

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die in dieser Arbeit gezeigten Photoemissionsmessungen stellen die umfassendste experimentelle Studie der elektronischen Bandstrukturen und Fermiflächen der Seltenen Erden dar. Es wurden die Metalle Gadolinium, Terbium und Dysprosium untersucht, die — wie auch die anderen schweren Lanthanidmetalle — einzigartige magnetische Eigenschaften aufweisen. Tb und Dy zeigen beispielsweise neben einer paramagnetischen Phase auch ferromagnetisch und helikal antiferromagnetisch geordnete Phasen. Gd ordnet ferromagnetisch. Die Elektronen der nur teilweise besetzten, stark lokalisierten $4f$ -Schale stellen die treibende Kraft für den Magnetismus dar. Die Kopplung zwischen den magnetischen Momenten erfolgt indirekt, mittels der Valenzelektronen (RKKY-Wechselwirkung). Es liegt auf der Hand, dass bei derartigen Systemen eine detaillierte Kenntnis der elektronischen Bandstruktur und Fermifläche für das Verständnis des Magnetismus unerlässlich ist.

Ergänzend wurden auch Untersuchungen an Yttrium durchgeführt, welches eine elektronische Bandstruktur und Fermifläche aufweist, die denen der schweren Lanthanidmetalle Gd, Tb und Dy in der paramagnetischen Phase sehr ähnlich sind. Wie in anderen Studien dient es als unmagnetisches Referenzsystem. Alle vier Metalle lassen sich als einkristalline Filme von hoher chemischer Reinheit epitaktisch auf W(110)-Substrate aufwachsen. Die Filmdicken für die vorliegende Studie betragen 10–20 nm. Die Qualität der Filme wurde mittels LEED-Aufnahmen und Rumpfniveauphotoelektronenspektren überprüft.

Unser bisheriges Wissen über die elektronische Struktur der Seltenen Erden basiert in weiten Teilen auf theoretischen Ergebnissen, wobei nicht klar ist, wie genau diese die elektronischen Eigenschaften beschreiben. Theoretische Studien erzielen im Allgemeinen untereinander eine gute generelle Übereinstimmung bei den Bandstrukturen für Y, Gd und Tb — in gewissen Aspekten zeigen sich jedoch Abweichungen. Dies gilt insbesondere für die Energielagen einiger Bänder und, damit einhergehend, für deren Schnittpunkte mit dem Fermi-niveau, welche wiederum die Form der Fermifläche bestimmen. Photoemissionsmessungen können Klarheit bringen, welches der theoretischen Modelle die genaueste Beschreibung der elektronischen Bandstruktur der $4f$ -Metalle liefert, und darüber hinaus, ob und an welchen Stellen noch grundsätzliche Schwierigkeiten bestehen. Die meisten der bislang durchgeführten Photoemissionsstudien an schweren Lanthanidmetallen konzentrierten sich lediglich auf die Γ A-Hochsymmetrielinie der hexagonalen Brillouinzone, sodass man aus experimenteller Sicht noch weit von einem vollständigen Bild entfernt war.

Bei den vorliegenden Photoemissionsmessungen am Strahlrohr 7.0.1 der

Advanced Light Source in Berkeley wurden sowohl die Photonenenergien als auch die Emissionswinkel der Photoelektronen über einen weiten Bereich variiert. Dies ermöglichte es erstmals, Datensätze aufzunehmen, die einige Volumenbrillouin-zonen umspannen und somit ein umfassendes experimentelles Bild der elektronischen Struktur der untersuchten Metalle liefern.

Für Photoemissionsmessungen der Dispersionen von Bändern und Fermikonturen senkrecht zur Probenoberfläche ist eine Variation der Photonenenergie notwendig. Aufgrund unterschiedlicher Wirkungsquerschnitte verändern sich die dabei beobachteten Intensitäten signifikant. Dies liegt vor allem an den $4d \rightarrow 4f$ Resonanzen der Lanthaniden um $h\nu = 150$ eV, die in dem diesem Experiment zugänglichen Photonenenergiebereich zu Intensitätsvariationen von zum Teil mehreren Größenordnungen führen. Für die Darstellung und Analyse der Photoemissionsdaten müssen solche Intensitätsschwankungen kompensiert werden. Dazu habe ich Normierungs- sowie Symmetrisierungsroutinen entwickelt und implementiert, die hier vorgestellt wurden. Sie ermöglichen es, die gemessenen Photoemissionsintensitäten bei $E = E_F$ hunderttausender Einzelspektren zuverlässig miteinander zu vergleichen. Darüber hinaus habe ich gezeigt, dass es möglich ist, mittels numerischer Autokorrelationsoperationen starke Intensitätsschwankungen zu unterdrücken und den Verlauf der Fermikonturen hervorzuheben.

In der vorliegenden Dissertation wurden die experimentellen Bandstrukturen von Y, Gd und Tb in allen Hochsymmetrierichtungen der hexagonalen Brillouinzone, die parallel zur Probenoberfläche verlaufen, gezeigt. Anhand von Messungen an Gd bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen wurden die Auswirkungen des magnetischen Phasenübergangs untersucht und die para- mit der ferromagnetischen Bandstruktur verglichen. Die ferromagnetischen Bänder sind aufgespalten, wobei der Betrag der von mir beobachteten Austauschaufspaltung mit dem in anderen experimentellen Studien gemessenen Wert übereinstimmt. Analog zu experimentellen Beobachtungen bei anderen Metallen hängt der Betrag der Austauschaufspaltung auch bei Tb von der Position der Bänder in der Brillouinzone ab. Dies resultiert aus \mathbf{k} -Abhängigkeiten der magnetischen Kopplung. Für Tb wurden Variationen der Austauschaufspaltung von bis zu 300 meV beobachtet.

Die experimentellen Ergebnisse für Y und für ferromagnetisches Tb wurden quantitativ mit Ergebnissen von FLAPW-Rechnungen verglichen, die im Rahmen unserer Kooperation mit G. Bihlmayer und S. Blügel (Forschungszentrum Jülich) durchgeführt wurden. Die Stärke der FLAPW-Methode liegt darin, gleichzeitig sowohl die itineranten sp -artigen als auch die stärker lokalisierten d -artigen Valenzelektronen der Seltenerd-Metalle relativ gut beschreiben zu können. Generell wurde in den Rechnungen eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt; es konnten jedoch auch systematische Abweichungen identifiziert werden. Beispielsweise zeigt der detaillierte Vergleich der Energielagen der Bänder an den Hochsymmetriepunkten der Brillouinzone (kritische Punkte), dass die theoretischen Bänder bei um 100–200 meV niedrigeren Energien relativ zur Fermienergie liegen. Die Minoritätsbänder stimmen bei Tb besser überein als die Majoritätsbänder. Wie auch bei anderen magnetischen Metallen wird seitens der Theorie die Austauschauf-

spaltung der Tb-Volumenbänder um 100–200 meV überschätzt — ein grundsätzliches Problem von DFT-Rechnungen. Es wurden darüber hinaus die experimentellen und theoretischen Positionen der Schnittpunkte der einzelnen Bänder mit dem Ferminiveau (Fermivektoren) in Hochsymmetrierichtungen untersucht und quantitativ miteinander verglichen. Die Ergebnisse der FLAPW-Rechnungen zu Tb erzielen im Vergleich zu anderen in der Literatur aufgeführten theoretischen Bandstrukturen die insgesamt genaueste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, insbesondere in der Γ MK-Hochsymmetrieebene. Die hier vorgestellte Studie stellt für die Seltenerd-Metalle den umfassendsten bislang durchgeführten Vergleich berechneter Bandstrukturen mit einer experimentellen Referenz dar. Es kann abschließend festgehalten werden, dass heutige theoretische Rechnungen die wesentlichen Merkmale der Bandstrukturen von magnetischen $4f$ -Metallen gut wiedergeben. Im Detail, unter anderem auch bei der Form der Fermifläche, können allerdings noch Verbesserungen erzielt werden. Dabei kann die systematische Analyse der Abweichungen zu den in meiner Arbeit gezeigten experimentellen Bandstrukturen eine wichtige Rolle für die Entwicklung künftiger theoretischer Modelle spielen.

Von besonderem Interesse sind die elektronischen Zustände am Ferminiveau; ihnen ist ein wichtiger Abschnitt meiner Dissertation gewidmet. Die Form der Fermifläche eines Metalls hat nicht nur Einfluss auf Materialeigenschaften wie Leitfähigkeit oder spezifische Wärmekapazität. In den fundamentalen theoretischen Arbeiten zum Magnetismus der Lanthanidmetalle, die in den sechziger und siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts verfasst wurden, spielt das Vorhandensein von (nahezu) parallelen Segmenten der paramagnetischen Fermiflächen von Tb und Dy (sowie auch Ho) für das Ausbilden einer helikal geordneten Phase eine entscheidende Rolle. Solche Bereiche der Fermifläche werden in der Literatur als *Nesting* (oder *Webbing*) bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen der Existenz eines Nestings der paramagnetischen Fermifläche mit dem Ausbilden einer helikal antiferromagnetisch geordneten Phase wird gemeinhin als Nestinghypothese bezeichnet. Obgleich in der Literatur weitgehend akzeptiert, äußern einzelne Arbeitsgruppen Zweifel an deren Gültigkeit. Insbesondere stand für reine Lanthanidmetalle der direkte experimentelle Nachweis des Nestings bislang noch aus.

Anhand der Photoemissionsdaten wurden zunächst Schnitte der Fermiflächen von Y, Gd, Tb und Dy mit speziellen Hochsymmetrieebenen der Brillouinzone untersucht und Gemeinsamkeiten sowie Unterschiede herausgearbeitet. Die Auswirkungen des magnetischen Phasenübergangs auf die Fermikonturen der Metalle wurden erstmals experimentell untersucht. Die Austauschspaltung der Bänder bei tiefen Temperaturen bedingt die Separation von Majoritäts- und Minoritätsfermikonturen. Eine deutlich komplexere Fermifläche in der Tieftemperaturphase ist die Folge, wobei die beobachteten Unterschiede zwischen Gd, Tb und Dy im Wesentlichen auf die unterschiedlichen Austauschspaltungen zurückzuführen sind.

Wie auch schon bei den Bandstrukturen wurden begleitend FLAPW-Rechnungen für Y und für ferromagnetisches Tb durchgeführt und Übereinstimmungen

und Abweichungen zum Experiment identifiziert. Hierbei finden sich abermals eine hervorragende Übereinstimmung in der Γ MK-Ebene sowie Abweichungen bei den Fermikonturen im Bereich der ALH-Ebene.

Mittels Positronenannihilation wurde in den neunziger Jahren bereits gezeigt, dass bei Y ein Nesting am L-Punkt der Fermifläche vorliegt, im Gegensatz zu Gd. Um zu verifizieren, dass es auch mittels Photoemission möglich ist, vergleichbare Datensätze zu erlangen, die eine vollständige Brillouinzone umfassen, wurden ebenfalls Messungen an Y und Gd durchgeführt. Sie erzielen eine sehr gute Übereinstimmung mit der Positronenannihilation. Darüber hinaus konnte anhand von Tb und Dy erstmals in einem direkten Experiment die Existenz des Nestings bei paramagnetischen Fermiflächen reiner Lanthanidmetalle nachgewiesen werden. Dies liefert wichtige Hinweise auf die Gültigkeit der Nestinghypothese und die zentrale Bedeutung der Fermifläche für das Ausbilden einer helikal antiferromagnetisch geordneten Phase unterhalb der Néeltemperatur.

Anhand von Schnitten entlang der Γ ALM-Hochsymmetrieebene wurden die Dispersionen der Fermikonturen untersucht, die das Nesting formen. Es äußert sich bei Y, Tb und Dy als parallel zur AL-Linie verlaufende Fermikontur, die den Zonenrand zwischen M und L erreicht. Die entsprechende Fermikontur bei Gd kreuzt den Zonenrand zwischen L und A und zeigt keinen parallelen Verlauf. Ursachen für die unterschiedlichen Dispersionen sind die geringfügig voneinander abweichenden Gitterkonstanten. Bei Gd, Tb und Dy nimmt das Volumen aufgrund der Lanthanidenkontraktion sukzessive ab. Kleine Unterschiede im c/a -Verhältnis spielen ebenfalls eine entscheidende Rolle für das Auftreten von Nesting.

Ein entscheidender Vorteil der Photoemission ist der geringe Zeitaufwand der Messungen. In nur drei bis vier Stunden können mehrere vollständige Brillouin-zonen abgedeckt werden. Mittels Positronenannihilation werden zur Aufnahme vergleichbarer Datensätze bis zu sechs Monate benötigt. Die Photoemission ermöglicht damit die Untersuchung der temperaturinduzierten Umstrukturierung der Fermiflächen magnetischer Metalle. Mit Gd, Tb und Dy wurden in meiner Arbeit erstmals solche Datensätze zu ferromagnetischen Fermiflächen der Lanthanidmetalle gezeigt. Gemeinsamkeiten und Unterschiede wurden diskutiert. Insbesondere konnte experimentell nachvollzogen werden, dass in der ferromagnetischen Phase auch bei Tb und Dy kein Nesting vorliegt und ihre ferromagnetischen Fermiflächen der von Gd stark ähneln. Für Y und Tb rundeten die gezeigten theoretischen Fermiflächen von G. Bihlmayer das Bild ab.

Anhand der Photoemissionsstudien an Gd, Tb und Dy ließ sich zeigen, dass die winkelauflösende Photoemission auf einzigartige Weise dazu geeignet ist, die komplexen elektronischen Volumenbandstrukturen und Fermiflächen der Lanthanidmetalle zu untersuchen. Künftige Messungen mit kleinen Temperaturschritten können Aufschluss geben, wie sich die Umstrukturierung der Fermiflächen im Zuge der magnetischen Phasenübergänge vollzieht und bei welchen Temperaturen das Nesting bei Tb und Dy verschwindet. Die zu Ende des letzten Kapitels gezeigten ersten vorläufigen Messungen sind äußerst vielversprechend. Sie liefern Hinweise, dass für das Verständnis des Phasenübergangs von helikaler zu ferromagnetischer

Ordnung bei T_C über die Nestinghypothese hinausgehend die Energiebeiträge weiterer Effekte berücksichtigt werden müssen. Die aus der Form der Fermiflächen von Tb und Dy resultierenden Energiebeiträge scheinen bei der Curietemperatur eine geringere Rolle zu spielen als bei der Néeltemperatur. Künftige Rechnungen können bei der Identifikation der verschiedenen Energiebeiträge hilfreich sein. Es sollen über die Studien an Tb und Dy hinaus auch vergleichende Messungen an Holmium durchgeführt werden, welches ebenfalls eine helikal antiferromagnetisch geordnete Phase ausbildet.

