

# 1 Einleitung

Seit ihrer Entdeckung durch Arrhenius in Ytterby, Schweden, vor zweihundert Jahren haben die Seltenen Erden aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften Generationen von Wissenschaftlern fasziniert. Die Beobachtung des Ferromagnetismus bei Gadolinium im Jahre 1935 begründete eine intensive, systematische experimentelle und theoretische Forschung, die bis heute kontinuierlich fortgeführt wird.

Einen umfassenden Überblick über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Seltenen Erden gibt die Reihe „*Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*“ (K. A. Gschneidner, Jr., Hrsg., North-Holland, Amsterdam, 1978–2007), die mittlerweile 37 Bände umfasst. Analog zu dieser Buchreihe sollen in der vorliegenden Dissertation mit dem Begriff Lanthanide die Elemente Lanthan bis Lutetium (Ordnungszahlen 57–71) bezeichnet werden. Die Seltenen Erden umfassen zusätzlich zu den Lanthaniden noch Scandium und Yttrium (Ordnungszahlen 21 bzw. 39), die sehr ähnliche chemische und kristallographische Eigenschaften aufweisen. In Lanthanidmetallen werden zahlreiche exotische magnetische Ordnungsphänomene beobachtet, wie beispielsweise das Ausbilden von helikal antiferromagnetischen und kónisch ferrimagnetischen Phasen sowie sinusförmig modulierte Anordnungen der Spins.

Die treibende Kraft des Magnetismus bei den Lanthanidmetallen sind die Elektronen der unvollständig besetzten  $4f$ -Schale. Außer bei Cer sind sie so stark lokalisiert, dass sie nahezu atomaren Charakter aufweisen, mit vernachlässigbarem Überlapp der  $4f$ -Wellenfunktionen benachbarter Gitteratome. So blieb es bis in die späten fünfziger Jahre des vorigen Jahrhunderts ein Rätsel, auf welche Weise die starken magnetischen Momente koppeln und wie sich eine langreichweitige magnetische Ordnung ausbilden kann. Klarheit über das Kopplungsprinzip brachte die Anwendung der Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida-Theorie (RKKY-Wechselwirkung), die die effektive langreichweitige Wechselwirkung lokalisierter Momente mittels der Valenzelektronen beschreibt. Dabei fällt den elektronischen Zuständen, die am Ferminiveau liegen (d.h. der Fermifläche), eine Schlüsselrolle zu. Sie vermitteln indirekt die Kopplung zwischen den  $4f$ -Momenten. Es ist naheliegend, dass dabei die Gestalt der Fermifläche entscheidenden Einfluss auf den Magnetismus hat. So wird im Rahmen der Standardtheorie des Magnetismus der Lanthanidmetalle das Ausbilden von helikal antiferromagnetisch geordneten Phasen bei Terbium und Dysprosium (wie auch bei Holmium) auf das Vorhandensein paralleler Segmente ihrer Fermiflächen zurückgeführt, welche üblicherweise *Nesting* der Fermifläche genannt werden. Dieser Zusammenhang wird in der Literatur als die „Nestinghypothese“ bezeichnet. Im Gegensatz zu Terbium und Dysprosium

weist die Fermifläche von Gadolinium kein Nesting auf. Im Einklang damit wird bei Gadolinium experimentell auch keine helikal geordnete Phase beobachtet.

Die indirekte Kopplung bei den Lanthanidmetallen ist vergleichsweise schwach, sodass sich trotz hoher magnetischer Momente pro Atom eine langreichweitige Ordnung erst bei Temperaturen weit unterhalb des Gefrierpunkts von Wasser einstellt. Einzige Ausnahme ist Gadolinium, welches bei  $T_C = 293$  K ferromagnetisch ordnet. Ihre niedrigen Ordnungstemperaturen bedingen, dass die Lanthanidmetalle bei technischen Anwendungen üblicherweise nicht in reiner Form zum Einsatz kommen, sondern vielmehr als Komponenten komplexerer Materialien dienen. So sind beispielsweise die leistungsstärksten Permanentmagnete intermetallische Verbindungen aus Neodym, Eisen und Bor bzw. aus Cobalt und Samarium, wobei Neodym und Samarium zu den leichten Lanthanidmetallen zählen. Solche Magnete kommen nicht nur bei zahlreichen Alltagsgegenständen zur Anwendung, sondern sind auch feste Bestandteile der Undulatoren, den Quellen intensiver Synchrotronstrahlung. Die aktuelle anwendungsbezogene Forschung untersucht beispielsweise Eisen-Nickel-Legierungen, welche mit einigen wenigen Prozent Samarium, Europium, Terbium, Dysprosium bzw. Holmium versetzt sind. Hierbei kommen die asphärischen  $4f$ -Ladungswolken zum Tragen, die über die Spin-Bahn-Wechselwirkung an das Kristallfeld koppeln und damit Einfluss auf die Dynamik des magnetischen Schaltverhaltens der Legierung haben. Man erhofft sich dadurch, die Schreib- und Lesegeschwindigkeiten von magnetischen Speichermedien signifikant erhöhen zu können (*precessional switching*).

Die Grundzüge des Magnetismus bei Lanthanidmetallen sind heute weitgehend verstanden; bei einigen Aspekten herrscht jedoch noch Uneinigkeit. So zweifeln beispielsweise manche theoretischen Arbeiten den Zusammenhang zwischen einem Nesting der Fermifläche und dem Ausbilden einer helikalen Ordnung an. Das heutige Wissen über die elektronischen Bandstrukturen und Fermiflächen der Lanthanidmetalle basiert überwiegend auf den Ergebnissen theoretischer Rechnungen. Die theoretische Beschreibung der elektronischen und magnetischen Eigenschaften gestaltet sich jedoch als schwierig. Dies ist vor allem auf zwei Merkmale der Lanthanidmetalle zurückzuführen: Zum einen ist die numerische Beschreibung der  $4f$ -Elektronen hochgradig komplex, was die Anwendung spezieller Rechenverfahren erfordert, die sich starker Näherungen bedienen. Zum anderen hängt die Kopplung der  $4f$ -Momente von ihrem Heisenberg-Austauschintegral mit den Valenzelektronen und damit empfindlich vom Überlapp der Wellenfunktionen ab. Nur die besetzten Valenzzustände tragen zur Kopplung bei. Über die Austauschspaltung hat die Kopplung wiederum Einfluss darauf, welche Valenzzustände besetzt sind. Es ist daher nicht verwunderlich, dass die im Rahmen verschiedener Modelle durchgeführten Rechnungen, trotz guter grundsätzlicher Übereinstimmung, in gewissen Aspekten ihrer Ergebnisse sogar signifikant voneinander abweichen, unter anderem bei der Gestalt der Fermiflächen. Eine detaillierte experimentelle Kenntnis der elektronischen Strukturen ist notwendig, mittels derer überprüft werden kann, welches der theoretischen Modelle und welcher Formalismus die genauesten Vorhersagen liefert.

---

Die meisten bislang durchgeführten experimentellen Untersuchungen der Volumenbandstrukturen von Seltenen Erden sind auf die  $\Gamma$ A-Linie beschränkt und liefern kein vollständiges Bild. Insbesondere steht ein direkter experimenteller Nachweis von Nesting bei Fermiflächen reiner Lanthanidmetalle noch aus. Die Positronenannihilation ermöglicht einen direkten experimentellen Zugang zur Form der Fermiflächen. Sie korreliert die zwei Photonen, die bei der Vernichtung eines Elektrons durch ein Positron erzeugt werden, bezüglich des von ihnen eingeschlossenen Winkels  $\alpha$ . Befinden sich beide Teilchen vor der Annihilation in Ruhe, so ist  $\alpha = 180^\circ$ . Aus Abweichungen von  $180^\circ$  können mittels der Impulserhaltung Rückschlüsse auf den Zustand des vernichteten Elektrons im Festkörper gezogen werden. Zur Aufnahme eines Fermiflächendatensatzes sind aufgrund der geringen Zählraten lange Messzeiten und der Einsatz von Volumeneinkristallen erforderlich. Die Präparation von Volumeneinkristallen hinreichend guter kristalliner Qualität und chemischer Reinheit stellt bei den Seltenen Erden einen erheblichen Aufwand dar. Die Positronenannihilation wurde in den neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts auf die Seltenen Erden und deren Legierungen angewendet. Es konnte gezeigt werden, dass die Fermifläche von Gadolinium, wie anhand der theoretischen Vorhersagen vermutet, tatsächlich kein Nesting aufweist. Darüber hinaus wurden Yttrium sowie Yttrium-Gadolinium-Legierungen untersucht und ein Nesting ihrer Fermiflächen nachgewiesen.

Die winkelauflösende Photoemission eröffnet einen direkten Zugang zum besetzten Bereich der elektronischen Bandstruktur und zur Fermifläche von Metallen. Meines Wissens wurde sie allerdings bislang noch nicht dazu eingesetzt, um die Volumenbandstruktur von Seltenerd-Metallen auszumessen und dabei mehrere Brillouinzone abzudecken. Hierfür ist es erforderlich, die Emissionswinkel wie auch die Photonenenergien der Synchrotronstrahlung systematisch über einen weiten Bereich zu variieren und die Photoemissionsintensitäten aufzuzeichnen. So ist es prinzipiell möglich, ein vollständiges experimentelles Bild des besetzten Bereichs der elektronischen Struktur zu erlangen. Für derartige Messungen bietet Strahlrohr 7.0.1 an der Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, Cal., USA, hervorragende Bedingungen. Herzstück der dort zur Verfügung stehenden Messstation ist das von E. Rotenberg konzipierte, auf einen Durchflusskryostaten montierte Goniometer, bei dem alle Rotationsfreiheitsgrade der Probe mittels Schrittmotoren variiert werden können. Ein abbildender Elektronenanalysator (Gammadata SES-100 bzw. R-4000) misst hierbei die Intensitätsverteilung der Photoelektronen. In Abhängigkeit des Emissionswinkels und der Photonenenergie werden Abbilder der gemessenen Intensitäten aufgezeichnet und für die spätere Datenanalyse in Impulsraumkoordinaten überführt. Die Zeit, die typischerweise erforderlich ist, um einen Datensatz der Volumenbandstruktur aufzunehmen, beträgt lediglich drei bis vier Stunden. Dadurch wird die Durchführung temperaturabhängiger Messungen praktikabel. Die kurze Messzeit stellt einen entscheidenden Vorteil gegenüber der Positronenannihilation dar, welche für die Aufnahme eines Fermiflächendatensatzes bis zu sechs Monate benötigt. Für eine systematische Untersuchung verschiedener Systeme bei unterschiedlichen

Temperaturen ist die Positronenannihilation daher nur bedingt geeignet.

Im Rahmen meines Dissertationsprojekts untersuchte ich einkristalline Yttrium-, Gadolinium-, Terbium- und Dysprosiumfilme mit Dicken von 10–20 nm. Sie wurden *in situ* epitaktisch auf ein W(110)-Substrat aufgewachsen. Qualität und Reinheit der Proben wurde mittels LEED und Rumpfniveauphotoemission überprüft. Der Basisdruck in der Analysatorkammer betrug hierbei etwa  $1 \times 10^{-11}$  mbar.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: In Kapitel 2 wird auf die zum späteren Verständnis notwendigen physikalischen Grundlagen eingegangen, in Kapitel 3 die Durchführung der Photoemissionsexperimente beschrieben. Kapitel 4 beinhaltet eine klassische Beschreibung der elektronischen Bandstrukturen der untersuchten Metalle, mit quantitativen Vergleichen experimenteller mit theoretischen Ergebnissen sowie der Seltenerd-Metalle untereinander. Dazu werden experimentell bestimmte Bandstrukturen von Yttrium, Gadolinium und Terbium in allen Hochsymmetrierichtungen der hexagonalen Brillouinzone, die parallel zur Probenoberfläche verlaufen, gezeigt und diskutiert. Dabei werden Gemeinsamkeiten und Unterschiede aufgezeigt. Anhand von bei tiefen Temperaturen gemessenen Photoemissionsspektren von Gadolinium werden die Auswirkungen der Austauschspaltung auf die Bänder untersucht und die paramagnetische Phase mit der ferromagnetischen verglichen. Für Yttrium und ferromagnetisches Terbium werden experimentelle und theoretische Daten vergleichend diskutiert und darauf eingegangen, wie genau moderne theoretische Modelle die verschiedenen Aspekte der Bandstrukturen der Seltenen Erden wiedergeben. Die in dieser Arbeit gezeigten Rechnungen wurden von G. Bihlmayer und S. Blügel (Forschungszentrum Jülich) durchgeführt.

Die weiteren Kapitel widmen sich den elektronischen Zuständen am Fermi-niveau, der generellen Gestalt und den Symmetrien der Fermiflächen der untersuchten Metalle sowie Veränderungen, die durch die magnetische Ordnung bei tiefen Temperaturen hervorgerufen werden. In Kapitel 5 werden grundlegende Eigenschaften der gemessenen Fermiflächen anhand von Schnitten mit der  $\Gamma$ MK- und der  $\Gamma$ ALM-Hochsymmetrieebene vorgestellt. Für Yttrium und ferromagnetisches Terbium erfolgt ein Vergleich mit theoretischen Ergebnissen. Anhand von Gadolinium, Terbium und Dysprosium werden die Umstrukturierungen der Fermiflächen im Zuge der langreichweitigen magnetischen Ordnung bei tiefen Temperaturen diskutiert. Mittels der paramagnetischen Fermiflächen wird der Fragestellung nachgegangen, welche Unterschiede bei den vier Metallen vorliegen — der Fokus liegt hierbei auf für die magnetische Kopplung relevanten Segmenten, für die ein Nesting erwartet werden kann.

In Kapitel 6 wird der Zusammenhang zwischen der Gestalt der Fermifläche und den magnetischen Ordnungsphänomenen weiter vertieft. Es wird dabei auf die im Rahmen der Standardtheorie der magnetischen Kopplung bei Lanthanidmetallen formulierte Nestinghypothese eingegangen, die das Vorhandensein paralleler Bereiche der Fermifläche mit dem Ausbilden einer helikal antiferromagnetischen Ordnung verknüpft. Anhand von Yttrium und Gadolinium wird untersucht, in-

---

wieweit es mittels Photoemission möglich ist, eine vollständige Brillouinzone umfassende Datensätze der Fermiflächen von Seltenen Erden zu messen, die mit der Positronenannihilation vergleichbar sind. Die zentrale Fragestellung bei den paramagnetischen Fermiflächen von Terbium und Dysprosium ist, ob sie wie erwartet ein Nesting zeigen, und damit wichtige Hinweise auf die Gültigkeit der Nestinghypothese erbracht werden können. Für Gadolinium, Terbium und Dysprosium werden bei tiefen Temperaturen gemessene Datensätze gezeigt und die paramagnetischen mit den ferromagnetischen Fermiflächen verglichen. Es wird deutlich, dass die Austauschspaltung der Bänder zu signifikanten Veränderungen der Gestalt der Fermiflächen führt, auch im Hinblick auf das Nesting.

