

4 Elektronische Bandstrukturen

Die meisten bislang veröffentlichten experimentellen Studien der Bandstrukturen von metallischen Seltenen Erden¹ sind auf die Γ A-Linie der hexagonalen Brillouinzone beschränkt. Sie liegt in Richtung der Normalemission für in (0001) orientierte Einkristallobereflächen und ist somit experimentell leicht zugänglich. Lanthanidmetalle lassen sich in dieser Orientierung auf W(110) aufwachsen und erreichen dabei eine gute einkristalline Qualität bei hohem chemischen Reinheitsgrad (s. Kap. 3.2). In den parallel zur Oberfläche liegenden Hochsymmetrierichtungen fehlen experimentelle Bandstrukturen Seltener Erden in der Literatur bislang weitgehend. Sie werden in diesem Kapitel für erstmals vollständig für Y, Gd und Tb gezeigt. Dies ermöglicht einen detaillierten quantitativen Vergleich mit theoretischen Rechnungen. Es kann somit überprüft werden, wie genau die Bandstrukturen der Seltenen Erden von modernen theoretischen Modellen wiedergegeben werden. Ein solcher Vergleich wird zunächst für Y durchgeführt (Kap. 4.1), wobei allgemeine Merkmale der in diesem Kapitel diskutierten Bandstrukturen vorgestellt werden sollen.

In Kapitel 4.2.1 wird die experimentelle Bandstruktur von Gd in allen Hochsymmetrierichtungen der Brillouinzone parallel zur (0001)-Oberfläche in der paramagnetischen Phase gezeigt und Unterschiede zu Y identifiziert. Die Auswirkungen der langreichweitigen ferromagnetischen Ordnung bei tiefen Temperaturen auf die Gd-Bänder ist Gegenstand von Kapitel 4.2.2. Es folgt ein Vergleich mit Tb in der ferromagnetischen Phase (Kap. 4.3.1). Zusätzlich werden anhand von Tb \mathbf{k} -Abhängigkeiten der Austauschaufspaltung untersucht (Kap. 4.3.2).

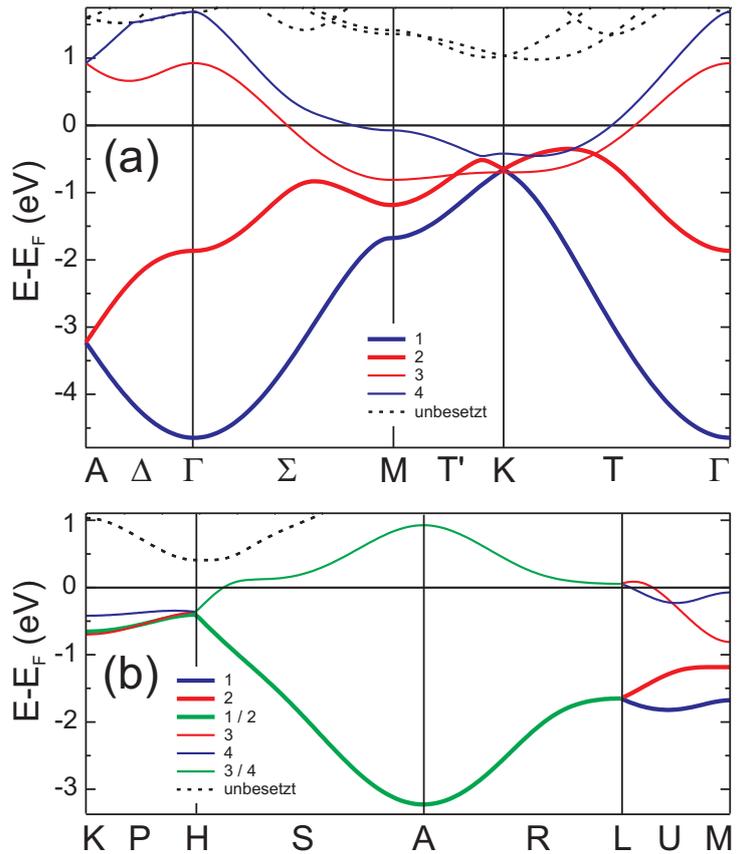
4.1 Yttrium: Experiment und Theorie

Yttrium besitzt im Gegensatz zu den schweren Lanthanidmetallen mit ihren teilweise besetzten $4f$ -Schalen keine magnetische Ordnung hervorrufende Elektronenzustände. Seine Bandstruktur ähnelt somit denen der schweren Lanthanidmetalle in der paramagnetischen Phase. Anhand von DFT-Rechnungen² wird zunächst die

¹Photoemissionsstudien zu den Bandstrukturen der Seltenen Erden finden sich beispielsweise in [Himp 83b, Barr 87, Barr 89, Blyt 91, Wu 90, Wu 92, Kim 92, Wald 98, Schu 00, Schu 01, Wesc 01, Mait 01, Mait 02] für theoretische Arbeiten siehe [Jack 69, Ahuj 94, Nolt 94, Sand 98, Nord 00, Kurz 02, Sant 04] sowie die Übersichtsartikel [Free 72, Liu 78, Legv 80].

²Die Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT) wurden von G. Bihlmayer und S. Blügel (Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich) durchgeführt. Relativistische Effekte sind bei der verwendeten FLAPW-Methode (*full-potential linearized augmented plane-wave*) berücksichtigt. Für die Seltenerd-Metalle bieten sich die FLAPW-Methode an: Sie ist gut geeignet gleichzeitig itinerante sp -artige und stärker lokalisierte d -artige Valenz-

Abbildung 4.1: Berechnete Bandstruktur von Y-Metall in Hochsymmetrierichtungen nach Ref. [Bihl 06]. Bänder mit Δ_1 -artiger Symmetrie sind blau, solche mit Δ_2 -artiger Symmetrie rot markiert; gepunktete schwarze Linien stellen vollständig unbesetzte Bänder dar. In (b) zeigen grüne Linien Bänder, die bezüglich der Δ_1 - und Δ_2 -Symmetrie entartet sind.



elektronische Struktur von Y entlang Hochsymmetrierichtungen der Brillouinzone (Abb. 2.2) diskutiert und mit Photoemissionsmessungen verglichen.

Man beachte, dass die elektronische Bänder in einem hcp-Kristall ein grundlegendes Symmetriemerkmal aufweisen: Sie können in Δ_1 - und Δ_2 -artige Bänder unterteilt werden. Über die Wahl der Photonenenergie unterscheidet die Photoemission diese Symmetrien, welches auf den beim Emissionsprozess involvierten Endzustand $|\psi_f\rangle$ in Kombination mit den Dipolauswahlregeln für hexagonale Gitter zurückzuführen ist (Kap. 2.4.4). Die Farbgebung bei der Bezeichnung der Bänder und Fermikonturen in Kapitel 4 und 5 berücksichtigt die Symmetrieselektivität. Die Δ_1 -artigen Zustände werden in blau und die Δ_2 -artigen Zustände in rot dargestellt. In der ALH-Ebene der Brillouinzone sind die Bänder bezüglich der Δ_1 - und Δ_2 -Symmetrie entartet; sie werden in grün markiert.

Abbildung 4.1 zeigt die berechnete elektronische Struktur von Y-Metall in Hochsymmetrierichtungen im Bereich von ca. -5 bis 2 eV relativ zum Fermi-niveau. Dieser Bereich beinhaltet zwei vollständig sowie zwei teilweise besetzten Bänder.

elektronen numerisch zu beschreiben. Näheres zur DFT-Rechnungen für magnetische Materialien und zur FLAPW-Methode findet sich in den Ref. [Bihl 07] und [Blug 06] (s. auch Ref. [Kurz 02, Dobr 07a] und Arbeiten, auf die darin verwiesenen wird).

Gepunktete schwarze Linien zeigen vollständig unbesetzte Bänder. Sie sind mittels (Einphotonen-) Photoemission nicht beobachtbar und tragen auch nicht zur Fermifläche bei; auf sie soll daher im Folgenden nicht näher eingegangen werden. Die beiden untersten Bänder in Abbildung 4.1(a) haben um Γ sp -Charakter (parabolische Dispersion). Im Bereich zwischen etwa -1.5 eV und der Fermienergie schneiden sie flache d -Bänder und hybridisieren mit ihnen. Die Folge ist eine Bandstruktur, die eher vergleichbar ist mit der von Übergangsmetallen [Jeps 75] als mit den freielektronenartigen der Leichtmetalle und Edelmetalle. Darüber hinaus resultiert aus den flachen d -Bändern eine hohe elektronische Zustandsdichte am Fermienergielevel und damit eine sehr hohe spezifische Wärmekapazität (s. z.B. [Liu 78], S. 241ff).

Bei Vernachlässigung relativistischer Effekte gibt es keine Wechselwirkung zwischen Bändern Δ_1 -artiger und Δ_2 -artiger Symmetrie. In den hier gezeigten relativistischen Rechnungen führt die Spin-Bahn-Wechselwirkung (*spin-orbit coupling*, SOC) an bestimmten Kreuzungspunkten zu einer Wechselwirkung der Bänder und hebt in einigen Fällen Bandkreuzungen auf. Dies spielt in besonderem Maße bei den Lanthanidmetallen eine Rolle, die aufgrund ihrer hohen Ordnungszahlen eine stärkere SOC zeigen. Bei Y hingegen sind die auf SOC zurückzuführenden Effekte in der Bandstruktur eher klein. Die Bänder 1 und 2 sind vollständig besetzt. Band 3 und Band 4 kreuzen die Fermienergie an zahlreichen Stellen und formen eine komplexe Fermifläche, welche Gegenstand von Kapitel 5 und 6 sein wird. Entlang der ΓA -Richtung dispergieren die Bänder 1 und 2 sowie 3 und 4 aufeinander zu und treffen sich bei A. Dies gilt ebenfalls entlang ML (Abb. 4.1(b)) und für die Bänder 3 und 4 entlang KH. Bei den nichtrelativistischen Rechnungen in Referenzen [Free 72, Liu 78] sind in KH die Bänder 1 und 2 nicht entartet. Die vorliegenden relativistischen Rechnungen zeigen eine Entartung der Bänder 1 und 2 entlang KH.

Unter Vernachlässigung der SOC lässt sich anhand von Symmetriebetrachtungen zeigen [Herr 37], dass an der ALH-Ebene der hexagonalen Brillouinzone alle Bänder zurückgefaltet werden, ohne dass sich Bandlücken öffnen. In der ALH-Ebene sind die Y-Bänder daher zweifach entartet (genaugenommen sogar vierfach, wenn man den Elektronenspin berücksichtigt), weshalb dort die Bänder 1 und 2 im Folgenden mit Band 1/2 und die Bänder 3 und 4 mit Band 3/4 bezeichnet werden. Der Verlauf der Bänder 1/2 und 3/4 ist in Abbildung 4.1(b) mit grünen Linien wiedergegeben. Außer in AL-Richtung hebt die SOC diese Entartung auf [Cohé 60], allerdings ist dieser Effekt so klein, dass er in dem Graphen nicht zu sehen ist. Dies gilt ebenfalls für die Bandstrukturen der schweren Lanthanidmetalle, die weiter unten diskutiert werden.

In Abbildung 4.2 ist die in dieser Arbeit experimentell bestimmte elektronische Bandstruktur von Y ($T = 30$ K) entlang der ΓM -, MK - und $K\Gamma$ -Hochsymmetrierichtungen im Bereich von -1.4 bis 0 eV relativ zu E_F dargestellt. Die einzelnen Sektionen repräsentieren zweidimensionale Schnitte, bei dem die Photoemissionsintensität I in Abhängigkeit der Energie $E - E_F$ und einer Impulsraumkoordinate als Graustufenbild aufgetragen ist. Die Photonenenergien be-

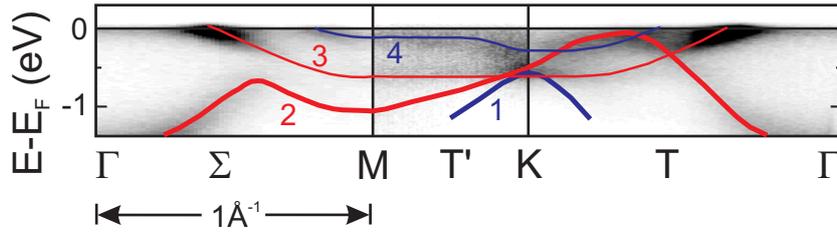


Abbildung 4.2: Experimentell bestimmte Bandstruktur von Y entlang ΓM , MK und $K\Gamma$, gemessen bei Photonenenergien zwischen 105 eV bei Γ und 110 eV bei K. Dunkle Bereiche entsprechen hoher Photoemissionsintensität. Die Graustufenskalierung der einzelnen Sektionen ist unterschiedlich. Blaue (rote) Hilfslinien markieren den Verlauf der Bänder mit Δ_1 -artiger (Δ_2 -artiger) Symmetrie; die Notation ist analog zu Abb. 4.1.

tragen zwischen 105 eV bei Γ und 110 eV bei K (s. Kap. 3.3.2). Bei diesen Energien weisen die beobachteten Bänder nach der Argumentation aus Kapitel 2.4.4 Δ_2 -artige Symmetrie auf. Die Koordinaten der Hochsymmetriepunkte wurde aus den Symmetrien der gemessenen Bänder und Fermikonturen bestimmt. Die Genauigkeit ist hierbei $\pm 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ in k_x und k_y , s. hierzu Kap. 4.3.1. Für k_z beträgt sie $\pm 0.05 \text{ \AA}^{-1}$, welches sich aus der Auflösung der Photoemission senkrecht zur Oberfläche (s. Kap. 2.4.3) ergibt.

Hilfslinien in der Notation von Abbildung 4.1 geben die Dispersionen der Bänder wieder. Die Energielagen der Hilfslinien wurden anhand des Verlaufs der maximalen Photoemissionsintensitäten bestimmt. Hierzu wurden gegebenenfalls weitere Schnitte durch die Intensitätsverteilung $I(k_x, k_y, k_z, E - E_F)$ zu Hilfe genommen (z.B. solche bei konstanter Energie E : $I(k_x, k_y, k_z)$). Zu erkennen sind die rot markierten Bänder 2 (dick) und 3 (dünn). Band 2 dispergiert von Γ ausgehend aufwärts in Richtung M bzw. K und ändert das Vorzeichen seiner Steigung auf dem Weg nach M und K. Damit einhergehend fällt die Photoemissionsintensität ab, welches man auf Matrixelementeffekte zurückführen kann. In MK -Richtung ist Band 2 nur schwach zu erkennen. Band 3 dispergiert von Γ ausgehend abwärts und kreuzt das Ferminiveau auf halbem Weg nach M bzw. K. Experimentelle Fehlerbalken für die Energielagen der Bänder an den Hochsymmetriepunkten finden sich in Tabelle 4.1.

Ebenfalls zu sehen — mit einer deutlich geringeren Intensität — sind Band 1 (dicke blaue Hilfslinien bei K) und Band 4 (dünne blaue Linie). Beide weisen Δ_1 -artige Symmetrie auf und sollten gemäß der klassischen Dipolauswahlregeln hier nicht zu beobachten sein. Ihr Auftreten zeigt, dass zum Verständnis von Photoemissionsspektren auch relativistische Effekte Berücksichtigung finden müssen³. Darüber hinaus können eine von Streuprozessen an Oberflächendefekten verursachte Unschärfe der k_z -Komponente wie auch Prozesse, die nicht den Dipolauswahlregeln der Photoemission unterliegen (z.B. Augerprozesse), einen Einfluss auf

³Die Notwendigkeit relativistischer Auswahlregeln bei der Interpretation von Photoemissionsspektren, auch bei Elementen niedriger Ordnungszahlen, wurde in der Literatur ausführlich diskutiert, siehe hierzu beispielsweise Ref. [Bors 81, Gold 82b, Bors 82, Benb 83].

das Auftreten der Bänder mit Δ_1 -artiger Symmetrie haben.

Generell sind Bänder in der Nähe der Fermienergie mit einer höheren Maximalintensität zu beobachten, da sie eine geringere Lebensdauererweiterung aufweisen als solche bei niedrigeren Energien (s. auch Abb. 4.9(a) und Abb. 4.12). Je weiter ein Photoloch auf der Energieachse von E_F entfernt ist, desto mehr Zerfallskanäle gibt es, da mehr besetzte elektronische Zustände bei höheren Energien liegen. Sie können aufgrund der Elektron-Elektron, Elektron-Phonon und — in magnetischen Materialien — der Elektron-Magnon Streuung das Photoloch auffüllen. Wie hierbei die verschiedenen Streuprozesse zur Lebensdauer des Photolochs beitragen, ist in den Referenzen [Fedo 02] und [Wegn 06] am Beispiel des Gd-Oberflächenzustands diskutiert.

Vergleicht man die experimentelle Bandstruktur entlang ΓM , KM und $K\Gamma$ (Abb. 4.2) mit der errechneten (Abb. 4.1(a)), so stellt man bezüglich Form und Dispersion der Bänder eine sehr gute Übereinstimmung fest. Im Vergleich zu den ersten Bandstrukturechnungen für Seltene Erden aus den 60er- und 70er-Jahren des vorigen Jahrhunderts, wie sie beispielsweise in den Übersichtsartikeln von Freeman [Free 72] und Liu [Liu 78] diskutiert werden, stellt dies entscheidende Fortschritte seitens der Theorie dar. Die dort gezeigten ersten relativistischen Rechnungen überschätzen die Wechselwirkungen der Bänder derart, dass alle Bandkreuzungen aufgehoben sind; die ebenfalls gezeigten nichtrelativistischen Rechnungen spiegeln den experimentellen Verlauf der Bänder in wichtigen Punkten nur ungenau wider. Die vorliegenden Rechnungen von G. Bihlmayer passen auch besser zum Experiment als jüngere Rechnungen zu Y aus dem Jahre 1991 [Mats 91]. Im Detail gibt es an einigen Stellen im \mathbf{k} -Raum jedoch noch Abweichungen um bis zu 100–200 meV. Band 2 beispielsweise kommt in ΓK -Richtung dem Fermienergielevel deutlich näher als errechnet. Eine analoge Abweichung zwischen Experiment und Theorie zeigt sich für Band 2 auch bei Gd und Tb (siehe Abb. 4.6(a), 4.8 bzw. 4.9(a)). Für die Hochsymmetriepunkte der Brillouinzone sind in Tabelle 4.1 die experimentellen und theoretischen Energiewerte der Bänder (kritische Punkte) aufgelistet. Ihre Energielagen wurden durch Anfitzen der jeweiligen Photoemissionsspektren bestimmt. Als Beispiel für eine Fitanalyse wird auf die Tb-Spektren in Kap. 4.3.2 hingewiesen, worin unter anderem auch das verwendete Fitmodell erläutert wird. An den meisten Punkten ist die errechnete Lage der Bänder systematisch um etwa 100 meV zu niedrig relativ zu E_F . Die relativ geringen Abweichungen zu den experimentellen Ergebnissen zeigt die Leistungsfähigkeit heutiger theoretischer Modelle der elektronischen Strukturen von Metallen und deren Implementierungen, auch bei der Berechnung von Energielagen der Bänder. Mögliche Ursachen der beobachteten Abweichungen zum Experiment werden im Zusammenhang mit den Bandstrukturechnungen zu ferromagnetischem Tb diskutiert.

Die beobachteten experimentellen Werte liegen im Bereich von -1.4 eV bis E_F , gegeben durch das Energiefenster des Detektors. Eine Ausnahme stellt der Wert für Band 2 bei Γ mit -1.58 ± 0.05 eV dar. Er wurde anhand der Dispersion des Bands $2\downarrow$ von Tb (siehe Abb. 4.9(a)) durch ein Übereinanderlegen der Bänder abgeschätzt. Diese Vorgehensweise bietet sich an, da der Verlauf von Band 2 um

Tabelle 4.1: Energiepositionen der Y-Bänder an Hochsymmetriepunkten der Brillouinzone (kritischen Punkte) relativ zu E_F (in eV); Photoemissionsdaten (experimenteller Fehlerbalken ± 30 meV) im Vergleich mit Bandstrukturrechnungen [Bihl 06].

| Band 1 | Γ | M | K | Band 3 | Γ | M | K |
|----------|--------------------|-------|-------|----------|----------|-------|--------------------|
| Exp. | | | -0.55 | Exp. | | -0.62 | -0.55 |
| Theor. | -4.65 | -1.68 | -0.66 | Theor. | 0.93 | -0.81 | -0.70 |
| Band 2 | Γ | M | K | Band 4 | Γ | M | K |
| Exp. | -1.58 ^a | -1.08 | -0.55 | Exp. | | -0.11 | -0.25 ^b |
| Theor. | -1.87 | -1.18 | -0.66 | Theor. | 1.69 | -0.07 | -0.42 |
| Band 1/2 | A | L | H | Band 3/4 | A | L | H |
| Exp. | | -1.34 | -0.44 | Exp. | | | -0.13 |
| Theor. | -3.23 | -1.65 | -0.40 | Theor. | 0.93 | 0.05 | -0.36 |

^aabgeschätzt aus der Dispersion des Bandes (s. Text), Fehlerbalken ± 50 meV

^bFehlerbalken ± 50 meV

Γ in Y und Tb nahezu identisch ist (im Rahmen der experimentellen Messgenauigkeit). Andere Photoemissionsmessungen an Y-Einkristallen [Barr 87] geben für Band 2 bei Γ eine Energie von -1.7 ± 0.2 eV an und erzielen damit im Rahmen der experimentellen Fehlerbalken eine gute Übereinstimmung mit meinen Beobachtungen. Der ebenfalls in Referenz [Barr 87] angegebene theoretische Energiewert von -1.9 eV passt gut zu den hier gezeigten Rechnungen mit -1.87 eV; beide liegen bei etwas zu niedrigen Energien.

Abbildung 4.3 zeigt die bei Photonenenergien von 129–134 eV und einer Temperatur von $T = 30$ K gemessene Bandstruktur von Y entlang ALH. Die durchgezogenen Hilfslinien geben den Verlauf den Bänder wieder. Band 1/2 (dicke Linie) ist vollständig besetzt und in LH-Richtung im Energiebereich des Detektors. Band 3/4 ist nur zu einem kleinen Teil besetzt; dieser wird durch die dünne grüne Linie bei H wiedergegeben. Bei L liegt Band 3/4 knapp oberhalb des Fermineaus, wie es auch von der Theorie (Abb. 4.1(b)) vorhergesagt wird. Bänder 3 und 4 schneiden die Fermikante in ML-Richtung jedoch nahe bei L. Die geringe Auflösung der Photoemission senkrecht zur Oberfläche bewirkt, dass die Intensität der in der Nähe von L liegenden Bänder über einen Bereich in z -Richtung ausgeschmiert wird, der bis zum L-Punkt reicht. Aus diesem Grund wird bei L eine erhöhte Photoemissionsintensität beobachtet.

Mit grün gepunkteten Linien wird die Dispersion des $5d_{z^2}$ -artigen Y-Oberflächenzustands wiedergegeben. Bei A liegt er dicht an der Fermienergie, was eine exakte Bestimmung seiner Bindungsenergie mittels Photoemission erschwert. In Richtung H bzw. L trifft er auf das d -artige Band 3 an dessen (k_x, k_y) -Position in der Γ MK-Ebene und bildet eine Oberflächenresonanz. Sie ist in der ALH-Ebene aufgrund ihrer Lokalisierung an der Oberfläche und der damit einhergehende Unbestimmtheit von k_z sichtbar.

Die weiße gestrichelte Linie zwischen A und H gibt die Dispersion von Band 2

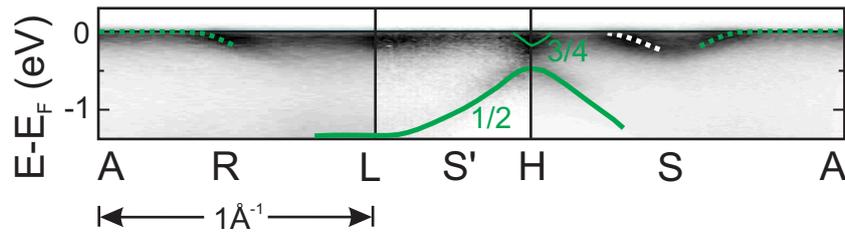


Abbildung 4.3: Experimentell bestimmte Bandstruktur von Y entlang AL, LH und HA ($h\nu$ zwischen 129 eV bei A und 134 eV bei H). Dunkle Bereiche entsprechen hoher Photoemissionsintensität. Die Bänder 1 und 2 sowie 3 und 4 sind entartet. Grüne Hilfslinien dicker (Band 1/2) und dünner (Band 3/4) Breite zeigen ihren Verlauf. Die grün gepunktete Linie markiert den Y-Oberflächenzustand und die weiß gepunktete den Verlauf von Band 2 in der Γ MK-Ebene (s. Text).

in Γ K-Richtung aus Abbildung 4.2 wieder, das in der ALH-Ebene nicht zu beobachten sein sollte. Ein möglicher Grund für die dort dennoch vorhandene erhöhte Photoemissionsintensität ist in Prozessen zu suchen, die den Impuls des Photoelektrons nicht erhalten, wie z.B. die inelastische Streuung an Oberflächendefekten.

Senkrecht zur Oberfläche, in den Hochsymmetrierichtungen Γ A, ML und KH, werden keine experimentellen Daten gezeigt. Ein Grund hierfür ist die intrinsische geringe Auflösung der Photoemission von $\Delta k_z \simeq 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ (FWHM) (Kap. 2.4.3), die die Bänder in dieser Richtung ausgeschmiert erscheinen lässt. Ein weiterer Grund sind die entlang ML und KH kleinen Übergangsmatrixelemente, weswegen die beobachtete (schwache) Photoemissionsintensität der Bänder überschattet ist von Intensitätsschwankungen des Untergrunds, die auf die Energieabhängigkeiten der Absorption von Y zurückzuführen sind. In Γ A-Richtung befindet sich kein Band im Energiefenster des Detektors, das im Bereich von 0 eV bis -1.4 eV liegt.

4.2 Gadolinium

Die elektronische Bandstruktur von Gd ist in der paramagnetischen Phase bezüglich genereller Form und Dispersion der von Y sehr ähnlich. In diesem Abschnitt werden daher zunächst experimentelle Bandstrukturdaten bei Raumtemperatur gezeigt (Kap. 4.2.1) und mit denen zu Y verglichen. Es werden magnetische Effekte diskutiert, die sich aufgrund des $4f$ -Moments ergeben und die sogar oberhalb der Curietemperatur vorhanden sind. Kapitel 4.2.2 beschäftigt sich mit den Auswirkungen auf die Gd-Bandstruktur, die von der langreichweitigen ferromagnetischen Ordnung bei tiefen Temperaturen induziert werden. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den experimentellen Ergebnissen. Im Rahmen verschiedener theoretischer Modelle wurden im Laufe der letzten Jahrzehnte zahlreiche Studien der ferromagnetischen Gd-Bandstruktur durchgeführt. Hier soll jedoch das Beispiel einer Rechnung genügen, um in knapper Form Abweichungen von Experiment und Theorie zu diskutieren (Kap. 4.2.3). Auf die Referenzen [Kim 92]

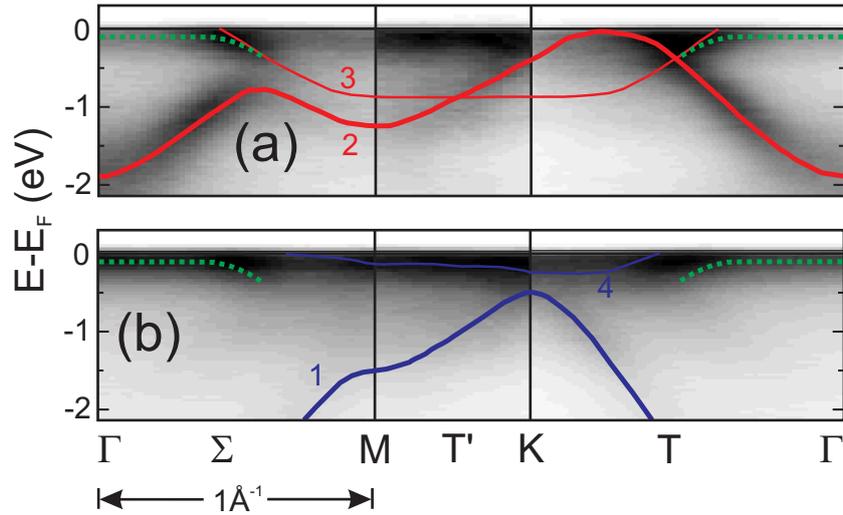


Abbildung 4.4: Paramagnetische Bandstruktur von Gd ($T = 300$ K) entlang ΓM , MK und $K\Gamma$. Bei Photonenergien zwischen 105 eV bei Γ und 110 eV bei K werden (a) die Δ_2 -artigen Bänder (rote Hilfslinien) gemessen und zwischen 155 eV und 160 eV (b) die Δ_1 -artigen Bänder (blaue Hilfslinien). Die Graustufenskalierungen sind unterschiedlich für die einzelnen Sektionen. Die grünen gepunkteten Linien in (a) und (b) markieren den d -artigen Oberflächenzustand.

und [Mait 01], die Photoemissionsmessungen und vergleichende Rechnungen zur ΓA -Linie zeigen, sei an dieser Stelle verwiesen.

4.2.1 Paramagnetische Phase

Abbildung 4.4 zeigt die Gd-Bandstruktur bei Raumtemperatur entlang ΓM , MK und $K\Gamma$. In (a) sind die Δ_2 -artigen Bänder 2 (dicke Hilfslinie) und 3 (dünne Linie) mit hoher Photoemissionsintensität zu sehen, wie es gemäß der klassischen Dipolauswahlregeln bei Photonenergien von 105 eV bis 110 eV zu erwarten ist. In (b) sind die mit blauen Hilfslinien markierten Δ_1 -artigen Bänder 1 (dick) und 4 (dünn) abgebildet ($h\nu = 155\text{--}160$ eV). Bezüglich des Verlaufs der Bänder fallen weitreichende Übereinstimmungen mit Y (Abb. 4.2) auf. Im Detail gibt es jedoch Unterschiede, wie Abweichungen in den Energielagen der Bänder um bis zu 100–200 meV (Siehe hierzu Tabellen 4.1 für Y und 4.2 für Gd, die die Energielagen der Bänder an Hochsymmetriepunkten auflisten). Für die Bereiche der Bandstruktur, in denen die Bänder hinreichend weit entfernt vom Fermineveau liegen oder aber eine starke Dispersion zeigen, bleiben solche Energieverschiebungen ohne weitreichende Konsequenzen für den Besetzungsgrad der Bänder. Für ein in der Nähe der Fermienergie flach dispergierendes Band ist dies anders: Es kann bereits durch die Verschiebung seiner Energielage um wenige hundert meV vom Besetzten ins Unbesetzte übergehen oder umgekehrt. Ein Beispiel hierfür findet sich in Abbildung 4.5. Das flache Band 3/4 liegt am L-Punkt bei -0.09 ± 0.08 eV und ist damit in einem weiten Bereich um L besetzt, im Gegensatz zu Y (Abb. 4.1(b))

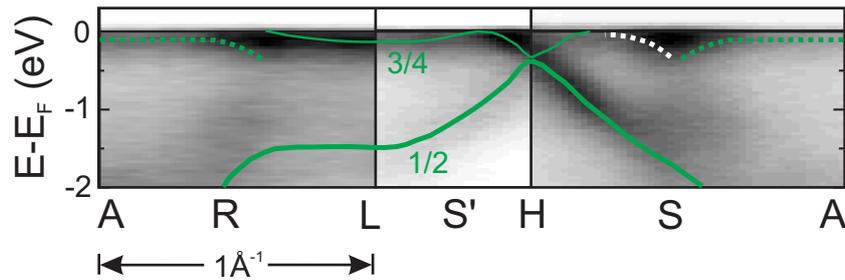


Abbildung 4.5: Paramagnetische Bandstruktur von Gd ($T = 300$ K) entlang AL, LH und HA, gemessen bei Photonenenergien von 129–134 eV. Die grünen Linien zeigen den Verlauf der Bänder 1/2 (dick) und 3/4 (dünn). Grün gepunktet ist der Oberflächenzustand eingezeichnet.

und 4.3), bei dem Band 3/4 in dieser Region unbesetzt ist. Dies hat weitreichende Konsequenzen für die Gestalt der Fermifläche, wie in Kapitel 5 diskutiert wird. Auch physikalische Eigenschaften, wie beispielsweise die magnetische Suszeptibilität und die Kopplung der lokalisierten $4f$ -Spinnmomente der schweren Lanthanidmetalle, werden durch solche Abweichungen in den Bandstrukturen beeinflusst (s. Kap. 6).

In den Abbildungen 4.4 und 4.5 fallen weitere Unterschiede zur Y-Bandstruktur auf, die eine Folge von sogar in der paramagnetischen Phase vorhandenen magnetischen Effekten sind. Die Bänder zeigen eine deutliche energetische Verbreiterung, die sich nicht allein auf die Wechselwirkung der Bandelektroben mit Phononen zurückführen lässt, die bei $T = 300$ K in der Größenordnung von 100 meV liegt. Die itineranten $5d$ - und $6s$ -Valenzelektronen wechselwirken auch oberhalb der Curie-temperatur $T_C = 293$ K mit den ungeordneten $4f$ -Momenten. Es stellt sich lokal eine Korrelation zwischen $4f$ -Moment und Valenzelektronenspin ein, welche darauf beruht, dass es in der Umgebung jedes Atomrumpfes energetisch günstigere und ungünstigere Valenzzustände gibt, abhängig vom Elektronenspin. Dies drückt sich in einer verbleibenden Aufspaltung der Bänder aus, die mittels spinintegrierter Photoemission für Gd üblicherweise nicht aufzulösen ist, da sie kleiner ist als die Lebensdauerbreiten der beteiligten Zustände. Spinaufgelöste Messungen von Maiti *et al.* aus dem Jahre 2002 [Mait 02] zeigen erstmals dieses Phänomen für Gd-Volumenzustände. In [Mait 02] wird am Γ -Punkt temperaturabhängig die Austauschaufspaltung des Bandes 2 verfolgt und noch etwa 15 K unterhalb von T_C zwei separate Intensitätsmaxima unterschiedlichen Spincharakters nachgewiesen (Sie werden in spinintegrierenden Experimenten nicht separat aufgelöst). Die Restaufspaltung des Bandes oberhalb von T_C wurde zu ca. 400 meV bestimmt. Somit wurde gezeigt, dass sich die Temperaturabhängigkeit der Austauschaufspaltung der Gd-Volumenzustände nur verstehen lässt, wenn man sowohl einen zur makroskopischen Magnetisierung proportionalen Stonerartigen Anteil berücksichtigt, als auch einen temperaturunabhängigen *spin-mixing*-Anteil⁴.

⁴s. Ref. [Mait 02, Nolt 94] und Arbeiten, auf die darin verwiesen werden

Ein ähnliches magnetisches Verhalten weist der in den Abbildungen 4.4 und 4.5 mit grünen gestrichelten Linien eingezeichnete Gd(0001)-Oberflächenzustand auf. Auch er zeigt, temperaturabhängig gemessen, gleichzeitig Stonerartiges und *spin-mixing*-Verhalten. Dies lässt sich am besten anhand von *scanning-tunneling-spectroscopy*-Studien (STS) ersehen [Bode 98, Getz 98, Bode 99]; in einer Messung kann dabei unabhängig von der Lage der Fermienergie sowohl der besetzte als auch der unbesetzte Teil des Oberflächenzustands vermessen werden. Die Autoren bestimmen die oberhalb von T_C verbleibende Aufspaltung des Oberflächenzustands zu ca. 400 meV, vergleichbar mit der oben diskutierten Aufspaltung des Volumenzustands. Für die Energielage des Majoritätsanteils geben sie einen Wert von ca. -70 meV relativ zu E_F an, welches gut mit meinen Beobachtungen übereinstimmt. Bei PES und IPES ist die exakte Bestimmung der Energielage des Oberflächenzustands erschwert, da sowohl Majoritäts- als auch Minoritätsanteil relativ nahe am Fermineiveau liegen. In der Literatur wurde die Temperaturabhängigkeit der Austauschaufspaltung der Gd-Volumen- und Oberflächenzustände kontrovers diskutiert, siehe hierzu neben den oben aufgeführten Referenzen auch [Kim 92, Li 92a, Li 95, Wesc 96, Dona 96, Schu 00, Schu 01, Wesc 01]. Die oberhalb von T_C verbleibende Restaufspaltung erklärt die von mir beobachtete Verbreiterung der Gd-Bänder.

4.2.2 Ferromagnetische Phase

Kühlt man den Gd-Einkristall aus der paramagnetischen Phase herunter, so beginnt sich bei $T_C = 293$ K eine langreichweitige magnetische Ordnung einzustellen, die eine zunehmende Austauschaufspaltung ΔE_{ex} der elektronischen Zustände zur Folge hat. Die Majoritätsbänder verschieben ihre Energielage zu niedrigeren Energien relativ zu E_F ; die Minoritätszustände bewegen sich in die umgekehrte Richtung. Dadurch verändern sich die Positionen der Schnittpunkte der Bänder mit der Fermienergie und damit die Fermifläche; sie weist bei tiefen Temperaturen Majoritäts- und Minoritätsbereiche auf (s. Kap. 5 und 6).

Wie in den bei $T = 50$ K gemessenen winkelaufgelösten Photoemissionsspektren in Abbildung 4.6 zu erkennen ist, sind bei tiefen Temperaturen die Majoritäts- (durchgezogene Hilfslinien) und Minoritätsbänder (gestrichelte Linien) deutlich voneinander separiert. Sie werden im Folgenden mit \uparrow für Majoritäts- und \downarrow für Minoritätszustände bezeichnet (Dies ist eine Näherung, da *spin-mixing* bewirkt, dass bei $T > 0$ Majoritäts- und Minoritätszustände mischen). In (a) sind die Δ_2 -artigen Bänder (rot) gezeigt. Während Band 2 bei $T = 300$ K vollständig besetzt ist (s. Abb. 4.4(a)), schneidet das Minoritätsband $2\downarrow$ (dicke gestrichelte Linie) in der ferromagnetischen Phase die Fermienergie entlang ΓK . Das Band $3\uparrow$ (dünne durchgezogene Linie) schneidet bei tiefen Temperaturen E_F näher am Γ -Punkt, welches die Ausdehnung der Symmetrielandlücke verkleinert, in der sich der Majoritätsanteil des Oberflächenzustands (grüne gestrichelte Linie) ausbildet. Die Energielage des Majoritätsoberflächenzustands verschiebt sich beim Herunterkühlen ebenfalls zu niedrigeren Energien relativ zu E_F , allerdings um einen

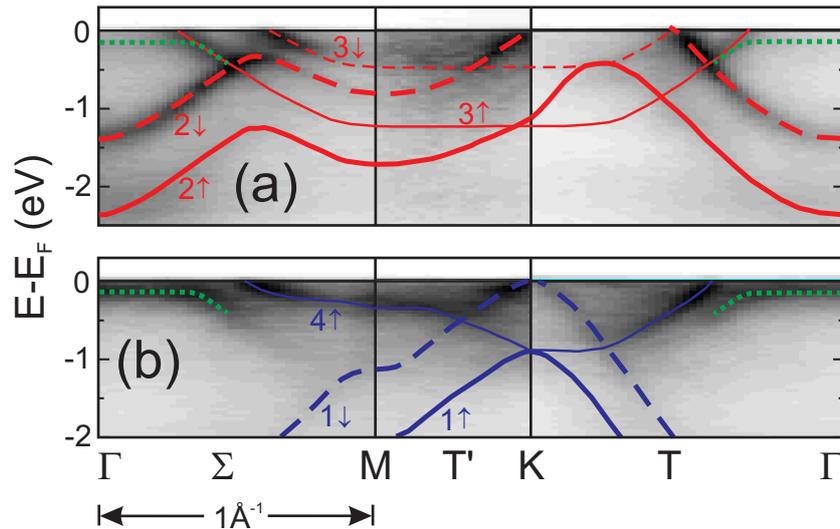


Abbildung 4.6: Ferromagnetische Bandstruktur von Gd ($T = 50$ K) entlang der Hochsymmetrierichtungen ΓM , MK und $K\Gamma$; (a) zeigt die Δ_2 -artigen Bänder bei Photonenenergien 105–110 eV (rote Hilfslinien) und (b) die Δ_1 -artigen (blaue Hilfslinien), $h\nu$ 155–160 eV, wobei die durchgezogenen (gestrichelten) Linien Majoritäts- (Minoritäts-) Bändern entsprechen. Die grünen gepunkteten Linien zeigen den Majoritätsoberflächenzustand.

kleineren Betrag als bei den Volumenbändern. Band $3\downarrow$ schneidet E_F dichter bei M und bei K als das paramagnetische Band 3. In Abbildung 4.6 (b) sind die ebenfalls austauschtaufgespaltenen Δ_1 -artigen Zustände gezeigt (blau). Bands $1\downarrow$ (dick gestrichelt) erreicht nun das Fermienergie bei K und Band $4\downarrow$ ist bei tiefen Temperaturen vollständig unbesetzt.

Das Aufspalten der Bänder ist auch in der ALH-Ebene zu beobachten, wie in Abbildung 4.7 gezeigt. Band $1/2\downarrow$ (dick gestrichelt) erreicht bei H die Fermienergie. Band $3/4\uparrow$ (dünne Linie) liegt am L-Punkt und Umgebung deutlich unterhalb E_F , wohingegen der Minoritätsanteil unbesetzt ist.

In Tabelle 4.2 sind alle gemessenen Energiepositionen der Gd-Bänder bei $T = 300$ K (paramagnetisch) und $T = 50$ K (ferromagnetisch) an den Hochsymmetriepunkten der Brillouinzone zusammengefasst. Band 2 zeigt am Γ -Punkt eine Austauschspaltung von $\Delta E_{ex} = 0.89 \pm 0.03$ eV, welche sehr gut mit den Ergebnissen anderer Photoemissionsstudien übereinstimmt [Kim 92, Schu 00, Mait 02]. In der Dissertation von Ch. Schüßler-Langeheine aus dem Jahre 1999 [Schu 99] wird die Temperaturabhängigkeit der Austauschspaltung des Bandes 2 bei Γ ausführlich diskutiert.

4.2.3 Theorie

Als eines der vier bei Raumtemperatur ferromagnetischen elementaren Metalle neben Fe, Co und Ni ist Gd seit vielen Jahrzehnten Gegenstand zahlreicher theo-

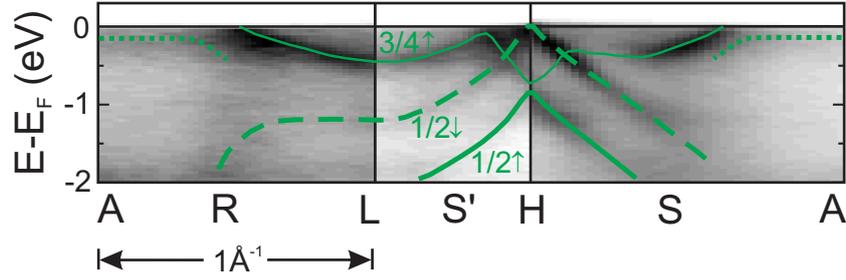


Abbildung 4.7: Ferromagnetische Bandstruktur von Gd ($T = 50$ K) entlang AL, LH und HA ($h\nu = 129\text{--}134$ eV). Die Bänder 1 und 2 (dicke grüne Linien) sowie 3 und 4 (dünne grüne Linie) sind entartet; durchgezogen dargestellt sind die Majoritätsbänder. Der Majoritätsoberflächenzustand ist grün gepunktet eingezeichnet.

Tabelle 4.2: Experimentelle Energiepositionen der kritischen Punkte von Gd relativ zu E_F (in eV) in paramagnetischer ($T = 300$ K) und ferromagnetischer ($T = 50$ K) Phase (Fehlerbalken ± 30 meV).

| Band 1 | Γ | M | K | Band 3 | M | K |
|----------|----------|--------------------|--------------------|----------|--------------------|--------------------|
| maj. | | | -0.89 | maj. | -1.26 | -1.26 |
| para. | | -1.47 ^c | -0.50 ^b | para. | -0.87 ^b | -0.87 ^c |
| min. | | -1.09 | 0.00 ^a | min. | -0.39 | -0.47 |
| Band 2 | Γ | M | K | Band 4 | M | K |
| maj. | -2.26 | -1.71 | -0.89 ^c | maj. | -0.46 ^b | -0.89 |
| para. | -1.87 | -1.28 | -0.44 ^c | para. | -0.14 | -0.19 |
| min. | -1.37 | -0.79 | 0.00 ^a | min. | | |
| Band 1/2 | | L | H | Band 3/4 | L | H |
| maj. | | -2.10 | -0.90 | maj. | -0.44 | -0.65 |
| para. | | -1.51 | -0.46 | para. | -0.09 ^c | -0.46 |
| min. | | -1.20 | 0.00 ^a | min. | | |

^aBand kreuzt Fermineiveau am Hochsymmetriepunkt

^bFehlerbalken ± 50 meV

^cFehlerbalken ± 80 meV

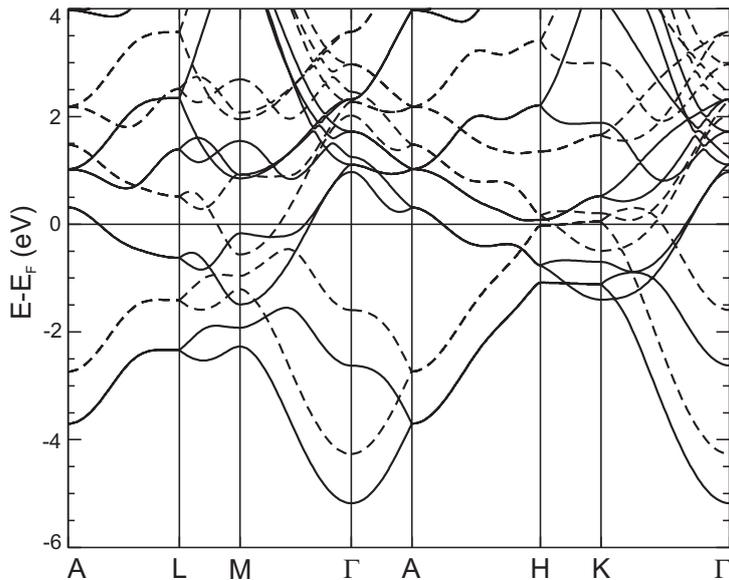


Abbildung 4.8: Berechnete Bandstruktur von Gd in der ferromagnetischen Phase nach Ref. [Kurz 02]. Zur Vereinfachung des Vergleichs mit dem Experiment sind hier Majoritäts- (durchgezogene Linien) und Minoritätszustände (gestrichelten Linien) in einem Diagramm zusammengefasst.

retischer Untersuchungen. Das starke Interesse ist auch darin begründet, dass Gd aufgrund der lokalisierten, halb gefüllten und daher radialsymmetrischen $4f$ -Schale ($L = 0$, $J = S = 7/2$) (s. Tab. 2.1) einen prototypischen Heisenberg-Ferromagneten darstellt. An dieser Stelle soll kein Überblick über die zahlreichen bislang veröffentlichten Ergebnisse von Bandstrukturrechnungen zu Gd gegeben werden, vielmehr sei auf die Artikel [Stic 85, Ahuj 94, Kurz 02, Sant 04] und die darin aufgeführten Referenzen verwiesen. In ihren Einleitungen geben sie Zusammenfassungen der verschiedenen theoretischen Ansätze und diskutieren die mit ihnen verbundenen Schwierigkeiten bei der Beschreibung der magnetischen Eigenschaften der Bandstruktur von Gd. Darüber hinaus zeigen sie Bandstrukturrechnungen für Gd in einigen Hochsymmetrierichtungen, die alles in allem untereinander eine gute generelle Übereinstimmung aufweisen. In Details gibt es zwischen den verschiedenen Modellen Abweichungen bei den Energiepositionen der Bänder, die zur Folge haben, dass gewisse Aspekte der Bandstruktur einer Rechnung besser mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmen als bei den anderen. Welche der theoretischen Modelle jedoch im konkreten Fall die Messergebnisse besser wiedergibt, ist von Fall zu Fall — d.h. Position im \mathbf{k} Raum, Symmetrie- und Spincharakter des Bandes, etc. — verschieden.

Eine sehr gute Übereinstimmung mit meinen experimentellen Daten erzielen Kurz *et al.* [Kurz 02]. Abbildung 4.8 zeigt deren Bandstrukturrechnungen, die mit der FLAPW-Methode (*full-potential linearized augmented plane-wave*) im $4f$ -core-Modell⁵ errechnet wurden. Am Γ -Punkt werden für Band 2 in dieser Rechnung die Energiepositionen von -1.6 eV (Minoritätsband) und -2.6 eV (Majoritätsband) relativ zu E_F erzielt. Die Abweichung zum Experiment beträgt damit ca. 300 meV für Band $2\uparrow$ und 200 meV für Band $2\downarrow$ (Beide theoretischen Werte liegen

⁵Im $4f$ -core-Modell werden die $4f$ -Elektronen wie Rumpfelektronen behandelt; dies unterbindet ein Hybridisieren mit den Valenzelektronen.

bei zu niedrigen Energien). Damit wird im Vergleich zum Experiment die Austauschspaltung ΔE_{ex} um 100 meV überschätzt. Die Ursache hierfür ist nicht der Temperaturunterschied zwischen Theorie (Grundzustand, $T = 0$ K) und Experiment ($T = 50$ K), da ΔE_{ex} für Gd bei 50 K bereits bis auf einige wenige meV der maximalen Aufspaltung entspricht [Schu 00]. Vielmehr stellt diese Diskrepanz einen Artefakt der Rechnungen dar. Alles in allem wird zwischen Theorie und Experiment eine bessere Übereinstimmung für die Minoritätszustände erreicht.

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit ferromagnetischem Tb, bei dem aufgrund der $4f^8$ -Besetzung ein $4f$ -Elektronenspin gepaart und damit der Gesamtspin pro Atom $S = 6$ ist. Terbium zeigt daher in der ferromagnetischen Phase eine geringere Austauschspaltung als Gd, welche Unterschiede in den Bandstrukturen nach sich zieht. Ein detaillierter, quantitativer Vergleich experimenteller und theoretischer Ergebnisse wird vorgenommen.

4.3 Terbium in der ferromagnetischen Phase

In der Literatur finden sich bislang wenige Arbeiten, die sich eingehend mit der elektronischen Bandstruktur von Tb beschäftigen. Wu *et al.* [Wu 90] zeigen für die paramagnetische Phase Rechnungen entlang einiger Hochsymmetrierichtungen sowie Photoemissionsmessungen an einem Tb-Einkristall entlang ΓA . Aufgrund einer Fe Kontamination der Oberfläche des Kristalls sind die Positionen der Bänder zu niedrigeren Energien relativ zum Ferminiveau verschoben. Die Messungen mussten daher später wiederholt werden [Wu 92]. Rechnungen zur Bandstruktur von Tb stellen eine größere Herausforderung dar als solche für Gd. Dies liegt an der bei Tb mit acht Elektronen gefüllten, nicht sphärisch symmetrischen $4f$ -Schale, die starke magnetokristalline Anisotropien und eine signifikante Spin-Bahn-Wechselwirkung hervorruft. Erste relativistische Rechnungen zu Tb in der paramagnetischen Phase führte Jackson im Jahre 1969 durch [Jack 69]. Einige ferromagnetische Bänder sind in Referenz [Ahuj 94] gezeigt. Ein vollständiges Bild der Tb-Bandstruktur fehlt jedoch in den genannten Referenzen.

Im Kapitel 4.3.1 werden winkelaufgelöste Photoemissionsdaten mit Rechnungen verglichen. Letztere sind im Rahmen der Kooperation mit dem Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich, von G. Bihlmayer und S. Blügel durchgeführt worden. Für Details zu den theoretischen Modellen sei auf unsere gemeinsame Veröffentlichung [Dobr 07a] verwiesen. Die Energielagen der Bänder an allen Hochsymmetriepunkten der Brillouinzone (kritische Punkte) werden aufgelistet und Abweichungen zwischen Experiment und Theorie diskutiert.

Bei der Betrachtung der Energielagen der Majoritäts- und Minoritätsbänder fällt auf, dass Unterschiede in der Austauschspaltung sowohl zwischen verschiedenen Bändern vorliegen, als auch innerhalb eines Bandes an verschiedenen Stellen der Brillouinzone. Solche Abhängigkeiten vom Wellenvektor \mathbf{k} sind für Fe, Co, Ni und Gd bereits bekannt, an Tb wurden sie jedoch bislang noch nicht beobachtet (Kap. 4.3.2).

4.3.1 Vergleich experimenteller und theoretischer Ergebnisse

Abbildung 4.9 vergleicht die bei $T = 25$ K gemessene elektronische Bandstruktur von Tb (a,b) mit Rechnungen (c) entlang der Hochsymmetrierichtungen ΓM , MK und $K\Gamma$. Die in (a) gezeigten Bänder weisen eine Δ_2 -artige Symmetrie auf. Rote Hilfslinien geben ihre Dispersionen wieder. Die dicken Linien markieren das austauschtaufgespaltene Band $2\uparrow$ (Majoritätsanteil, durchgezogene Linie) und $2\downarrow$ (Minoritätsanteil, gestrichelte Linie). Dünne Linien zeigen Band $3\uparrow$ (durchgezogen) und $3\downarrow$ (gestrichelt). Generell werden die Minoritätsbänder mit einer größeren Maximalintensität beobachtet als die zugehörigen Majoritätsbänder. Ursache hierfür sind die unterschiedlichen Lebensdauererweiterungen (s. Abb. 4.12).

In der Symmetriebandlücke bei Γ wird, wie auch bei Gd, der Majoritätsanteil des d -artigen (0001)-Oberflächenzustands beobachtet (grüne gepunktete Linien in (a) und (b)). Für Tb liegt er bei einer Energie von -0.07 ± 0.03 eV relativ zu E_F . Der Minoritätsoberflächenzustand liegt oberhalb von E_F und ist somit mittels inverser Photoemission (s. Ref. [Wesc 96]) oder Rastertunnelspektroskopie zugänglich (s. Ref. [Bode 99, Wegn 06]).

In Abbildung 4.9(b) sind die Δ_1 -artigen Bänder abgebildet, wobei die dicken Linien die Bänder $1\uparrow$ (durchgezogen) und $1\downarrow$ (gestrichelt) bezeichnen. Die dünne durchgezogene Linie gibt den Verlauf von Band $4\uparrow$ wieder, das korrespondierende Minoritätsband befindet sich hier vollständig oberhalb von E_F . Darüber hinaus sind in (b) auch Spuren der Δ_2 -artigen Bänder zu erkennen, die gemäß der Dipolauswahlregeln hier nicht zu sehen sein sollten. Dies tritt insbesondere entlang ΓM und ΓK auf, und zwar dort, wo in (a) Band $2\downarrow$ mit besonders starker Intensität beobachtet wird. Als mögliche Gründe hierfür seien Streuung an Oberflächendefekten wie auch ein Aufweichen der klassischen Dipolauswahlregeln durch relativistische Effekte angeführt (wie bereits in der Diskussion von Abb. 4.2 angesprochen). Des Weiteren begünstigt die Tb $4d \rightarrow 4f$ Resonanz (Kap. 2.4.2) das Auftreten von Bändern anderer Symmetrie, da in ihrem Zusammenhang Augerprozesse eine starke Rolle spielen, die nicht den Dipolauswahlregeln der Photoemission unterliegen.

Die berechnete Bandstruktur ist in Abbildung 4.9(c) gezeigt⁶. Rote und blaue Symbole entsprechen Δ_2 - bzw. Δ_1 -artigen Bändern, wobei Majoritätszustände mit ausgefüllten und Minoritätszustände mit offenen Symbolen bezeichnet sind. Vollständig unbesetzte Bänder sind mit (+) markiert. Da hier Rechnungen der Volumenbandstruktur gezeigt sind, ist in (c) kein Oberflächenzustand vorhanden. Alles in allem wird eine sehr gute Übereinstimmung mit den Photoemissionsmessungen erzielt. In einigen Details gibt es jedoch Abweichungen, die im Zusammenhang mit den Tabellen 4.3 und 4.4 diskutiert werden, wie beispielsweise eine leicht

⁶Den Bandstrukturrechnungen liegt DFT in der *generalized-gradient*-Näherung nach Perdew *et al.* [Perd 96] zugrunde. Es wurde die FLAPW-Methode [Wimm 81, Wein 82, Blug 06] in der FLEUR-Implementierung angewendet. Die Tb-Gitterkonstante betrug $a = 3.60$ Å und das c/a -Verhältnis 1.581. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung wurde berücksichtigt. Die Rechnungen sind selbstkonsistent, wie in Ref. [Li 90] beschrieben. Weitere Details sind in Ref. [Dobr 07a] zu finden.

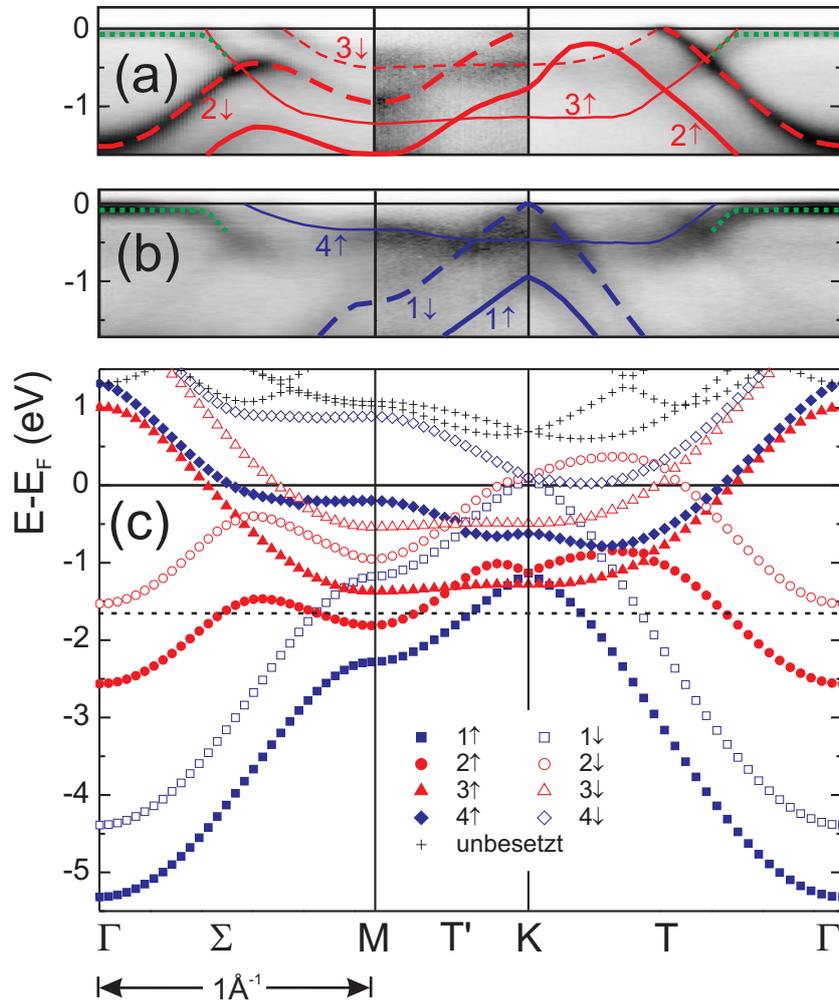


Abbildung 4.9: Ferromagnetische Bandstruktur von Tb ($T = 25$ K) entlang Γ M, MK und $K\Gamma$, publiziert in Ref. [Dobr 07a]. (a) Δ_2 -artige Bänder (rote Hilfslinien), gemessen bei Photonenenergien zwischen 105 eV bei Γ und 110 eV bei K und (b) Δ_1 -artige Bänder (blau), $h\nu = 155\text{--}160$ eV. Durchgezogene (gestrichelte) Linien entsprechen Majoritäts-(Minoritäts-)bändern. Die grün gepunkteten Linien in (a) und (b) markieren den Majoritätsoberflächenzustand. In (c) ist die berechnete Volumenbandstruktur dargestellt. Rote (blaue) Symbole entsprechen Δ_2 - (Δ_1 -) artigen Bändern, vollständig unbesetzte Bänder sind mit (+) markiert. Der Bereich zwischen E_F und der kurz gestrichelten Linie entspricht dem experimentellen Energiefenster.

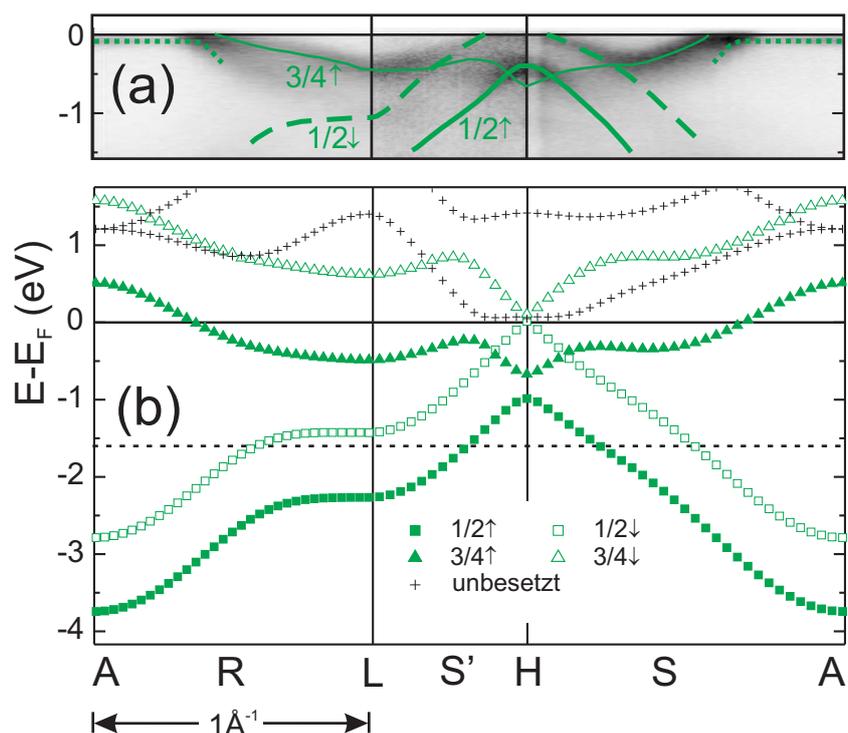


Abbildung 4.10: Ferromagnetische Bandstruktur von Tb entlang AL, LH und HA, publiziert in Ref. [Dobr 07a]. (a) Gemessen bei $T = 25$ K und Photonenenergien zwischen 85 eV bei A und 90 eV bei H, durchgezogene (gestrichelte) grüne Hilfslinien zeigen den Verlauf der Majoritäts- (Minoritäts-)bänder; die Bänder 1 und 2 (dicke Linien) sowie 3 und 4 (dünne Linie) sind in der ALH-Ebene entartet. Die grünen gepunkteten Linien geben den Oberflächenzustand wieder. In (b) ist die berechnete Volumenbandstruktur abgebildet.

überschätzte Austauschspaltung seitens der Theorie.

Abbildung 4.10 zeigt den Vergleich der (a) experimentellen bestimmten mit (b) der berechneten Bandstruktur entlang AL, LH und HA. Die grünen Hilfslinien in (a) geben den Verlauf von Band $1/2\uparrow$ (dicke durchgezogene Linie) und Band $1/2\downarrow$ (dicke gestrichelte Linie) und Band $3/4\uparrow$ (dünne Linie) wieder. Band $3/4\downarrow$ befindet sich oberhalb von E_F . Der Majoritätsoberflächenzustand ist mit einer grün gepunkteten Linie markiert. Die Rechnungen (b) geben den Verlauf der experimentellen Banddispersionen gut wieder, wie auch die Energielage von Band $3/4\uparrow$. Die theoretischen Bänder $1/2\uparrow$ und $1/2\downarrow$ sind jedoch zu niedrigeren Energien verschoben. Generell ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment in der ALH-Ebene nicht so gut wie in der Γ MK-Ebene; die Abweichungen werden weiter unten diskutiert.

Wie auch bereits für Y und Gd werden aus den in Kapitel 4.1 genannten Gründen keine experimentellen Banddispersionen senkrecht zur Oberfläche gezeigt. Die Verknüpfungen der Bänder in der Γ MK- und der ALH-Ebene sind an-

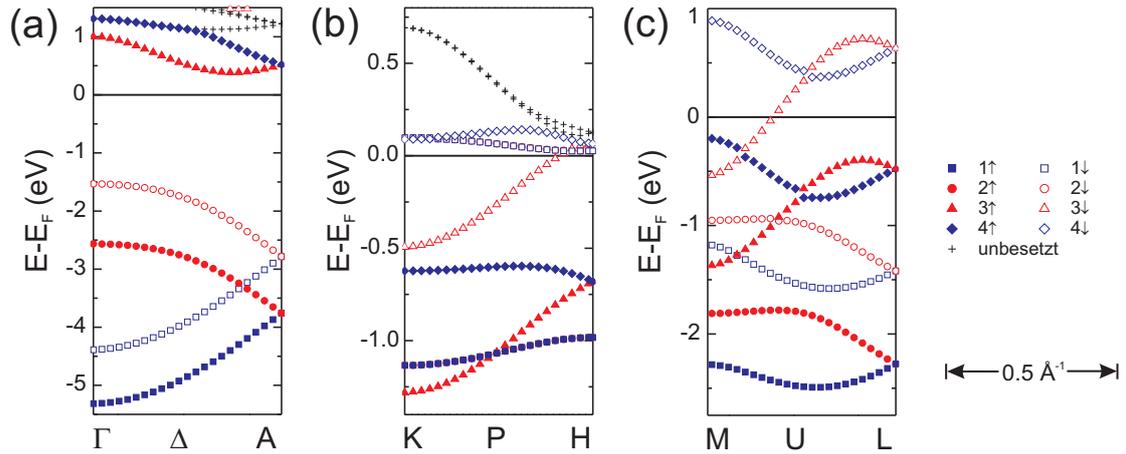


Abbildung 4.11: Berechnete Bandstruktur von Tb, publiziert in Ref. [Dobr 07a] in (a) Γ A-, (b) KH- und (c) ML-Hochsymmetrierichtung (man beachte die unterschiedlichen Skalierungen der Energieachsen). Rote (blaue) Symbole geben Δ_2 - (Δ_1 -) artige Bändern wieder; ausgefüllte Symbole markieren Majoritätszustände und offene Symbole Minoritätszustände. Unbesetzte Bänder sind mit (+) gekennzeichnet. In KH-Richtung sind die Bänder 1 und 2 degeneriert.

hand von Abbildung 4.11 zu erkennen, wobei (a) Rechnungen zu Γ A, (b) zu KH und (c) zu ML zeigen. Das Zusammenlaufen der Bänder 1 und 2 sowie 3 und 4 auf dem Weg von der Γ MK-Ebene zur ALH-Ebene ist gut zu erkennen. Die Bänder $1\uparrow$ und $2\uparrow$ sind entlang KH entartet, gleiches gilt für $1\downarrow$ und $2\downarrow$.

In Tabelle 4.3 sind die experimentellen und theoretischen Energiepositionen der Bänder an den Hochsymmetriepunkten der Brillouinzone (kritische Punkte) aufgelistet. Sie wurden durch Anfitzen der Photoelektronenspektren an den entsprechenden Punkten des \mathbf{k} -Raums bestimmt (Beispielspektren und näheres zum Fitmodell finden sich im folgenden Kapitel). An den Punkten A, L und H sind die Bänder 1 und 2 entartet, weshalb sie zusammen betrachtet werden; gleiches gilt für die Bänder 3 und 4. Experimentell zugänglich sind die Werte zwischen 0 eV und -1.6 eV relativ zu E_F . An den Punkten Γ , M und K fällt auf, dass die Energielagen der Minoritätsbänder von der Theorie sehr gut wiedergegeben werden; die Abweichungen betragen 10–60 meV. Für die Majoritätszustände liegt die Theorie systematisch um etwa 200 meV unterhalb der experimentell beobachteten Werte (einzige Ausnahme ist Band $4\uparrow$ bei M). Dies hat zur Folge, dass seitens der Theorie die Austauschspaltung der Bänder um ca. 175 meV überschätzt wird. Eine analoge Abweichung der theoretischen und experimentellen Austauschspaltungen wurde bereits für den Gd(0001)-Oberflächenzustand in Referenz [Kurz 02] beobachtet. Wie anhand von Abbildung 4.10 zu erkennen ist, werden Dispersion und Energielage des Bandes $3/4\uparrow$ genau von der Theorie beschrieben, welches sich auch in einer guten Übereinstimmung der Energielagen bei L und H ausdrückt. Die theoretischen Bänder $1/2\uparrow$ und $1/2\downarrow$ hingegen liegen bei zu niedrigen Energien und ihre Austauschspaltung wird um ca. 250 meV überschätzt. Für Band $1/2\uparrow$

beträgt die Abweichung bei H sogar ca. 500 meV.

Im Rahmen von DFT-Rechnungen werden die Valenzelektronen als unabhängige Teilchen betrachtet. Diese Näherung trifft besser auf Valenzelektronen zu, in der Nähe der Fermienergie liegen. Grundsätzlich beschreiben daher DFT-Rechnungen die Energien von Elektronen um so schlechter, je weiter sie von der Fermienergie entfernt sind. Solche Elektronen weisen stärkeren Vielteilchen-Charakter auf. Dies ist eine mögliche Ursache dafür, dass die hier gezeigten Rechnungen zu ferromagnetischem Tb besser zum Experiment passende Ergebnisse für die Minoritätszustände liefern: Die besetzten Majoritätszustände sind weiter vom Fermienergielevel entfernt. Auch die von den DFT-Rechnungen überschätzte Austauschspaltung wird wahrscheinlich von der ungenauen Beschreibung der Majoritätselektronen hervorgerufen. Die hier angesprochenen Ursachen können allgemeine Trends in den Abweichungen zwischen Theorie und Experiment erklären. Im Einzelfall bestimmen konkrete Eigenschaften der Valenzzustände, wie Symmetrie, orbitaler Charakter und Wellenvektor, wie genau bestimmte Aspekte der Bandstruktur theoretisch beschrieben werden. Eine eingehende Analyse dieser Zusammenhänge liegt außerhalb des Rahmens meiner experimentellen Arbeit.

Die anhand von Tabelle 4.3 erkennbaren (zumeist leichten) Abweichungen in den Energielagen der Bänder ziehen Unterschiede bei den Positionen ihrer Kreuzungspunkte mit E_F zwischen Experiment und Theorie nach sich. Die Fermivektoren stellen die Verbindungslinie zwischen diesen Kreuzungspunkten und Γ dar und sollen im Folgenden für die Hochsymmetrierichtungen der Brillouinzone diskutiert werden. Im freie-elektronenartigen Fall (Kap. 2.3) sind alle Fermivektoren, die definiert sind als die Wellenvektoren $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ der elektronischen Zustände am Fermienergielevel, gleich lang, d.h. ihre Beträge $|\mathbf{k}_F|$ sind identisch. Die Fermifläche von Tb (s. Kap. 5 und 6) ist um einiges komplexer. Sie unterscheidet sich stark von denen der Metalle, die wie beispielsweise Cu oder die Edelmetalle eine nahezu sphärische, freie-elektronenartige Fermifläche aufweisen. Wie in den Abbildungen der Tb-Bandstruktur zu sehen, kreuzen die Tb-Bänder die Fermienergie an zahlreichen Stellen mit verschiedenen $|\mathbf{k}_F|$.

Die Positionen der Kreuzungspunkte der Bänder mit E_F sind in Tabelle 4.4 aufgeführt⁷. Für die Hochsymmetrierichtungen ΓM , ΓK , AL und AH wird der Betrag

⁷Zur Bestimmung der experimentellen Fermivektoren \mathbf{k}_F wurden verschiedene Methoden angewendet. Die zuverlässigsten Ergebnisse wurden mit der Kombination der Dispersionsmethode (*dispersion method*) und der Methode der maximalen Intensität (*maximum intensity method*) erzielt. Bei Ersterer wird der Schnittpunkt des Bandes mit E_F aus seinen Positionen in einer Serie von EDCs (*energy distribution curves*) bei verschiedenen \mathbf{k}_{\parallel} extrapoliert. Letztere Methode bestimmt den Schnittpunkt eines Bandes mit dem Fermienergielevel als die Stelle maximaler Intensität in der MDC (*momentum distribution curve*) für $E = E_F$. Die hier genannten Methoden zur Bestimmung von Fermivektoren sind — zusammen mit weiteren Verfahren — ausführlich in Referenz [Bori 01] diskutiert und ihre Vor- und Nachteile erläutert. Experimentelle Werte werden nur für die Abschnitte der Brillouinzone angegeben, die parallel zur Oberfläche sind. Senkrecht zur Oberfläche, d.h. in KH und ML , sind die im Experiment beobachteten Intensitäten der Bänder (kleine Übergangsmatrixelemente) so gering, dass sie von Untergrundeffekten überdeckt werden; eine aussagekräftige Bestimmung

Tabelle 4.3: Vergleich experimenteller ($T = 25$ K) und theoretischer Energiepositionen der ferromagnetischen Bänder an Hochsymmetriepunkten der Brillouinzone (kritische Punkte) relativ zu E_F (in eV), publiziert in Ref. [Dobr 07a]. Majoritätszustände sind mit \uparrow und Minoritätszustände mit \downarrow gekennzeichnet. Die experimentellen Fehlerbalken betragen ± 30 meV.

| | | | | | | |
|----------|-------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Band 1 | $\Gamma \uparrow$ | $\Gamma \downarrow$ | M \uparrow | M \downarrow | K \uparrow | K \downarrow |
| Exp. | | | | -1.20 | -0.94 | 0.00 ^a |
| Theor. | -5.32 | -4.39 | -2.28 | -1.18 | -1.13 | 0.10 |
| Band 2 | $\Gamma \uparrow$ | $\Gamma \downarrow$ | M \uparrow | M \downarrow | K \uparrow | K \downarrow |
| Exp. | | -1.50 | -1.60 ^b | -0.89 | -0.89 ^c | 0.00 ^a |
| Theor. | -2.56 | -1.53 | -1.81 | -0.95 | -1.13 | 0.10 |
| Band 3 | $\Gamma \uparrow$ | $\Gamma \downarrow$ | M \uparrow | M \downarrow | K \uparrow | K \downarrow |
| Exp. | | | -1.20 ^b | -0.50 | -1.07 ^b | -0.48 ^b |
| Theor. | 1.01 | 1.96 | -1.37 | -0.54 | -1.28 | -0.49 |
| Band 4 | $\Gamma \uparrow$ | $\Gamma \downarrow$ | M \uparrow | M \downarrow | K \uparrow | K \downarrow |
| Exp. | | | -0.41 | | -0.46 | |
| Theor. | 1.31 | 2.34 | -0.20 | 0.89 | -0.62 | 0.10 |
| Band 1/2 | A \uparrow | A \downarrow | L \uparrow | L \downarrow | H \uparrow | H \downarrow |
| Exp. | | | | -1.02 ^b | -0.46 ^c | |
| Theor. | -3.76 | -2.79 | -2.28 | -1.42 | -0.98 | 0.03 |
| Band 3/4 | A \uparrow | A \downarrow | L \uparrow | L \downarrow | H \uparrow | H \downarrow |
| Exp. | | | -0.47 | | -0.76 ^c | |
| Theor. | 0.52 | 1.60 | -0.48 | 0.64 | -0.68 | 0.07 |

^aBand kreuzt Fermineiveau bei K

^bFehlerbalken ± 50 meV

^cFehlerbalken ± 80 meV

Tabelle 4.4: Vergleich experimenteller und theoretischer Fermivektoren (in \AA^{-1}) in Hochsymmetrierichtung der Brillouinzone, publiziert in Ref. [Dobr 07a]; die experimentellen Fehlerbalken betragen ± 0.03 \AA .

| Abschn. | Dist. | Band | Exp. | Theor. | Abschn. | Dist. | Band | Exp. | Theor. | |
|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|------------------|-------|----------------|------------------|--------|------|
| ΓM | 1.01 | 3 \uparrow | 0.37 | 0.39 | AL | 1.01 | 3/4 \uparrow | 0.51 | 0.36 | |
| | | 4 \uparrow | 0.52 | 0.48 | LH | | 0.58 | 1/2 \downarrow | 0.47 | 0.57 |
| | | 3 \downarrow | 0.66 | 0.65 | AH | | 1.16 | 3/4 \uparrow | 0.50 | 0.39 |
| MK | 0.58 | 2 \downarrow | 0.58 | 0.47 | 1/2 \downarrow | 1.09 | | 1.15 | | |
| ΓK | | 1.16 | 1 \downarrow | 0.58 | 0.54 | KH | 0.55 | 3 \downarrow | | 0.46 |
| | 3 \uparrow | | 0.37 | 0.41 | ML | 0.55 | 3 \downarrow | | 0.19 | |
| | 4 \uparrow | | 0.50 | 0.45 | | | | | | |
| | 2 \downarrow | | 0.65 | 0.60 | | | | | | |
| | 3 \downarrow | | 0.65 | 0.69 | | | | | | |
| 1 \downarrow | 1.15 | 1.13 | | | | | | | | |

der Impulskomponente parallel zur Oberfläche $|(k_x, k_y)|$ angegeben. In MK, ML, KH und LH wird der Abstand zum Startpunkt der jeweiligen Hochsymmetrielinie der Brillouinzone aufgeführt (z.B. ist dies für den Abschnitt MK der M Punkt). Der Aufbau der Tabelle wird an folgendem Beispiel erläutert: In Abschnitt ΓM (erste Spalte), mit reziproker Distanz Γ nach M von 1.01 \AA^{-1} (zweite Spalte), kreuzen die Bänder $3\uparrow$, $4\uparrow$ und $3\downarrow$ das Fermi-niveau (dritte Spalte) in den experimentellen Abständen 0.37 \AA^{-1} , 0.52 \AA^{-1} bzw. 0.66 \AA^{-1} vom Γ -Punkt (vierte Spalte). Die dazugehörigen theoretischen Werte finden sich in Spalte fünf. Die ΓA -Richtung ist nicht aufgeführt, da dort kein Band das Fermi-niveau kreuzt.

In den Richtungen ΓM , MK und ΓK stimmen Experiment und Theorie sehr gut überein; die Abweichungen sind kleiner als die experimentellen Fehlerbalken (außer für die Bänder $2\downarrow$ und $4\uparrow$). Entlang AL, LH und AH gibt es größere Abweichungen bei den Fermivektoren. Die Rechnungen von Ahuja *et al.* [Ahu94] liefern für AL und AH besser zum Experiment passende Fermivektoren, allerdings bei gleichzeitig deutlich schlechterer Übereinstimmung in der ΓMK -Ebene. Ursachen sind schwer zu identifizieren, da die Autoren keine Details ihre Rechnungen angeben.

Vergleicht man die ferromagnetischen Bandstrukturen von Tb mit denen von Gd, so zeigt sich ein weitgehend ähnliches Verhalten der Dispersionen und Energielagen der jeweiligen Bänder. Es fällt allerdings auf, dass für Tb die Majoritäts- und Minoritätsbänder näher zusammen liegen als bei Gd, die Austauschspaltung ΔE_{ex} also geringer ist. Als Beispiel seien hier die Gd- und Tb-Bänder $3\uparrow$ und $3\downarrow$ angeführt, die bei M ein $\Delta E_{ex} = 0.87 \pm 0.04 \text{ eV}$ (Gd) bzw. $\Delta E_{ex} = 0.70 \pm 0.05 \text{ eV}$ (Tb) zeigen (vgl. Tab. 4.2 und 4.3). Die Abnahme von ΔE_{ex} innerhalb der schweren Lanthanidmetalle wurde in der Literatur eingehend untersucht. Photoemissionsstudien [Schu 00, Schu 01, Wesc 01] zeigen eine nahezu lineare Abhängigkeit⁸ vom magnetischen Spinmoment der $4f$ -Schale, das für Gd $7 \mu_B$ und für Tb $6 \mu_B$ beträgt, die im Rahmen der experimentellen Auflösungen meiner Messungen reproduziert werden kann.

4.3.2 Austauschspaltung in Abhängigkeit von \mathbf{k}

Bereits in den sechziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts wurden Abhängigkeiten der magnetischen Kopplung von den Wellenvektoren \mathbf{k} der beteiligten elektronischen Zustände diskutiert [Wats 65, Wats 66, Wats 69a, Wats 69b]. Es ist naheliegend, dass sich diese in einer Abhängigkeit der Austauschspaltung ΔE_{ex} vom Symmetriecharakter des Bandes und somit vom Wellenvektor \mathbf{k} ausdrückt. Für Ni wurde mittels spin- und winkelauflösender Photoemission von Kämper *et al.* [Kamp 90] eine entlang der ΓL -Hochsymmetrielinie um etwa 100 meV zunehmende ΔE_{ex} beobachtet und mit einer Änderung des Symmetriecharakters des

der experimentellen Fermivektoren ist somit in z -Richtung nicht möglich.

⁸Geringfügige Abweichungen von der Proportionalität innerhalb der schweren Lanthanidmetalle beobachten Wegner *et al.* [Wegn 06] mittels Rastertunnelspektroskopie (STS).

Bandes in Verbindung gebracht. Auch für Fe [Turn 83] und Co [Alke 94] gibt es Photoemissionsstudien, die eine sich mit \mathbf{k} ändernde ΔE_{ex} zeigen. Analoge Effekte für Gd deuten sich in den Referenzen [Li 92a, Li 92b] an; die von Waldfried *et al.* [Wald 98] durchgeführten Untersuchungen an auf Mo(112) aufgewachsenen verspannten Gd(0001)-Filmen zeigt deutliche Effekte. Für Gd-Volumenzustände zeigen Rechnungen von Nolting *et al.* [Nolt 94] und Santos *et al.* [Sant 04] eine sich schwach mit \mathbf{k} ändernde ΔE_{ex} . In den in Abbildung 4.8 gezeigten Rechnungen von Kurz *et al.* [Kurz 02], finden sich für verschiedene Bänder um bis zu 250 meV voneinander abweichende ΔE_{ex} -Werte. Innerhalb eines Paares austauschtaufgespalte-ner Bänder sind die Effekte eher klein ($\lesssim 50$ meV), wobei entlang bestimmter Hochsymmetrierichtungen durchaus größere maximale Änderungen vorhergesagt werden, beispielsweise eine Zunahme von ΔE_{ex} um etwa 250 meV für Band 1 von Γ nach K. In der Literatur wurde für Tb über \mathbf{k} -Abhängigkeiten der Austauschspaltung meines Wissens bislang nicht berichtet; ich beobachte zu Gd vergleichbare Effekte.

Eine genaue experimentelle Bestimmung einer sich mit dem Wellenvektor ändernden ΔE_{ex} ist in den Bereichen der Brillouinzone möglich, wo sich sowohl Majoritäts- als auch Minoritätsband mit einer so hohen Photoemissionsintensität beobachten lassen, dass sie sich deutlich vom Untergrund sowie von weiteren Bändern abheben. Das Detektorbild, das rechts in Abbildung 4.12 gezeigt ist, gibt die Bandstruktur entlang der gestrichelten Linie A–B in der Γ MK-Ebene wieder und erfüllt für Band 2 (dicke rote Hilfslinien) die oben genannten Voraussetzungen. Zum Photoemissionsspektrum am Punkt A (Abb. 4.12(a)) tragen die Bänder $2\uparrow$ und $2\downarrow$ sowie $3\uparrow$ bei, die in der Fitanalyse mittels durchgezogener Linien dargestellt sind. Am Punkt B (Abb. 4.12(b)) ist im Fit zusätzlich Band $3\downarrow$ zu berücksichtigen, das sich bei A oberhalb von E_F befindet. Für Band 2 beträgt die Austauschspaltung bei A 0.87 ± 0.02 eV und nimmt hin zu B um 0.09 eV auf 0.78 ± 0.02 eV ab. Für Band 3 beträgt die Austauschspaltung bei B 0.63 ± 0.05 eV und ist somit geringer als bei Band 2.

Es soll nun in kurzer Form auf das hier verwendete Fitmodell eingegangen werden. Die Intensitätsmaxima der Bänder wurden, wie in zahlreichen Photoemissionsstudien üblich [Schu 00, Schu 01, Wesc 01], mit Lorentzfunktionen beschrieben. Diese wurden numerisch mit einer Gaußverbreiterung gefaltet, die die apparative Auflösung widerspiegelt; sie wurde als im Rahmen der Fits freier Parameter zu 60 meV (FWHM) bestimmt. Die Maxima der Bänder $2\uparrow$ und $2\downarrow$ zeigen bei A und B (nahezu) gleiche Amplituden, ihre Lorentzbreiten sind jedoch unterschiedlich. Am Punkt A beträgt sie für Band $2\uparrow$ 350 meV bzw. für Band $2\downarrow$ 120 meV. Grund hierfür ist die für die Majoritätszustände geringere Lebensdauer des Photolochs (s. hierzu die Diskussion von Abb. 4.2 auf Seite 47). Zur Beschreibung der in Abbildung 4.12 gezeigten Spektren war es notwendig, einen Untergrund einzuführen (gestrichelte Linien in (a) und (b)). Er setzt sich aus der Summe eines konstanten Beitrags und einer Lorentzfunktion mit dem im Fit bei -2.3 eV festgehaltenem Schwerpunkt zusammen. Bei dieser Energie liegt die $^8S_{7/2}$ Komponente des Tb-4f-Multipletts (Abb. 3.6 zeigt Tb-4f-Spektren), das bei dieser Photonenenergie um

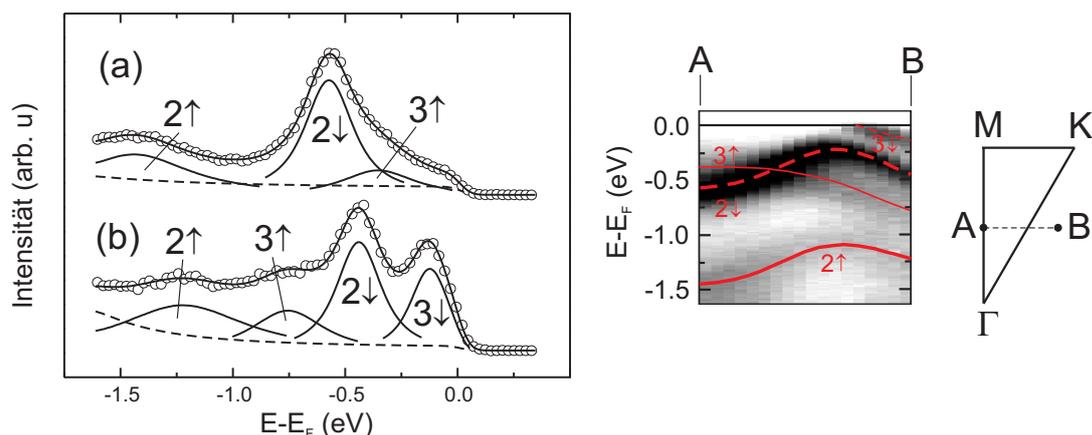


Abbildung 4.12: Photoemissionsspektren der austauschaufgespaltenen Tb-Valenzbänder ($T = 25$ K, $h\nu = 107$ eV) an den Punkten (a) A und (b) B (rechts abgebildet). Die durchgezogene Linie durch die Datenpunkte gibt das Ergebnis der Fitanalyse wieder. Die zu (a) und (b) beitragenden Bänder sind in den Fitanalysen aufgeschlüsselt (durchgezogene Linien), der jeweilige Untergrund wird durch die gestrichelten Linien wiedergegeben (s. Text). Für Band 2 nimmt ΔE_{ex} von A nach B um 90 meV ab. Rechts ist das winkelaufgelöste Detektorbild entlang der Linie A–B gezeigt; dicke (dünne) rote Hilfslinien folgen dem Verlauf von Band 2 (Band 3), wobei durchgezogene Linien Majoritäts- und gestrichelte Linien Minoritätsbändern entsprechen.

mehrere Größenordnungen intensiver ist als die Valenzbänder. Seine hochenergetische Flanke reicht bis in die Spektren in Abbildung 4.12 hinein. Testweise wurde auch ein integraler Untergrund (in der Literatur auch als „*Shirley background*“ bezeichnet, s. S. 144 in Ref. [Hufn 95]) eingeführt, welches die Fitresultate und insbesondere die Energielagen der Einzelkomponenten nur unwesentlich beeinflusste. Gleiches gilt für eine asymmetrische Linienform der Valenzbänder.

Im Folgenden werden allgemeine Trends bei den Austauschspaltungen der Bänder in der Γ MK-Ebene anhand der theoretischen Ergebnisse diskutiert. Die Theorie gibt Zugang zu den Energielagen der unbesetzten Zustände, wie auch zu denen, die außerhalb des experimentellen Detektorfensters liegen. Dort wo es möglich ist, werden die theoretischen Werte durch das Experiment verifiziert.

Wie in Tabelle 4.3 zu sehen, ist die Austauschspaltung der Bänder an den Hochsymmetriepunkten unterschiedlich. Für Band 1 nimmt ΔE_{ex} von 0.9 eV bei Γ über 1.1 eV bei M auf 1.23 eV bei K zu. Band 2 zeigt eine Abnahme von 1.03 eV auf 0.86 eV von Γ nach M und einen Anstieg von M nach K auf 1.23 eV. Dieser Trend für MK wird auch in den experimentellen Daten beobachtet. Band 2 ist bei M um 0.71 ± 0.05 eV aufgespalten und bei K um mehr als 0.89 eV. Mittels Photoemission lässt sich Band 2 \downarrow nicht bis an den K-Punkt verfolgen, da es nahe bei K das Ferminiveau kreuzt und bei K unbesetzt ist (s. Abb. 4.9). Der Wert von 0.89 eV ist somit eine Untergrenze für ΔE_{ex} . Der seitens der Theorie um ca. 200 meV überschätzte Wert für ΔE_{ex} entspricht der bereits im Zusammenhang mit Tabelle 4.3 beobachteten Systematik, die ein Artefakt der DFT-Rechnungen dar-

stellt (beobachtet z.B. in Ref. [Kurz 02]). Für Band 3 nimmt ΔE_{ex} von 0.95 eV bei Γ über 0.83 eV bei M zu 0.79 eV bei K ab, zeigt also einen Trend mit umgekehrtem Vorzeichen wie Band 1, dessen Aufspaltung insgesamt größer ist. Experimentell findet sich für Band 3 ebenfalls eine Abnahme von ΔE_{ex} von 0.70 ± 0.06 eV bei M zu 0.59 ± 0.07 eV bei K, die allerdings in der Größenordnung des experimentellen Fehlerbalkens liegt. Band 4 zeigt eine Zunahme von Γ nach M und eine Abnahme von M nach K und damit ein gegenläufiges Verhalten zu Band 2 (Band 4 \downarrow liegt oberhalb des Fermi-niveaus, sodass mittels Photoemission hierzu keine Aussage getroffen werden kann). Analoge Effekte finden sich auch für die ALH-Ebene.

Auf die Bandstruktur von Dy soll in diesem Kapitel nicht näher eingegangen werden. Sie zeigt im Vergleich zu Y, Gd und Tb keine unerwarteten Unterschiede. Der in Kapitel 4.3.1 diskutierte Trend der proportional zum $4f$ -Spinmoment abnehmenden Austauschspaltung von Gd zum Tb setzt sich bei Dy fort, d.h. die Dy-Majoritäts- und Minoritätsbänder liegen energetisch noch etwas dichter beisammen als bei Tb.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Bandstrukturen entlang der Hochsymmetrierichtungen entsprechen der klassischen Darstellungsweise von elektronischen Eigenschaften von Festkörpern. Im Rahmen meiner Arbeit erfolgte erstmals ein so umfassender quantitativer Vergleich von Dispersionen und Energiepositionen der Bänder eines $4f$ -Metalls an zahlreichen kritischen Punkten. Der Vergleich zeigt, dass heutige theoretische Methoden in der Lage sind, die magnetischen Eigenschaften der Lanthanidmetalle in der ferromagnetischen Phase relativ genau zu beschreiben. Es gibt jedoch auch signifikante Abweichungen: Beispiele sind die überschätzte Austauschspaltung und die systematisch größere Abweichung bei den Energielagen der Majoritätszustände im Vergleich zu den Minoritätszuständen sowie vom Experiment abweichende Dispersionen von Bändern in bestimmten Bereichen der Brillouinzone. Die hier vorgestellten Ergebnisse stellen eine experimentelle Referenz dar, anhand derer überprüft werden kann, bei welchen Aspekten der elektronischen Bandstruktur welcher der verschiedenen theoretischen Formalismen die exaktesten Übereinstimmungen mit dem Experiment erzielt. Meine Messungen zeigen, dass in den meisten Aspekten die FLAPW-Methode [Blug 06] in der FLEUR-Implementierung, wie sie am Forschungszentrum Jülich eingesetzt wird, momentan die am besten zu den experimentellen Daten passenden Berechnungen liefert. Es steht zu erwarten, dass eine eingehende Analyse der Ursachen für die hier gezeigten Abweichungen künftig zu einer weiteren Verbesserung theoretischer Modelle zur Beschreibung der Lanthanidmetalle führt.

Im Folgenden beschäftige ich mich mit den elektronischen Zuständen, die am Fermi-niveau liegen. Sie sind für makroskopische Eigenschaften eines Metalls verantwortlich, wie beispielsweise die Leitfähigkeit oder die spezifische Wärmekapazität. Auch bei den Fermiflächen soll darauf eingegangen werden, wie gut die Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Ergebnissen ist. In den Lanthanidmetallen spielen die elektronischen Zustände am Fermi-niveau eine besondere Rolle: Sie vermitteln die Kopplung zwischen den magnetischen $4f$ -Momenten und üben entscheidenden Einfluss auf die magnetische Ordnung aus.