

2 Grundlagen

Das vorliegende Kapitel befasst sich mit grundlegenden Eigenschaften der untersuchten Metalle Yttrium, Gadolinium, Terbium und Dysprosium. Zunächst wird dabei in Kapitel 2.1 auf die hexagonal dicht gepackte (hcp) Kristallstruktur eingegangen, in der diese Metalle vorliegen; sie weisen bis auf wenige Prozent übereinstimmende Gitterkonstanten auf. Alle vier Metalle besitzen drei Valenzelektronen — ein d und zwei s Elektronen —, die in Kombination mit ihrer identischen Kristallstruktur zu sehr ähnlichen Valenzbändern in der paramagnetischen Phase führen. Bei Y mit der Ordnungszahl 39 sind hierbei die Hauptquantenzahlen der Valenzelektronen um eins kleiner als bei Gd, Tb und Dy mit den Ordnungszahlen 64, 65 und 66. Die drei Metalle Gd, Tb und Dy gehören zu der Gruppe der schweren Lanthanide; sie unterscheiden sich in der Besetzungszahl ihrer lokalisierten $4f$ -Schale. Ihre voneinander abweichenden magnetischen Eigenschaften sind zum Teil auf diese unterschiedlichen $4f$ -Besetzungen zurückzuführen. Kapitel 2.2 beschäftigt sich mit den elektronischen und magnetischen Eigenschaften dieser Metalle.

In Kapitel 2.3 wird anhand einfacher Beispiele die Form von Fermiflächen für ein-, zwei- und dreidimensionale Systeme diskutiert. Dies dient als Einführung für die wesentlich komplexeren Fermiflächen der untersuchten Metalle. Deren Gestalten werden in Kapitel 5 und 6 untersucht, sowie deren Umstrukturierungen bei magnetischen Phasenübergängen.

Die winkelauflösende Photoemission, als die dieser Arbeit zugrunde liegende experimentelle Methode zur Untersuchung von elektronischen Zuständen in Festkörpern, wird in Kapitel 2.4 vorgestellt. Anhand des vereinfachten Dreistufenmodells werden ihre wesentlichen Aspekte diskutiert (Kap. 2.4.1). Auf speziell für diese Arbeit relevante Eigenschaften der Photoemission wird in gesonderten Unterkapiteln eingegangen. Es handelt sich dabei um die resonante Photoemission (Kap. 2.4.2), die Impulsauflösung senkrecht zur Oberfläche (Kap. 2.4.3) sowie spezielle Symmetrieeigenschaften, die auf die hcp-Kristallstruktur zurückzuführen sind (Kap. 2.4.4).

2.1 Strukturelle Eigenschaften der untersuchten Metalle

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Metalle Y, Gd, Tb und Dy liegen in der hcp-Kristallstruktur vor, welche in Abbildung 2.1 dargestellt ist. Sie besteht aus einem hexagonalen Kristallgitter mit der zweiatomigen Basis

Abbildung 2.1: Hexagonal dicht gepackte (hcp) Kristallstruktur (aus Ref. [Demt 94]), die aus einem hexagonalen Gitter mit zweiatomiger Basis (rot markierte Atompositionen) besteht.

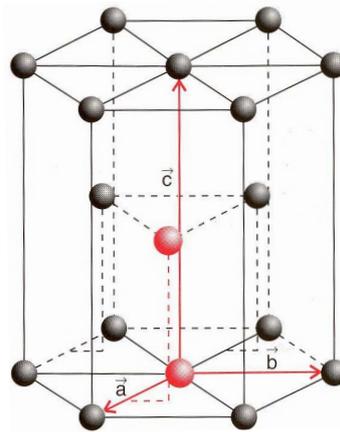


Tabelle 2.1: Gitterkonstanten von Y, Gd, Tb und Dy (aus Ref. [Ashc 76]).

	a (Å)	c (Å)	c/a
Y	3.65	5.73	1.57
Gd	3.64	5.78	1.59
Tb	3.60	5.69	1.58
Dy	3.59	5.65	1.57

$\{0,0,0\} + \{2/3, 1/3, 1/2\}$ (rot dargestellt). Zwischen zwei übereinanderliegenden hexagonalen Gitterebenen mit Abstand c — sie besitzen deckungsgleiche Atompositionen — befindet sich eine weitere Gitterebene bei $c/2$, deren Atompositionen gemäß dem Basisvektor um $(2/3, 1/3, 1/2)$ verschoben sind. Daraus ergibt sich eine ABAB-Stapelfolge. Im Gegensatz zum kubisch flächenzentrierten (fcc) Gitter, welches ebenfalls einer dichten Kugelpackung entspricht, lässt sich die räumliche Periodizität eines hcp-Kristalls nicht als Bravaisgitter mit einer einatomigen Basis darstellen. Für die Symmetrieeigenschaften des Kristalls müssen daher neben den hexagonalen Symmetrien auch die der Basis berücksichtigt werden, welches zu einigen Besonderheiten bei der hcp-Kristallstruktur führt. Diese ziehen für die Symmetrie der elektronischen Valenzbandzustände Konsequenzen nach sich, die auch für die Photoemission von Bedeutung sind und worauf ich in Kapitel 2.4.4 näher eingehen werde.

In Tabelle 2.1 sind für Y, Gd, Tb und Dy die Gitterkonstanten a und c aufgelistet. Es wird deutlich, dass sie bei den vier Metallen nahezu identisch sind, mit kleinen Abweichungen im Bereich von 1-2%. Gemäß der Lanthanidenkontraktion werden dabei die Gitterkonstanten von Gd über Tb zu Dy kleiner. Das ebenfalls angegebene Verhältnis c/a zeigt maximale Unterschiede von etwa 1%. Es hat Einfluss auf die Form der Fermiflächen dieser Metalle, die Gegenstand von Kapitel 5 und 6 sein werden.

Die Brillouinzone des hexagonalen Gitters ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Die Bezeichnungen der Hochsymmetriepunkte sowie kristallographischer Achsen sind angegeben; Hochsymmetrierichtungen des Kristalls sind mit gepunkteten Linien

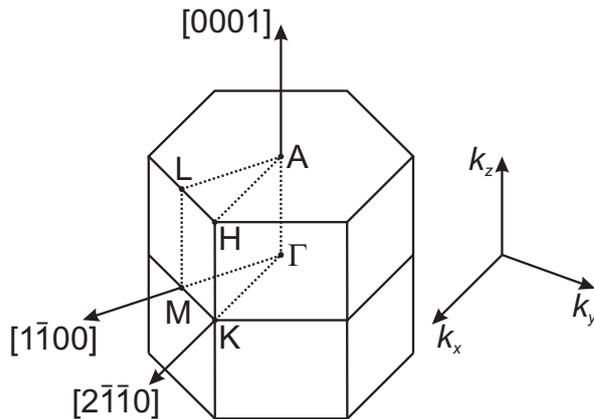


Abbildung 2.2: Hexagonale Brillouinzone mit Hochsymmetriepunkten und kristallographischen Richtungen (links) und Orientierung des in dieser Arbeit verwendeten Koordinatensystems des \mathbf{k} -Raums (rechts). Hochsymmetrierichtungen sind mit gepunkteten Linien markiert.

ingezeichnet. Rechts ist die Definition der Orientierung des Koordinatensystems des Impulsraums (\mathbf{k} -Raum) abgebildet, wie sie durchgängig in der vorliegenden Arbeit verwendet wird. Die ΓA -Linie ist parallel zur $[0001]$ -Kristallrichtung (k_z -Achse), welche bei der Photoemission an (0001) -orientierten Einkristallen in Richtung der senkrechten Emission (Normalemission) liegt. Die k_x -Achse ist parallel zu ΓK und die k_y -Achse parallel zu ΓM .

Die sehr ähnlichen Kristallstrukturen stellen eine Voraussetzung für die weitreichenden Gemeinsamkeiten der Seltenen Erden dar. Eine weitere Ursache für Gemeinsamkeiten und auch für Unterschiede liegt in den Elektronenkonfigurationen, mit denen sich das folgende Kapitel beschäftigt.

2.2 Elektronische und magnetische Eigenschaften

Metallisches Gd, Tb und Dy weisen eine $(5d6s)^3$ -Valenzelektronenkonfiguration auf; Y besitzt ebenfalls drei Valenzelektronen $(4d5s)^3$. Sehr ähnliche chemische Eigenschaften sind die Folge. Ebenso finden sich bei den elektronischen Bandstrukturen in der paramagnetischen Phase weitgehende Übereinstimmungen, sie werden in Kapitel 4 diskutiert.

Die Lanthanidmetalle weisen eine Rumpfelektronenkonfiguration von $[\text{Xe}]4f^n$ auf, wobei die unvollständig besetzte $4f$ -Schale Ursache für den Magnetismus ist. Die $4f$ -Elektronen sind so stark lokalisiert¹, dass sie auch im Metall nahezu atomaren Charakter besitzen². Bei Gd ist die $4f$ -Schale mit $n = 7$ Elektronen halb gefüllt. Daraus ergibt sich ein Bahndrehimpuls von $L = 0$ und ein Spin von $S = 7/2$. Tabelle 2.2 listet die magnetischen Eigenschaften von Gd, Tb und Dy auf. Die Austauschspaltung der Valenzzustände bei $T = 0$ K skaliert in guter Näherung mit dem Spin³. Terbium besitzt acht $4f$ -Elektronen, deren Bahndrehimpuls $L = 3$

¹Eine Ausnahme stellt hier das leichte Lanthanidmetall Ce dar. Die $4f$ -Zustände liegen energetisch dicht am Fermi-niveau, sie sind weniger stark lokalisiert hybridisieren und zum Teil mit den Valenzelektronen.

²siehe Ref. [Free 72, Liu 78, Legv 80, Jens 91]

³siehe Ref. [Schu 00, Schu 01, Wesc 01, Wegn 06]

Tabelle 2.2: Magnetische Eigenschaften von Gd, Tb und Dy (aus Ref. [Jens 91]).

	$4f^n$	L	S	J	g	$\mu (\mu_B)$	$\mu_{obs} (\mu_B)$	G	T_N (K)	T_C (K)
Gd	$4f^7$	0	7/2	7/2	2	7.0	7.63	15.8		293
Tb	$4f^8$	3	3	6	3/2	9.0	9.34	10.5	230	220
Dy	$4f^9$	5	5/2	15/2	4/3	10.0	10.33	7.1	179	89

und Spin $S = 3$ gemäß der dritten Hund'schen Regel für mehr als halb gefüllte Schalen

$$J = L + S \quad (2.1)$$

zu einem Gesamtdrehimpuls von $J = 6$ koppeln. Das magnetische Sättigungsmoment μ pro Atom beträgt $\mu = gJ\mu_B$, wobei $\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24}$ Joule/Tesla das Bohr'sche Magneton und g den Landé-Faktor mit

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.2)$$

bezeichnen. Die theoretischen Werte für μ in Tabelle 2.2 sind niedriger als die an realen Metallen gemessenen, da bei der Berechnung aus J die Polarisation der Valenzelektronen keine Berücksichtigung findet [Legv 80, Dobr 07a].

Für die Beschreibung der lokalisierten magnetischen Momente ist der Gesamtdrehimpuls J eine gute Quantenzahl. Zur Kopplungsstärke tragen die Komponenten von J bei, die parallel zur Orientierung des Drehimpulses ausgerichtet sind. Diese Projektion errechnet sich zu $G = (g-1)^2 J(J+1)$, wobei G als de-Gennes-Faktor bezeichnet wird. Die Kopplungsstärke ist somit proportional zu G . In erster Näherung skalieren mit G die höchsten magnetischen Ordnungstemperaturen, d.h. T_C für Gd sowie T_N für Tb und Dy. Innerhalb der Lanthanidmetalle ist $G = 15.8$ für Gd am größten, woraus die hohe Ordnungstemperatur von $T_C = 293$ K resultiert. Gadolinium zählt somit zu den vier bei Temperaturen oberhalb von 0°C ferromagnetischen Elementen, neben Fe, Co und Ni.

Für Gd sind in Abbildung 2.3 die radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $\rho(r)$ der $4f$ -Rumpfstände sowie der s - und d -artigen Valenzzustände innerhalb der Wigner-Seitz-Kugel gezeigt. Bei großen Radien fällt die $4f$ -Verteilung stark ab und ist an der Kugeloberfläche verschwindend gering. Die $4f$ -Elektronen benachbarter Atome weisen daher einen vernachlässigbaren Überlapp auf und zeigen keine signifikante direkte Heisenberg-Austauschwechselwirkung. Allerdings ist der $4f$ - $5d$ - wie auch der $4f$ - $6s$ -Überlapp (gestrichelter Bereich) groß genug für eine Austauschwechselwirkung mit den itineranten Valenzelektronen, welche diese polarisiert. Die s - und d -Zustände vermitteln auf diese Weise eine magnetische Wechselwirkung zwischen den lokalisierten Momenten. Die Theorie für diesen Typus einer indirekten Kopplung wurde von Ruderman und Kittel [Rude 54] sowie von Kasuya [Kasu 56] und Yosida [Yosi 57] herausgearbeitet; sie wird daher üblicherweise

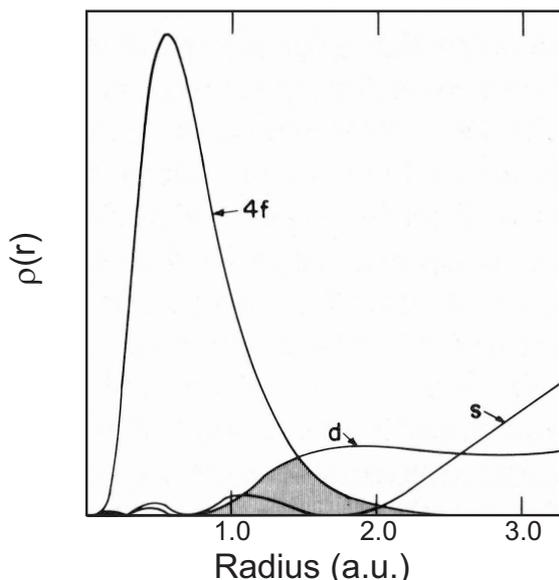


Abbildung 2.3: Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $\rho(r)$ der s -, d - und f -artigen Zustände für Gd innerhalb der Wigner-Seitz-Kugel. Der gestrichelte Bereich markiert den für die magnetische Kopplung relevanten Überlapp zwischen den d - und f -Wellenfunktionen (nach Ref. [Harm 74, Legv 80]).

als Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida-Wechselwirkung (RKKY) bezeichnet.

Für ein dreidimensionales freies Elektronengas, mit dem Radius der Fermikugel k_F , erhält man für die Kopplungsstärke \mathcal{J}_{RKKY} zweier lokalisierter magnetischer Momente mit Abstand d den folgenden asymptotischen Zusammenhang (d.h. für $d > 1/2k_F$):

$$\mathcal{J}_{RKKY}(d) \propto \frac{\cos(2k_F d)}{d^3}. \quad (2.3)$$

Sie weist ein mit dem Abstand oszillierendes Verhalten mit der Periode π/k_F auf, d.h. die Kopplung ist ferro- oder antiferromagnetisch, in Abhängigkeit von d . Ein derartiger Kopplungsmechanismus ist für den Magnetismus bei den Lanthanidmetallen verantwortlich. In Kapitel 6.1 wird näher darauf eingegangen, wie die RKKY-Theorie auf die Lanthanidmetalle angewendet werden kann und welche Rolle dabei die Form der Fermifläche spielt.

Metallisches Gd ist unterhalb von $T_C = 293$ K ferromagnetisch und zeigt eine geringe magnetokristalline Anisotropie. Das Studium seiner Eigenschaften als prototypischer Heisenberg-Ferromagnet ist Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Studien⁴. Die magnetischen Eigenschaften von Gd, Tb und Dy sind in dem vereinfachten Phasendiagramm in Abbildung 2.4(a) zusammengefasst. Terbium ist bei Temperaturen von $T_N = 230$ K bis $T_C = 220$ K helikal antiferromagnetisch. Hierbei sind die magnetischen Momente innerhalb einer basalen Ebene (hexagonale Gitterebene) parallel ausgerichtet, mit einem konstanten Drehwinkel zwischen den Orientierungen benachbarter Ebenen von ϕ_H (Abb. 2.4(b)). Wie auch bei Dy ist die antiferromagnetische Überstruktur inkommensurabel,

⁴siehe beispielsweise Ref. [Keet 68, Even 68, Even 69, Himp 83b, Kim 92, Ahuj 94, Nolt 94, Wesc 96, Wald 98, Bode 98, Getz 98, Sand 98, Fret 99, Coey 99, Kaul 00, Nord 00, Schu 00, Schu 01, Wesc 01, Mait 01, Mait 02, Kurz 02, Sant 04, Crow 04, Hugh 07]

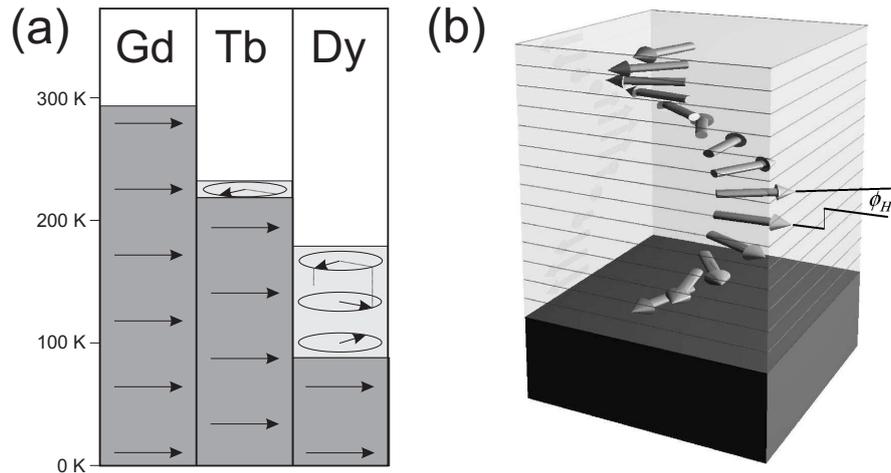


Abbildung 2.4: (a) Vereinfachtes magnetische Phasendiagramm für Gd, Tb und Dy. (b) Schematische Darstellung der Orientierung der Magnetisierungen der einzelnen Gitterebenen in der helikal antiferromagnetischen Phase (aus Ref. [Ott 07]). Zwischen zwei benachbarten Gitterebenen dreht sich die Magnetisierungsrichtung um den Winkel ϕ_H .

d.h. die Periode der Helix entspricht nicht einem ganzzahligen Vielfachen des Gitterebenenabstands. Unterhalb von T_C ist Tb ferromagnetisch und zeigt eine starke magnetokristalline Anisotropie, die auf die Ankopplung der nicht sphärischen Ladungsverteilung der $4f$ -Elektronen an das Kristallfeld zurückzuführen ist. Die magnetisch leichte Achse liegt hierbei in Richtung eines übernächsten Atoms. Dysprosium bildet ebenfalls eine antiferromagnetische Helix im Temperaturbereich zwischen $T_N = 180$ K und $T_C = 90$ K aus. Unterhalb von T_C sind die Spins parallel zur Basalebene ausgerichtet, wobei die leichte Achse in Richtung eines nächstgelegenen Atoms zeigt.

Das Auftreten einer antiferromagnetischen Helix bei Tb und Dy wird mit besonderen Merkmalen ihrer paramagnetischen Fermiflächen in Verbindung gebracht, womit sich Kapitel 6.1 beschäftigen wird. Als Einführung wird im Folgenden auf die Fermiflächen freier Elektronen eingegangen.

2.3 Fermiflächen

Das einfachste Beispiel für eine Fermifläche ist die eines eindimensionalen freien Elektronenbands mit der Energiedispersion $E(\mathbf{k}) = \hbar^2 k_z^2 / 2m_e$ in einem einfach kubischen Gitter (Abb. 2.5(a)); $\mathbf{k} = (k_z)$ bezeichnet den hier eindimensionalen Wellenvektor. Die Schnittpunkte des Bandes mit dem Ferminiveau ($E = E_F$) formen die Fermifläche, die in diesem Beispiel aus zwei Punkten besteht.

In einem zweidimensionalen System zeigt ein freies Elektronenband die Dispersion $E(\mathbf{k}) = \hbar^2(k_x^2 + k_y^2) / 2m_e$ (mit $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$) und schneidet die Fermienergie entlang des in Abbildung 2.5(b) dargestellten Kreisrings. Alle Fermivektoren

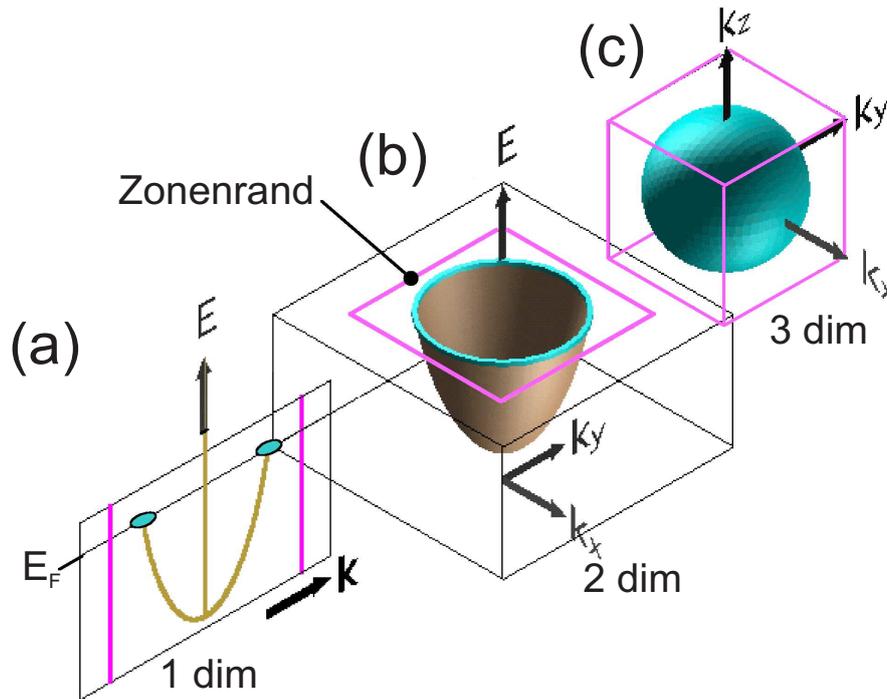


Abbildung 2.5: Fermiflächen für ein freies Elektronengas im ein-, zwei- und dreidimensionalen einfach kubischen Gitter (nach Ref. [Rote 01]).

\mathbf{k}_F , die definiert sind als die Wellenvektoren von elektronischen Zuständen bei $E = E_F$, haben dieselbe Länge $k_F = |\mathbf{k}_F|$, die dem Radius des abgebildeten Kreises entspricht. Ebenfalls eingezeichnet ist der Brillouinzone (rosa Linien), wobei in unserem Beispiel die Ausdehnung der Brillouinzone ($2\pi/a$, mit a Abstand benachbarter Atome) so gewählt ist, dass der Schnittpunkt des Bands mit dem Fermienergielevel innerhalb der ersten Brillouinzone liegt. Für ein zweidimensionales einfach kubisches Gitter entspricht diese einem Quadrat mit Kantenlänge $2\pi/a$, bei einem eindimensionalen Gitter einer Linie der Länge $2\pi/a$.

In einem dreidimensionalen einfach kubischen System ist die erste Brillouinzone ein Würfel der Kantenlänge $2\pi/a$ (Abb. 2.5(c)). Für die Beschreibung der elektronischen Eigenschaften eines dreidimensionalen Festkörpers wird das vierdimensionale Koordinatensystem (k_x, k_y, k_z, E) benötigt. Es sind in (c) daher lediglich die drei Impulskordinaten (k_x, k_y, k_z) dargestellt und die Positionen des Elektronenbands für die konstante Energie $E = E_F$ eingezeichnet. Das freie Elektronenband mit der Dispersion $E(\mathbf{k}) = \hbar^2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)/2m_e$ (Wellenvektor $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$) schneidet das Fermienergielevel in allen \mathbf{k} -Richtungen im selben Abstand zum Koordinatenursprung (Γ -Punkt). Es formt somit eine kugelförmige Fermifläche mit dem Radius k_F .

Für die einfachen Metalle (Li, Na, etc.) und die Edelmetalle (Cu, Ag, Au) sind die Fermiflächen ähnlich wie bei freien Elektronen. In bestimmten Bereichen der Brillouinzone zeigen sie allerdings Abweichungen von der Kugelform,

z.B. für Cu bauchförmige Auswölbungen in Richtung des Zonenrands in der fcc [111]-Richtung [Kitt 99]. Bei den Seltenerd-Metallen ist die Form der Fermiflächen sehr komplex. In der paramagnetischen Phase sind vier Bänder (teilweise) besetzt; zwei Bänder kreuzen die Fermienergie. Die Dispersionen weichen signifikant von der Parabelform ab. Dies ist in weiten Teilen auf den d -artigen Symmetriecharakter der Bänder zurückzuführen. Dadurch weicht die Gestalt der Fermiflächen stark von der Kugelform ab, und jedes Band zeigt in verschiedenen Richtungen des \mathbf{k} -Raums unterschiedliche Fermivektoren. Bei tiefen Temperaturen, in den magnetisch geordneten Phasen, sind die vier Bänder austauschungsgepalten, welches zu einer drastischen Umstrukturierung der Fermiflächen führt und ihre Form noch komplexer werden lässt (s. Titelbild). Die experimentelle Untersuchung dieser Fermiflächen ist wesentlicher Bestandteil der Arbeit. Kapitel 5 und 6 beschäftigt sich mit den Fermiflächen von metallischem Y, Gd, Tb und Dy, wie auch mit deren Veränderungen bei den magnetischen Phasenübergängen. Als experimentelle Methode wird die winkelauflösende Photoelektronenspektroskopie angewendet, deren Grundlagen im folgenden Abschnitt dargelegt werden.

2.4 Winkelauflösende Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem Photoeffekt, der im Jahre 1887 erstmals von Hertz experimentell beobachtet wurde [Hert 87]. Theoretische Überlegungen von Einstein aus dem Jahre 1905 [Eins 05] erklärten den Photoeffekt mithilfe der quantenmechanischen Eigenschaften des Lichts, wofür ihm im Jahre 1921 der Nobelpreis für Physik verliehen wurde. Ein Lichtquant (Photon) wird absorbiert und gibt dabei seine gesamte Energie $h\nu$ an das Photoelektron ab, welches die Probe verlässt. Die Energie $h\nu$ (h Planck'sches Wirkungsquantum) hängt nur von der Frequenz ν , nicht aber von der Intensität des Lichts ab. Die experimentellen Beobachtungen werden nach Einstein beschrieben durch die zentrale Formel

$$E_{max} = h\nu - \phi, \quad (2.4)$$

wobei E_{max} die maximale kinetische Energie der Photoelektronen und ϕ die Austrittsarbeit der Probe bezeichnen (s. Abb. 2.7). Bei Metallen liegt ϕ typischerweise im Bereich von 3–5 eV.

In den 70er- und 80er-Jahren des vorigen Jahrhunderts etablierte sich die Photoelektronenspektroskopie als eine wichtige Methode zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Atomen, Molekülen und Festkörpern und wurde aufgrund der damals beginnenden kommerziellen Verfügbarkeit der Vakuumtechnik zügig weiterentwickelt⁵. Diese Tendenz setzt sich bis in die heutige Zeit fort, wobei insbesondere in den letzten zwei Jahrzehnten die Leistungsfähigkeit kommerziell

⁵Im Jahre 1981 erhielt K. Siegbahn den Nobelpreis für Physik für seine Beiträge zur Verbesserung dieser Messmethode.

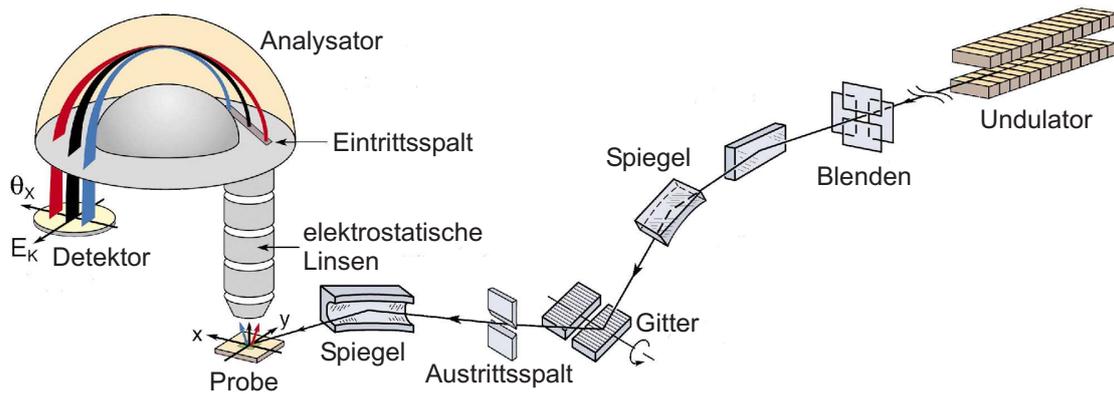


Abbildung 2.6: Typischer Aufbau eines winkelauflösenden Photoemissionsexperiments mit Synchrotronstrahlung (nach Ref. [Dama 03]).

erhältlicher Elektronenenergieanalysatoren stetig zugenommen hat. Einen Durchbruch, der den experimentellen Aufwand bei der Untersuchung von elektronischen Strukturen erheblich verringerte, stellte die Entwicklung von abbildenden Elektronenanalysatoren dar. Sie können simultan einen Emissionswinkel und die Bindungsenergie abbilden. Darüber hinaus leistete auch die Inbetriebnahme und Verbesserung von Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation einen wichtigen Beitrag zur heutigen Bedeutung der Photoemission für zahlreiche aktuelle Forschungsgebiete, nicht nur in der Physik.

Abbildung 2.6 zeigt schematisch einen typischen Aufbau eines winkelauflösenden Photoemissionsexperiments mit Synchrotronstrahlung. Die im Undulator erzeugte Röntgenstrahlung wird mittels eines Gitters monochromatisiert und von Spiegeln auf die Probe fokussiert. Ein hemisphärischer Analysator bildet die herausgeschlagenen Photoelektronen in Abhängigkeit ihres Emissionswinkels und ihrer kinetischen Energie ab.

2.4.1 Dreistufenmodell

Die Photoelektronenspektroskopie wird in zahlreichen Standardwerken⁶ ausführlich diskutiert. Daher beschränkt sich dieses Unterkapitel auf eine knappe Darstellung der wichtigsten grundlegenden Zusammenhänge. Es wird hierbei auf das vereinfachte Dreistufenmodell eingegangen, welches wesentliche Aspekte der Photoemission erfolgreich beschreibt, obwohl es sich um rein phänomenologische Betrachtungen handelt. Themenbereiche, die für das Verständnis der in dieser Arbeit gezeigten Daten relevant sind, werden ausführlicher in den weiteren Unterkapiteln behandelt.

Beim Photoemissionsexperiment fällt monochromatische Strahlung der Ener-

⁶Als Beispiele seien die folgenden Artikel [Fan 45, Feib 74, Plum 82, Gold 82a, Himp 83a, Smit 83, Dama 03] und Bücher [Keva 92, Hufn 95] angeführt, worin sich eine Vielzahl weiterer Literaturangaben findet.

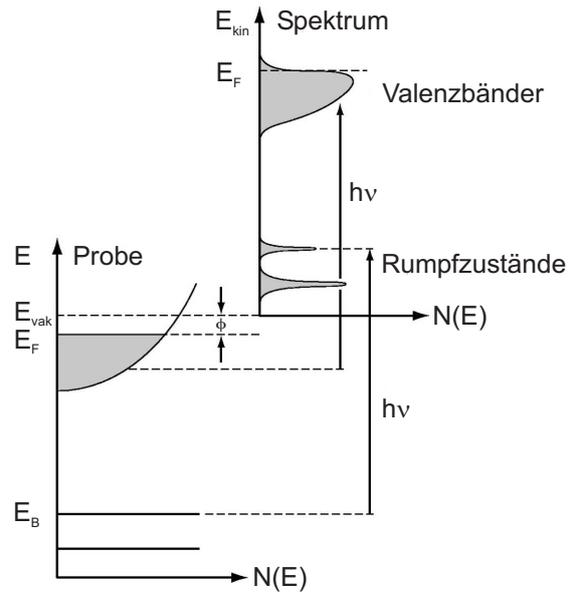


Abbildung 2.7: Energieschema beim Photoemissionsprozess (nach Ref. [Hufn 95, Dama 03]).

gie $h\nu$ auf die Probe und schlägt Photoelektronen heraus, die in alle Richtungen emittiert werden. Mittels eines Elektronenenergieanalysators misst man deren kinetische Energie (ggf. auch in Abhängigkeit des Emissionswinkels). In einem einfachen Bild entspricht hierbei die Energieverteilung der Photoelektronen der Energieverteilung der Elektronen in der Probe im Grundzustand, angehoben um den Betrag von $h\nu$. Abbildung 2.7 zeigt schematisch den Zusammenhang zwischen den Energieniveaus der Probe und dem gemessenen Spektrum. Es gilt hierbei die Energieerhaltung in der Form

$$h\nu = E_f - E_i = E_{kin} + \phi + |E_B|, \quad (2.5)$$

wobei E_B die Bindungsenergie der elektronischen Zustände (Energieabstand zum Fermienergie E_F) und E_i und E_f die Energien des Anfangszustands bzw. des Endzustands sind (s. unten). Die Austrittsarbeit der Probe ϕ gibt den energetischen Abstand des Fermienergie E_F zum Vakuumniveau E_{vak} wieder; E_{kin} bezeichnet die kinetische Energie der Photoelektronen im Vakuum.

Das Dreistufenmodell (s. beispielsweise Ref. [Hufn 95], S. 244ff) unterteilt den Photoemissionsprozess in die folgenden drei unabhängigen, nacheinander ablaufenden Prozesse:

- (i) optische Anregung des Elektrons im Festkörper,
- (ii) Propagation des Elektrons zur Oberfläche und
- (iii) Entkommen des Photoelektrons ins Vakuum.

Die einzelnen Schritte werden nun näher erläutert.

Bei Schritt (i), der optischen Anregung innerhalb des Kristalls, wird ein Elektron aus dem Anfangszustand $|\psi_i\rangle$ mit der Energie E_i relativ zu E_F in den Endzustand

$|\psi_f\rangle$ der Energie E_f angehoben und absorbiert dabei die gesamte Energie $h\nu$ des Photons. Im weichen Röntgenbereich ist der Impuls des Photons vernachlässigbar gegenüber den Impulsen \mathbf{k}_i und \mathbf{k}_f des Anfangs- bzw. Endzustands. Es gilt die Impulserhaltung unter Beteiligung eines reziproken Gittervektors \mathbf{G} :

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{G}. \quad (2.6)$$

Im reduzierten Zonenschema entsprechen solche optischen Anregungen vertikalen Übergängen.

Die Übergangswahrscheinlichkeit w_{fi} für eine optische Anregung lässt sich mittels Fermis Goldener Regel beschreiben:

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | H_{int} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu). \quad (2.7)$$

In der Literatur wird oftmals auch von Übergangsmatrixelementen $|M_{fi}|^2$ gesprochen. Sie sind proportional zu

$$|M_{fi}|^2 \propto |\langle \psi_f | H_{int} | \psi_i \rangle|^2. \quad (2.8)$$

Die Wechselwirkung der elektronischen Zustände mit dem Photon wird als Störung behandelt, mit dem Hamilton-Operator

$$H_{int} = \frac{e}{m_e c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}. \quad (2.9)$$

Hierbei ist \mathbf{p} der Impulsoperator des Elektrons und \mathbf{A} das elektromagnetische Vektorpotential.

Die gemessene Photoemissionsintensität I als Funktion von E_{kin} und \mathbf{k} ergibt sich zu

$$I(\mathbf{k}, E_{kin}) = \sum_{f,i} w_{fi}, \quad (2.10)$$

wobei die Summation über alle Anfangszustände und Endzustände mit dem Impuls \mathbf{k} ausgeführt wird. Somit verhält sich I proportional zu den Beiträgen der Übergangsmatrixelemente.

Der Begriff Matrixelementeffekte fasst die Variation der gemessenen Intensität aufgrund von energieabhängigen Wechselwirkungsquerschnitten und von Symmetrierauswahlregeln zusammen. Der Wechselwirkungsquerschnitt hängt vom Überlapp der Wellenfunktionen ψ_i und ψ_f ab und kann beispielsweise dann ein Minimum zeigen, wenn die Radialwellenfunktionen einen Knoten aufweist (Cooper-Minimum). Es handelt sich hierbei um Eigenschaften der untersuchten Probe, die auf atomare Merkmale der Kristallatome zurückzuführen sind. Im Gegensatz dazu beruhen Symmetrierauswahlregeln auf Eigenschaften des Kristalls, in Kombination mit der vorliegenden Messgeometrie. Der Endzustand $|\psi_f\rangle$ ist eine ebene Welle,

die auf die Probenoberfläche zuläuft. Ansonsten könnte das Photoelektron die Probe nicht verlassen und schließlich detektiert werden. Für in (0001) orientierte hcp-Einkristalle, die eine C_{6v} -Symmetrie aufweisen, sind dies Endzustände mit Δ_1 - oder Δ_2 -Symmetrie (s. Ref. [Himp 80, Pesc 85, Dobr 07a]), auf die ich in Kapitel 2.4.4 genauer eingehen werde. Über die Dipolauswahlregeln — sie berücksichtigen auch die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts — legt die Symmetrie des Endzustands fest, welche Anfangszustände bei der gegebenen Photonenenergie und Messgeometrie beobachtet werden können. Mit den für die vorliegende Arbeit relevanten symmetriebedingten Effekten bei der Photoemission an in (0001) orientierten hcp-Einkristallen soll sich weiter unten beschäftigen (Kap. 2.4.4). Resonante Photoemission beeinflusst ebenfalls die Intensitäten der Valenzbandzustände [Lent 78], worauf im folgenden Unterkapitel eingegangen wird.

Schritt (ii), die Propagation des Elektrons zur Oberfläche, wird mittels einer energieabhängigen mittleren freien Weglänge $\lambda(E)$ für den Endzustand beschrieben. Diese ist proportional zur Wahrscheinlichkeit, dass das angeregte Elektron die Oberfläche erreicht, ohne gestreut zu werden, d.h. ohne seinen Impuls oder seine Energie zu verändern.

Für Elektronen der kinetischen Energien im Bereich von 100–200 eV beträgt $\lambda \simeq 10 \text{ \AA}$, welches sich aus der universellen mittleren freien Weglänge von Elektronen in Festkörpern ablesen lässt (*universal curve*, Ref. [Seah 79]). In diesem Photonenenergiebereich ist die Photoemission stark oberflächenempfindlich, mit einer Informationstiefe von ca. 3–4 Monolagen. Es liegt daher auf der Hand, dass bei der Probenpräparation (s. Kap. 3.2) ein hoher Aufwand betrieben werden muss, um auf atomarer Skala glatte, reine Oberflächen zu erhalten. Darüber hinaus hat die mittlere freie Weglänge einen Einfluss auf die Impulsauflösung der Photoemission für \mathbf{k} senkrecht zur Oberfläche, worauf in Kapitel 2.4.3 eingegangen wird.

Schritt (iii) beschreibt den Übergang des angeregten Elektrons $|\psi_f\rangle$ ins Vakuum, bevor es als freies Elektron (ebene Welle) zum Detektor propagiert. An der Grenzfläche Kristall/Vakuum wird es am Oberflächenpotential gebrochen (s. Abb. 2.8). Dabei bleibt die parallele Komponente des Impulses erhalten, ggf. wird ein reziproker Oberflächengittervektor G_{\parallel} ausgetauscht:

$$k_{\parallel}^V = k_{\parallel}^K \pm G_{\parallel}, \quad (2.11)$$

\mathbf{k}^K bezeichnet den Impuls innerhalb des Kristalls und \mathbf{k}^V den im Vakuum. Sind reziproke Gittervektoren involviert, so spricht man von Umklappprozessen. Bei der Photoemission aus reinen Metalloberflächen dominieren allerdings die Übergänge mit $G_{\parallel} = 0$, sodass in guter Näherung $k_{\parallel}^V = k_{\parallel}^K$ gilt [Gold 82a]. Der parallele Impuls innerhalb des Kristalls lässt sich somit aus den Messgrößen — dem Emissionswinkel θ und der kinetische Energie des Photoelektrons — berechnen:

$$k_{\parallel}^K = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{kin}} \sin \theta. \quad (2.12)$$

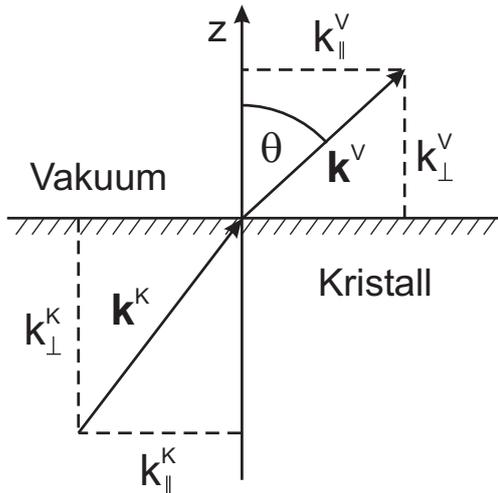


Abbildung 2.8: Impulserhaltung beim Übergang des Photoelektrons vom Kristall ins Vakuum. Die parallele Komponente bleibt erhalten (modulo eines reziproken Gittervektors), die senkrechte Komponente verändert sich aufgrund des Oberflächenpotentials.

Die Impulskomponente senkrecht zur Oberfläche ist aufgrund des Potentialsprungs ϕ an der Kristall/Vakuum-Grenzfläche nicht erhalten. Daher lässt sich k_{\perp}^K nicht direkt aus \mathbf{k}^V bestimmen⁷. Es müssen hierzu Annahmen über die Endzustände im Kristall gemacht werden, wobei es in einigen Materialien nicht gelingt, eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen zu erzielen. Die Bestimmung von k_{\perp}^K ist besonders für kleine Photonenenergien problematisch, bei denen das Oberflächenpotential nicht gegenüber der Photonenenergie vernachlässigt werden kann. Für die in dieser Arbeit gezeigten Experimente bei Photonenenergien um 100–200 eV ist das Oberflächenpotential jedoch weniger bedeutsam. Auf die hier verwendete Bestimmung der senkrechten Impulskomponente beim Ausmessen der elektronischen Zustände und Fermiflächen wird noch genauer in Kapitel 3.3 eingegangen.

2.4.2 Resonante Photoemission

Bei der resonanten Photoemission gibt es zusätzlich zum direkten Emissionskanal einen resonanten; beide weisen denselben Anfangs- und Endzustand auf. Eine Resonanz liegt vor, wenn $h\nu$ der Energie entspricht, die notwendig ist, um ein Rumpfelektron in einen unbesetzten Zustand nahe der Fermienergie anzuheben. Dieser angeregte Zwischenzustand zerfällt, indem z.B. ein Valenzelektron in das Rumpfloch fällt und seine Energie an ein Augerelektron überträgt, welches den Festkörper verlässt. Die kohärente Überlagerung beider Kanäle führt in Abhängigkeit von der Photonenenergie zu einer Verringerung der Photoemissionsintensität bei destruktiver Interferenz und zu einer Verstärkung bei konstruktiver Interfe-

⁷Die vollständige experimentelle Bestimmung von \mathbf{k}^K mittels Photoemission ist möglich, wenn Messungen an verschiedenen, nicht äquivalenten Oberflächen eines Einkristalls durchgeführt werden (Triangulation, s. z.B. Ref. [Hufn 95], S. 305ff). Für die Seltenen Erden bietet sich diese Vorgehensweise jedoch nicht an, da sich bei diesen nur (0001)-Oberflächen mit hinreichend guter einkristalliner Qualität präparieren lassen.

renz. Hierbei sind nicht alle Valenzzustände gleichermaßen betroffen. Die Intensitätsvariationen hängen von ihrem jeweiligen Überlapp mit dem Rumpfloch ab. In Materialien mit mehreren Komponenten lassen sich dadurch elementspezifische Informationen über die elektronische Struktur erlangen. Resonante Photoemission wird in Referenz [Hufn 95] ausführlich an den Beispielen von Ni und NiO diskutiert (s. S. 90ff. bzw. 186ff.).

Bei den schweren Lanthanidmetallen liegt die $4d \rightarrow 4f$ Riesenresonanz im in der vorliegenden Arbeit untersuchten Photonenergiebereich [Lent 78]. Es überlagern sich der direkte Photoemissionskanal mit den Zerfallskanälen des aus dem $4d^{10}4f^n$ -Grundzustand resonant angeregten $4d^94f^{n+1}$ -Zwischenzustands. Resonante $4f$ -Photoemissionsstudien an Gd und Tb finden sich in den Referenzen [Star 97, Star 99]; ein Überblick wird in Referenz [Star 00] gegeben. Die beobachtete Photoemissionsintensität variiert bei $h\nu$ zwischen 120–180 eV um mehrere Größenordnungen. Beim Bestimmen der Dispersionen von Bändern und Fermikonturen senkrecht zur Oberfläche führt dies aufgrund der dafür erforderlichen Variation der Photonenenergie zu experimentellen Schwierigkeiten. Es müssen Normierungsverfahren entwickelt werden, die die auftretenden Intensitätsvariationen kompensieren. Dies ist jedoch wegen der unterschiedlich starken Effekte für die verschiedenen Valenzzustände und der resonanzbedingten starken Intensitätsschwankungen des Untergrunds nur teilweise möglich. Die zu diesem Zweck von mir entwickelten und implementierten Normierungs- und Autokorrelationsprozeduren werden in Kapitel 5.2.3 und Anhang A vorgestellt. Mit ihrer Hilfe wird es möglich, die Dispersionen von Fermikonturen von Gd, Tb und Dy (und auch Y) für \mathbf{k} senkrecht zur Oberfläche zu analysieren.

2.4.3 Intrinsische Auflösung

Neben den Resonanzen erschwert eine intrinsische Eigenschaft der Photoemission Messungen von Dispersionen der elektronischen Zustände senkrecht zur Probenoberfläche, und zwar die geringe Impulsauflösung Δk_{\perp} . Sie hängt mit der kurzen mittleren freien Weglänge $\lambda(E)$ der Endzustände bzw. mit ihrer kurzen Lebensdauer zusammen [Smit 92], die übersetzt in den Impulsraum eine Verbreiterung von $\Delta k_{f\perp} = 1/\lambda(E)$ (FWHM) nach sich zieht [Knap 79]. Wie bereits erwähnt beträgt $\lambda(E)$ für Elektronen der kinetischen Energien von ca. 100–200 eV etwa 10 Å, woraus sich für den Endzustand ein $\Delta k_{f\perp} \simeq 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ abschätzen lässt.

Darüber hinaus haben auch die im Photoemissionsprozess entstehenden Photolöcher einen Einfluss auf die Impulsauflösung. In der Arbeit von Smith [Smit 93] wird dargelegt wie sowohl die Lebensdauerbreite des Photolochs Γ_i als auch die des Endzustands Γ_f zur gemessenen Gesamtlebensdauerbreite Γ_m beitragen. Hierzu müssen die Gruppengeschwindigkeiten $v_{f\perp}$ (mit $\hbar v_{f\perp} = \partial E_f / \partial k_{f\perp}$) und $v_{i\perp}$ des jeweiligen Systems berücksichtigt werden. Bei den Messungen der Bandstruktur senkrecht zur Oberfläche wird die Energie E_i des Anfangszustands konstant gehalten und das Spektrum gemessen, indem die kinetische Energie des Photoelektrons und die Photonenenergie synchron verändert werden (*Constant-Initial-State*

Spectroscopy, CIS). Es ergibt sich $\Gamma_m = |v_{f\perp}/v_{i\perp}|\Gamma_i + \Gamma_f$ in senkrechter Emission [Smit 93]. Für die Dispersionen in senkrechter Richtung kann also für den interessierenden Photonenenergiebereich insgesamt ein $\Delta k_\perp = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ (FWHM) als untere Grenze für die Impulsverbreiterung angesehen werden [Dobr 07a].

2.4.4 Besonderheiten der hcp-Kristallstruktur

Bei der Photoemission an in (0001) orientierten hcp-Einkristallen treten Symmetrieeffekte auf, die für das Verständnis der in dieser Arbeit gezeigten Daten relevant sind. Es handelt sich hierbei um die scheinbare Verdopplung der Ausdehnung der Brillouinzone senkrecht zur Oberfläche (Γ A-Richtung), in Relation zu theoretischen Überlegungen. Sie ist auf die zweiatomige Basis der hcp-Kristallstruktur zurückzuführen, die die Symmetrie des Endzustands $|\psi_f\rangle$ entscheidend beeinflusst, wie nun gezeigt wird. Dabei folge ich teilweise den Überlegungen von Pescia *et al.* [Pesc 85].

Anhand des Dreistufenmodells (s. Kap. 2.4.1) wird deutlich, dass der optisch angeregte Endzustand $|\psi_f\rangle$ eine ebene Welle sein muss, die in Richtung der Oberfläche propagiert (z -Richtung). Nur eine solche Elektronenwelle mit dem Wellenvektor $\mathbf{k} = (0, 0, k_z)$ kann ins Vakuum übergehen und dort detektiert werden. Der Endzustand $|\psi_f\rangle$ ist somit proportional zu

$$|\psi_f\rangle \propto \exp[i(0, 0, k_z) \cdot \mathbf{r}]. \quad (2.13)$$

Dies gilt auch für Emissionswinkel θ , die von der senkrechten Emission abweichen: Da der Impuls des angeregten Elektrons parallel zur Oberfläche beim Übergang vom Kristall ins Vakuum erhalten ist, muss $|\psi_f\rangle$ auch für $\theta \neq 0^\circ$ eine senkrechte Komponente enthalten, die einer ebenen Welle in Richtung der Oberfläche entspricht. Aus Gründen der Einfachheit wird im Folgenden die senkrechte Emission betrachtet.

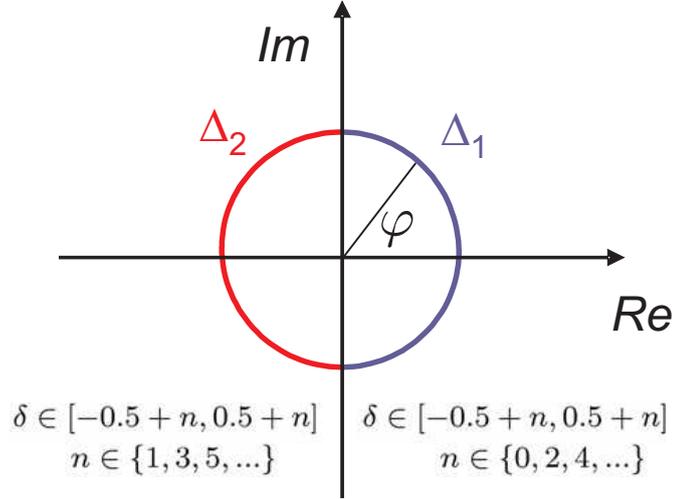
Ebene Wellen, die sich in einem hcp-Kristall ausbreiten, müssen invariant unter allen Symmetrieeoperationen des Gitters sein. Für einen hcp-Kristall sind dies die Operationen der Raumgruppe D_{6h}^4 (s. Ref. [Slat 65] S. 35f und S. 363). Wir wollen die Symmetrieeoperation \mathcal{X}_1 herausgreifen, die die Ebene Welle $|\psi_f\rangle$ wie folgt transformiert:

$$\begin{aligned} \mathcal{X}_1\{|\psi_f\rangle\} &= \mathcal{X}_1\{\exp[i(0, 0, k_z) \cdot (x, y, z)]\} \\ &= \exp[i(0, 0, k_z) \cdot (x - y, x, z + c/2)]. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Bei \mathcal{X}_1 handelt es sich um die Translation $c/2$ in z -Richtung, verbunden mit einer Drehung um 90° . Durch Umformen erhält man

$$\mathcal{X}_1\{|\psi_f\rangle\} = \alpha |\psi_f\rangle, \quad (2.15)$$

Abbildung 2.9: In Abhängigkeit von der Länge von k_z weist der Endzustand $|\psi_f\rangle$ Δ_1 - oder Δ_2 -Symmetrie auf; der Drehwinkel φ auf dem komplexen Einheitskreis beträgt $\varphi = \pi\delta$, mit $\delta = k_z c/2\pi$.



wobei es sich bei α um den komplexen Phasenfaktor

$$\alpha = \exp \left[i \pi k_z \frac{c}{2\pi} \right] \quad (2.16)$$

handelt. Dieser Phasenfaktor liegt in der komplexen Ebene auf dem Einheitskreis $\exp[i\varphi]$ und dreht sich gegen den Uhrzeigersinn in Abhängigkeit der Länge von k_z . Der Drehwinkel φ ergibt sich zu $\varphi = \pi k_z c/2\pi$. Liegt α im komplexen Halbraum mit positivem Realteil, so hat $|\psi_f\rangle$ eine Δ_1 -Symmetrie; hat α einen negativen Realteil, so liegt Δ_2 -Symmetrie vor (s. Abb. 2.9). Um den komplexen Phasenfaktor α und den Symmetriecharakter von $|\psi_f\rangle$ mit der reziproken Gitterkonstanten $2\pi/c$ in Verbindung zu bringen, wird in Referenz [Pesc 85] die Größe δ definiert:

$$\delta = k_z \frac{c}{2\pi}, \quad (2.17)$$

d.h. δ ergibt sich aus der z -Komponente des Wellenvektors des Endzustands normiert auf den reziproken Gitterabstand $\Gamma\Delta\Gamma$. Ist $\delta \in [-0.5 + n, 0.5 + n]$ mit $n \in \{0, 2, 4, \dots\}$, so liegt Δ_1 -Symmetrie vor, für $\delta \in [-0.5 + n, 0.5 + n]$ mit $n \in \{1, 3, 5, \dots\}$ liegt Δ_2 -Symmetrie vor. Die hcp-Kristallsymmetrie bedingt also, dass der Endzustand $|\psi_f\rangle$ in Abhängigkeit der Länge seines Wellenvektors k_z entweder Δ_1 - oder Δ_2 -Symmetrie aufweist.

Die Übergangsmatrixelemente für Dipolstrahlung (Dipolauswahlregeln) legen fest, welche Symmetrie die Anfangszustände aufweisen müssen, um in einen Endzustand gegebener Symmetrie angeregt werden zu können. Die Dipolauswahlregeln für hcp-Kristalle sind in Referenz [Benb 80] angegeben. Aus ihnen lässt sich Folgendes ablesen:

$$\begin{aligned} |\psi_i\rangle &\longrightarrow |\psi_f\rangle \\ \Delta_1 &\longrightarrow \Delta_1 \\ \Delta_2 &\longrightarrow \Delta_2. \end{aligned} \quad (2.18)$$

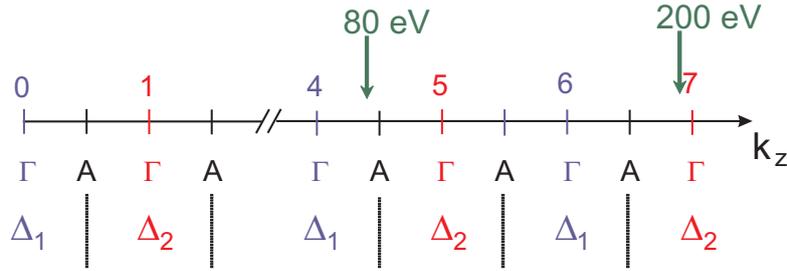


Abbildung 2.10: Symmetrie des Endzustands in Abhängigkeit von k_z . Bei geraden δ (blaue Ziffern in der oberen Reihe) liegt Δ_1 - und bei ungeraden δ liegt Δ_2 -Symmetrie vor (rote Symbole). Am Brillouinzone nrand bei A wechselt der Symmetriecharakter. Den vorliegenden Experimenten ist der Photonenenergiebereich von ca. 80-200 eV zugänglich.

Dipolstrahlung regt Δ_1 -Anfangszustände $|\psi_i\rangle$ selektiv in Δ_1 -Endzustände $|\psi_f\rangle$ an und analog Δ_2 -Anfangs- in Δ_2 -Endzustände. Beim Photoemissionsprozess bleibt somit der Δ_1 - und Δ_2 -Symmetriecharakter der elektronischen Bandzustände des Festkörpers erhalten.

Die Δ_1 - und Δ_2 -Selektivität der Photoemission lässt sich ausnutzen. Über die Photonenenergie $h\nu$ ist nach (2.5) die Energie des Endzustands E_f festgelegt (bei gegebener E_i), und damit auch k_z . Mit der entsprechenden Wahl von $h\nu$ entscheidet es sich, ob man Δ_1 - oder Δ_2 -Bänder beobachtet (s. Abb. 2.10). Im Folgenden werden zur einfacheren Unterscheidung bei allen Abbildungen die elektronischen Zustände mit Δ_1 -Symmetrie in blau und solche mit Δ_2 -Symmetrie in rot eingezeichnet. Bei $k_z = 0 \text{ \AA}^{-1}$ (Γ -Punkt) beginnen die Bänder mit Δ_1 -Symmetrie. Mit größer werdendem k_z erreichen sie bei $\delta = 0.5$ den Brillouinzone nrand bei A; dort sind sie bezüglich der Δ_1 - und Δ_2 -Symmetrie entartet (Die Spin-Bahn-Wechselwirkung hebt diese Entartung auf, allerdings sind die Effekte sehr klein [Dobr 07a]). Sie werden am Zonenrand zurückgefaltet, ohne dass sich Bandlücken ausbilden. Diese Rückfaltung wird von der Photoemission aufgrund ihrer Δ_1/Δ_2 -Selektivität nicht beobachtet. Die Bänder und Fermikonturen setzen sich mit Δ_2 -Symmetrie fort. Entspricht $k_z = 2\pi/c$ dem reziproken Gittervektor $\Gamma A \Gamma$ ($\delta = 1$), so wird der erste Γ -Punkt mit Δ_2 -Symmetrie erreicht. Für $\delta = 1.5$ findet der Übergang Δ_2 - zu Δ_1 -Symmetrie statt. Bei größer werdenden Photonenenergien und damit größeren k_z wiederholen sich die Symmetrieübergänge periodisch, gemäß der Drehung des Phasenfaktors α aus (2.16) auf dem komplexen Einheitskreis. Die Beobachtung solcher Symmetrieübergänge am Zonenrand bei A, ohne eine Rückfaltung, ist in den Tb-Fermikonturen in Abbildung 5.7 gut zu sehen.

Da der Abstand von Punkten derselben Symmetrie $2 \times \Gamma A \Gamma$ beträgt, erscheint die Periodizität der Brillouinzone in z -Richtung verdoppelt. Aus diesem Grund werden in einigen experimentellen und theoretischen Arbeiten (unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung) die Eigenschaften der elektronischen Strukturen von hcp-Kristallen im sogenannten Doppelzonenschema diskutiert (beispielsweise

in Ref. [Even 69, Liu 71, Himp 80, Take 00]), in dem die Bänder ohne Rückfaltung über den A-Punkt fortgesetzt sind. In der Photoemissionsstudie von Himpel und Eastman [Himp 80] sprechen die Autoren in Anlehnung an das der hcp-Struktur verwandte fcc-Gitter (dicht gepackte Gitterebenen mit ABCABC-Stapelfolge) von fcc- Γ - und fcc-L-artigen Bändern, je nachdem ob sich das Band näher an einem fcc Γ - oder fcc L-Punkt befindet. Die fcc Γ L-Richtung entspricht der Γ A-Richtung der hcp-Struktur, sie liegen senkrecht zu den Gitterebenen. Es wird im Folgenden allerdings im hcp-Bild verblieben, und die beobachteten elektronischen Zustände als Δ_1 - bzw. Δ_2 -artig bezeichnet (analog zu Ref. [Dobr 07a]), je nachdem ob sie sich näher an einem Γ -Punkt mit Δ_1 - oder einem mit Δ_2 -Symmetrie befinden. Die den vorliegenden Experimenten zugänglichen Photonenenergien von ca. 80–200 eV decken den Bereich $4.5 < \delta < 7$ ab. Es wird also eine Brillouinzone mit Δ_1 - und eine mit Δ_2 -artigen Zuständen beobachtet.

In einigen der in den Kapiteln 4, 5 und 6 gezeigten Abbildungen der Bandstrukturen und Fermiflächen fällt auf, dass die Δ_1 -/ Δ_2 -Selektivität der Photoemission nicht streng gültig ist. Es werden zum Teil auch dort Photoemissionsintensitäten beobachtet, die leicht gegenüber dem Untergrund erhöht sind, wo elektronische Zustände der jeweils anderen Symmetrie liegen. Diese Beobachtung lässt sich auf verschiedene Effekte zurückführen. Zum einen weichen relativistische Effekte wie die Spin-Bahn-Kopplung die Δ_1 -/ Δ_2 -Selektivität auf. Sogar bei Elementen mit kleinen Kernladungszahlen Z sind relativistische Effekte für die Photoemission relevant, wie in den Referenzen [Bors 81, Gold 82b, Bors 82, Benb 83] diskutiert wird. Zum andern können auch Streuprozesse an Oberflächendefekten, bei denen \mathbf{k} nicht erhalten ist, eine weitere mögliche Ursache für ein Aufweichen der Δ_1 -/ Δ_2 -Selektivität sein. Erhöhte Intensitäten der Δ_2 -artigen Zustände treten verstärkt im Bereich der Resonanzen auf, wo die beobachteten Bänder gemäß der klassischen Dipolauswahlregeln Δ_1 -Symmetrie zeigen sollten. Eine mögliche Erklärung hierfür ist in den Augerprozessen zu suchen, die Valenzelektronen in Endzustände anregen können, ohne dabei den Auswahlregeln für Dipolstrahlung (2.18) zu unterliegen [Dobr 07a].