 1996.
- [61] R. M. Dreizler und E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer Verlag, Berlin, 1990.
- [62] J. P. Perdew und Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [63] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedersen, D. J. Singh und C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [64] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [65] J. C. Slater, *Adv. Quant. Chem.* **1**, 35 (1964).
- [66] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [67] D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [68] D. D. Koelling und B. N. Harmon, *J. Phys. C* **10**, 3107 (1977).
- [69] D. J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method*, Kluwer Acad. Publ., Norwell, 1994.
- [70] P. Blaha, K. Schwarz und J. Luitz, WIEN97, Technical University of Vienna 1997. (Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN-code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin und S. B. Trickey, in *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990).
- [71] P. Novak, private Mitteilung .
- [72] H. Goldstein, *Klassische Mechanik*, Aula Verlag, Wiesbaden, 1991.
- [73] R. Resta, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1800 (1998).
- [74] G. Y. Guo und H. Ebert, *Phys. Rev. B* **51**, 12633 (1995).

- [75] R. Abt, *Berechnung optischer Eigenschaften von Hochtemperatursupraleitern in der LAPW-Methode*, Doktorarbeit, Universität Graz, Österreich, 1997.
- [76] T. A. Luce, *Theorie der nichtlinearen Optik an Grenzflächen und in dünnen Metallfilmen: Einfluß von Energiespektren und Übergangsmatrixelementen*, Doktorarbeit, FU Berlin, Deutschland, 1997.
- [77] J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, W. de Gruyter, Berlin, New York, 1982.
- [78] R. R. Birss, *Selected Topics in Solid State Physics, Vol. III: Symmetry and Magnetism*, Hrsg.: E. P. Wohlfarth, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1966.
- [79] B. Koopmans, F. van der Woude und G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **46**, 12780 (1992).
- [80] R. Stolle, K. J. Veenstra, F. Manders, Th. Rasing, H. van den Berg und N. Persat, Phys. Rev. B **55**, R4925 (1997).
- [81] C. Kittel, Phys. Rev. **83**, A208 (1951).
- [82] J. F. Cornwell in: *Selected Topics in Solid State Physics, Vol. X: Group theory and electronic energy bands in solids*, Hrsg.: E. P. Wohlfarth, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, London, 1969.
- [83] M. Lax, *Symmetry principles in solid state and molecular physics*, A. Wiley, New York, 1974.
- [84] P. S. Pershan, *Non-linear Optics in: Progress in Optics Vol. V*, Hrsg.: E. Wolf, North-Holland Publ. Co, Amsterdam, 1966.
- [85] V. Mizrahi und J. E. Sipe, J. Opt. Soc. Am. B **5**, 660 (1988).
- [86] P. J. Feibelman, Prog. Surf. Sci. **12**, 287 (1982).
- [87] J. Rudnick und E. A. Stern, Phys. Rev. B **4**, 4274 (1971).
- [88] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing und P. S. Pershan, Phys. Rev. **127**, 1918 (1962).
- [89] N. Bloembergen, R. K. Chang, S. S. Jha und C. H. Lee, Phys. Rev. **174**, 813 (1968).
- [90] J. E. Sipe, D. J. Moss und H. M. van Driel, Phys. Rev. B **35**, 1129 (1987).
- [91] J. E. Sipe, J. Opt. Soc. Am. B **4**, 481 (1987).

- [92] J. E. Sipe und G. I. Stegeman in: *Surface Polaritons*, Hrsg.: V. M. Agranovich und D. L. Mills, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1982.
- [93] T. F. Heinz, *Nonlinear Optics of Surfaces and Adsorbates*, Doktorarbeit, University of California, Berkeley, USA, 1982.
- [94] W. Hübner, K. H. Bennemann und K. Böhmer, *Phys. Rev. B* **50**, 17597 (1994).
- [95] K. Böhmer, *Nichtlineare Optik mit Ultrakurzen Laserpulsen: Frequenzverdopplung (SHG) an magnetisiertem Nickel*, Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, Deutschland, 1994.
- [96] M. A. M. Groot Koerkamp, *The nonlinear Kerr effect*, Doktorarbeit, K. U. Nijmegen, Niederlande, 1995.
- [97] R. P. Hunt, *J. Appl. Phys.* **38**, 1652 (1967).
- [98] Th. Rasing in: *Nonlinear Optics of Metals*, Hrsg.: K. H. Bennemann, Oxford University Press, London, 1998, im Druck.
- [99] J. Zak, E. R. Moog, C. Liu und S. D. Bader, *J. Magn. Magn. Mat.* **89**, 107 (1990).
- [100] J. Zak, E. R. Moog, C. Liu und S. D. Bader, *J. Magn. Magn. Mat.* **88**, L261 (1990).
- [101] U. Pustogowa, T. A. Luce, W. Hübner und K. H. Bennemann, *J. Appl. Phys.* **79**, 6177 (1996).
- [102] J. P. Dewitz, Jian Chen und W. Hübner, *Phys. Rev. B* **58**, 5093 (1998).
- [103] W. Hübner und K. H. Bennemann, *Surf. Sci.* **242**, 299 (1991).
- [104] P. M. Oppeneer, T. Maurer, J. Sticht und J. Kübler, *Phys. Rev. B* **45**, 10924 (1992).
- [105] Yu. A. Uspenski, E. G. Maksimov, S. H. Rashkeev und I. I. Mazin, *Z. Phys. B* **53**, 263 (1983).
- [106] E. I. Blount in: *Solid State Physics Vol.13*, Hrsg.: R. Seitz und B. Turnbull, Academic, New York, 1966.
- [107] H. Ebert, *Rep. Prog. Phys.* **59**, 1665 (1996).
- [108] C. S. Wang und J. Callaway, *Phys. Rev. B* **9**, 4897 (1974).

- [109] J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State, Part B*, Academic Press, New York und London, 1974.
- [110] D. K. Misemer, *J. Magn. Magn. Mat.* **72**, 267 (1988).
- [111] P. M. Oppeneer, J. Sticht, T. Maurer und J. Kübler, *Z. Phys. B* **88**, 309 (1992).
- [112] H. Ebert, H. Freyer und M. Deng, *Phys. Rev. B* **56**, 9454 (1997).
- [113] X. Qian, private Mitteilung .
- [114] Th. Rasing, *J. Magn. Soc. Jpn.* **20**, 13 (1996).
- [115] K. Böhmer, J. Hohlfeld und E. Matthias, *Appl. Phys. A* **60**, 203 (1995).
- [116] K. Henneberger, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2889 (1998).
- [117] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, Inc., Orlando, Florida 32887, 1985.
- [118] R. Pittini, J. Schoenes, O. Vogt und P. Wachter, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 944 (1996).
- [119] G. Y. Guo, H. Ebert, W. M. Temmermann und P. J. Durham, *Phys. Rev. B* **50**, 3861 (1994).
- [120] Y.-M. Zhou, L.-P. Zhong, W.-Q. Zhang und D.-S. Wang, *J. Appl. Phys.* **81**, 4472 (1997).
- [121] Th. Rasing, M. Groot Koerkamp, B. Koopmans und H. van den Berg, *J. Appl. Phys.* **79**, 6181 (1996).
- [122] J. Hohlfeld, U. Conrad und E. Matthias, *Appl. Phys. B* **63**, 541 (1996).
- [123] R. Schliesing, G. Eichhorn, X. Jiang und H. Zacharias, *Surf. Sci.* **387**, 279 (1997).
- [124] A. Kirilyuk, private Mitteilung .
- [125] T. M. Crawford, private Mitteilung .
- [126] R. Murphy, M. Yeganeh, K. J. Song und E. W. Plummer, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 318 (1989).
- [127] P. Guyot-Sionnest, A. Tadjeddine und A. Liebsch, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1678 (1990).
- [128] R. Vollmer, M. Straub und J. Kirschner, *Surf. Sci.* **352-354**, 684 (1996).

Danksagung

Während meiner Doktorarbeit hatte ich das Glück, an Orten mit einem regen wissenschaftlichen Leben speziell in meinem Fachgebiet tätig gewesen zu sein. Herrn Prof. Kirschner möchte ich daher für die Aufnahme in seine Abteilung am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik sowie die Betreuung der Arbeit danken, wie auch Herrn Prof. Bennemann, der mir den Start ermöglichte und mich auch nach dem Ausscheiden aus seiner Arbeitsgruppe großzügig unterstützte.

Für die Einführung in das sehr vielseitige Gebiet der nichtlinearen Magneto-Optik an magnetischen Filmen und die inhaltliche Betreuung gilt mein Dank Dr. W. Hübner. Insbesondere dafür, daß er mir viel Freiraum gelassen hat und mir auch zum Ende die notwendige Zeit zur Vollendung der Arbeit gegeben hat.

Im Laufe der Arbeit habe ich von vielen Kontakten profitieren können. Stellvertretend sei hier Dr. R. Vollmer erwähnt, der mir mit seinen fundierten Kommentaren und der Hilfestellung bei der Orientierung im Bereich der Experimente sehr geholfen hat.

Lebenslauf

Jörg Patrick Dewitz

20.7.1968	geboren in Hannover
1974-1978	Besuch der Nordertorschule (Grundschule) in Nienburg/Weser
1978-1980	Besuch der Orientierungsstufenschule in Nienburg/Weser
1980-1987	Besuch des Hindenburggymnasiums in Nienburg/Weser
26. Mai 1987	Abitur
1987-1988	Ableistung des Wehrdienstes in Hannover bzw. Nienburg/Weser
1988-1991	Studium der Physik an der RWTH Aachen
1991-1995	Studium der Physik an der FU Berlin
Apr.-Juli 1993	Praktikum bei der KRONE AG in Berlin
Aug. 1993 - Juni 1994	Werkstudent bei der KRONE AG in Berlin
23. Jan. 1995	Diplom in Physik (Diplomarbeit: „Theorie der nichtlinearen Mie-Streuung an kugelförmigen Metall-Clustern“)
Feb. 1995 -Apr. 1997	Doktorand am Institut für Theoretische Physik der FU Berlin
seit Apr. 1997	Doktorand am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle/Saale

Erklärung

Hiermit erkläre ich die vorliegende Dissertation

Nichtlineare Magneto-Optik an Fe Monolagen

selbständig verfaßt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet zu haben. Den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen sind als solche gekennzeichnet.

Halle, den 11.11.1998

Jörg Dewitz