

**Untersuchung der elektronischen Struktur von
Schwer-Fermion-Systemen mittels
winkelauflöster Photoemission**

Habilitationsschrift

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

von

Dr. rer. nat. Steffen Danzenbächer

geboren am 30.09.1971 in Eisenhüttenstadt

Eingereicht am:

Die Habilitationsschrift wurde in der Zeit von
Januar 2002 bis März 2011 im
Institut für Festkörperphysik angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	3
2 Theoretische Grundlagen	7
2.1 Gemischtvalentes Verhalten	9
2.2 Klassifizierung der Elektronen in SE-Systemen	11
2.3 Photoemission an SE-Systemen	15
2.3.1 "Slab"-Rechnungen	17
2.4 Theoretische Behandlung der $4f$ -Elektronen	20
2.4.1 Vereinfachtes PAM für Ce	21
2.4.2 Vereinfachtes PAM für weitere Lanthanoide	29
3 Experimentelle Grundlagen	41
3.1 Photoelektronenspektroskopie	41
3.1.1 Winkelauflöste Photoemission mit Channelplates	42
3.1.2 Bandstrukturbestimmung	43
3.1.3 Oberflächenempfindlichkeit der Photoemission	48
3.2 Probenpräparation und Kristallzucht	57
3.2.1 Erzeugung dünner Schichten durch Epitaxie	57
3.2.2 Spalten von Einkristallen im UHV	59
4 Datenaufbereitung	63
4.1 Darstellungsformen für Photoemissionsdaten	63
4.2 Definition eines "idealen Algorithmus"	65
4.3 Peakverstärkung durch lokale Intensitätsanpassung	68
4.4 Peakverstärkung durch Entfaltung	82
4.5 Peakverstärkung durch Differenzbildung zum Mittelwert	88
4.6 Peakverstärkung durch 2. Ableitung	89
4.7 Zusammenfassung	94

5 Erläuterungen zum eigenen Beitrag ausgewählter Publikationen	95
5.1 Kenntnisstand zum Beginn der Arbeiten	95
5.2 Neue Erkenntnisse auf Grund eigener Untersuchungen	97
5.3 Eigener Anteil an den Untersuchungen	99
6 Zusammenfassung und Ausblick	111
7 Publications	119
7.1 CePd ₃	119
7.2 Ce/W(110)	127
7.3 YbIr ₂ Si ₂	135
7.4 YbIr ₂ Si ₂ and YbRh ₂ Si ₂	143
7.5 YbRh ₂ Si ₂ - Fermi-energy crossing	164
7.6 Ag/YbRh ₂ Si ₂	172
7.7 EuNi ₂ P ₂	181
8 Vollständige Liste der Publikationen	191
Literaturverzeichnis	195
Danksagung	203
Erklärung	205

1 Einleitung

Die enormen Fortschritte der Festkörperphysik in den letzten Jahrzehnten sind eng verknüpft mit der Entwicklung von Verfahren zur Berechnung der elektronischen Struktur kondensierter Materie. Sie bilden heute die Basis sowohl für ein vertieftes Verständnis grundlegender physikalischer Fragestellungen als auch für die Herstellung neuer Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften und haben sich deshalb als ein wichtiges Instrument in der Festkörperphysik etabliert. Bandstrukturberechnungen ermöglichen hier eine genaue und systematische Untersuchung der elektronischen, magnetischen, optischen und strukturellen Eigenschaften von Festkörpern.

Auch wenn es manchmal den Anschein hat, als lägen die Erfolge dieser Berechnungen allein in den rasant steigenden Rechenkapazitäten begründet, so findet man einen wesentlichen Grund in der immer weiteren Verbesserung der den Rechnungen zugrunde liegenden theoretischen Vorstellungen. Angesichts von etwa 10^{23} Teilchen in einem makroskopischen Festkörper übersteigt die exakte Bestimmung der elektronischen Zustände immer noch die technischen Möglichkeiten (und wäre auch wegen der damit verbundenen ungeheuren Informationsflut nicht wünschenswert). Für die Beschreibung eines solch komplexen, in sich verwobenen Systems mit so vielen Teilchen sind deshalb genäherte Betrachtungen unumgänglich.

Bei den gängigen Berechnungsmethoden wird im Allgemeinen davon ausgegangen, dass sich ein beliebiges Elektronen unabhängig von den anderen Elektronen im periodischen Ionenpotential und der zu einer Elektronendichte verschmierten Elektronenverteilung der restlichen Elektronen bewegt. Trotz dieser starken Vereinfachung lässt sich eine Vielzahl von Materialien im Rahmen dieser effektiven Einteilchentheorie erstaunlich gut beschreiben, allerdings zeigen sich bei so genannten elektronisch stark korrelierten Substanzen auch deutliche Grenzen dieser Theorie. Bei diesen Systemen handelt es sich zumeist um Verbindungen der $3d$ -Übergangselemente, der Lanthaniden sowie der Aktiniden, wo es infolge der ausgeprägten räumlichen Lokalisierung der teilweise besetzten $3d$, $4f$ und $5f$ Schalen an den Ionenrümpfen zu starken Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Elektronen kommt, die sich im Rahmen der Bandstrukturtheorie häufig nicht ausreichend berücksichtigen lassen.

In den letzten Jahren sind komplexe Materialien mit vielen Atomen umfassen-

den Elementarzellen, deren Eigenschaften sich unter Veränderung der chemischen Zusammensetzung maßschneidern lassen, in den Mittelpunkt der aktuellen Grundlagenforschung gerückt. Solche Substanzen können neben exotischen magnetischen Strukturen so interessante Eigenschaften wie Schwer-Fermion-Verhalten, Hochtemperatursupraleitung oder gar einen Zusammenbruch des Fermi-Flüssigkeitsbildes zeigen. Eine gezielte Voraussage und letztendlich die zukünftige technologische Nutzung dieser Materialien setzt ein tiefgreifendes Verständnis der Phänomene und damit eine theoretische Beschreibung voraus, die weit über die Lokale Dichteapproximation (LDA) hinausgeht. Entsprechende theoretische Ansätze existieren durchaus schon. Ein Beispiel ist das Periodische Anderson-Modell (PAM), das Gegenstand aktueller Forschungen ist. Dieses Modell führt aber zu schweren mathematischen Problemen und kann deshalb bisher nur auf stark vereinfachte Modellsysteme angewendet werden, die wenig hilfreich für ein quantitatives Verständnis praktisch relevanter Systeme sind.

Angesichts dieser Situation wird als Alternative versucht, Näherungslösungen zu finden, die natürlich alle wesentlichen Aspekte des vollständigen Modells beinhalten sollen. Ein möglicher Ansatz kann dabei sein, auf LDA-Bandstrukturrechnungen aufzubauen und starke elektronische Korrelationen gewissermaßen als Störung im Nachhinein einzuführen.

Im Rahmen meiner Arbeit wurde der Versuch unternommen, eine solche Näherung zum PAM zur Beschreibung und Erklärung der Banddispersionen in korrelierten 4f-Elektronen-Systemen zu entwickeln und zu testen. Der Hauptschwerpunkt dieser Arbeit lag dabei auf dem Experiment, nämlich dem Nachweis solcher Phänomene mittels winkelaufgelöster Photoemission (engl.: angle resolved photoemission spectroscopy, ARPES). Der theoretische Teil der Arbeit erfolgte in enger Kooperation mit Prof. Dr. Yuri Kucherenko von der Akademie der Wissenschaften der Ukraine, Kiev.

Die vorliegende kumulative Habilitationsschrift mit dem Titel *”Untersuchung der elektronischen Struktur von Schwer-Fermion-Systemen mittels winkelaufgelöster Photoemission”* gibt einen kleinen Einblick in meine Forschungstätigkeit auf diesem interessanten Gebiet, dem ich mich nach Abschluss meiner Doktorarbeit im Jahre 2001 gewidmet habe. Sie basiert auf einer Reihe ausgewählter englischsprachiger Publikationen, die in diesem Zeitraum am Institut für Festkörperphysik an der TU Dresden entstanden sind. In diesem Zusammenhang wurden die 7 wichtigsten Publikationen zusammengestellt und dazu der eigene Anteil an diesen Arbeiten dargelegt.

Um eine konsistente Notation für alle Abbildungen und Referenzen in dieser Arbeit verwenden zu können, wurden die Manuskripte der Veröffentlichungen entsprechend ihrer L^AT_EX-Quelldateien neu zusammengefügt. Dies erzeugt ein einheitliches Layout für die vorliegende Habilitationsschrift, aber die Nummerierungen der

Abbildungen und der Referenzen stimmt in diesem Fall nicht mehr mit denen der Originalveröffentlichungen überein. Dies ändert aber nichts am physikalischen Sachverhalt der Arbeiten, sondern dient nur dem Zweck, die Referenzen übersichtlicher zu gestalten. Bei dieser Neuformatierung der Veröffentlichungen wurde auch das bei den Verlagen sonst übliche zweispaltige Layout durch das einspaltige Layout dieser Habilitationsschrift ersetzt. Dies ermöglichte es, die zugehörigen Abbildungen in hoher Bildqualität und angemessener Größe in diese Arbeit einzufügen.

Um ein besseres Verständnis dieser Arbeit zu erlangen, beginnt nach dieser Einleitung das 2. Kapitel mit den theoretischen Grundlagen, in denen die interessierenden physikalischen Phänomene und anschließend das zur Beschreibung der experimentellen Daten verwendete Modell vorgestellt werden.

Für eine richtige Interpretation der experimentellen Daten reicht aber eine Beschreibung der Theorie allein nicht aus. Messdaten lassen sich nur dann richtig deuten, wenn man sich auch mit dem Messprozess an sich auskennt. Auch ein wenig Hintergrundwissen über die Probenpräparation, die noch vor der eigentlichen Messung kommt, ist hier sicherlich hilfreich. Deshalb befasst sich im Anschluss an die theoretischen Grundlagen das Kapitel 3 intensiver mit diesen experimentellen Grundlagen.

Als experimentelle Untersuchungsmethode kam in dieser Arbeit hauptsächlich die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie zum Einsatz. Obwohl dieses Verfahren schon seit vielen Jahren zum festen Standardinstrument der Festkörperphysik zählt, machen es neuartige Entwicklungen in der apparativen Messtechnik möglich, in bisher unbekannte Dimensionen vorzudringen. Experimente, die bis vor wenigen Jahren noch undenkbar gewesen wären, sind nun möglich, werfen aber auch gleichzeitig neue Fragen bezüglich der Auswertung der Messdaten auf, die ebenfalls in dieser Arbeit diskutiert werden sollen und die die Entwicklung einiger neuer Auswertungsverfahren nötig machte. Somit beschränkt sich diese Habilitationsschrift nicht nur auf eine einfache Darlegung der experimentellen und theoretischen Ergebnisse, sondern veranschaulicht auch den Weg, auf dem diese Resultate gewonnen wurden. Die Problematik der Datenaufbereitung, die in einem eigenständigen Kapitel (siehe Kapitel 4) ausführlich dargestellt wird, bildet dabei ebenfalls einen wichtigen Schwerpunkt dieser Arbeit, bei der der Eigenanteil bei fast 100% lag.

Das darauf folgende Kapitel liefert neben der Darstellung des eigenen Anteils jeder Publikation eine kurze Darstellung deren wesentlicher Inhalte und erläutert auch deren Beziehungen zueinander.

Die Arbeit wird mit einer Zusammenfassung und einem kleinen Ausblick abgeschlossen, die zeigen, dass sich das vorgeschlagene Modell als sehr erfolgreich bei der Interpretation der experimentellen Daten erwiesen hat, da sich damit die Vielzahl der untersuchten Systeme überraschend gut beschreiben lässt.

Die Kapitel 7 und 8 beinhalten dann als Anhang die einzelnen Veröffentlichung dieser kumulativen Habilitationsschrift und eine vollständige Liste aller Publikationen. Von allen vorgestellten Ergebnissen stellt dabei das Kapitel 7.7 das Highlight dieser Arbeit dar. In dieser Untersuchung mit dem Titel "*Hybridization Phenomena in Nearly-Half-Filled f-Shell Electron Systems: Photoemission Study of EuNi₂P₂*" konnte erstmalig gezeigt werden, dass das vorgeschlagene Modell zur Beschreibung der Hybridisierungen nicht nur auf die Spezialfälle "Ce" und "Yb" anwendbar ist, sondern scheinbar universellen Charakter für alle Seltenerdelemente besitzt. Eine solche Hybridisierung, wie sie für Eu in der Verbindung EuNi₂P₂ gefunden und korrekt durch das Modell beschrieben wurde, ist bis jetzt die erste entsprechende Beobachtung. Dies mag auch der Grund sein, warum diese Arbeit vom Editor des Verlags "Physical Review Letters" für die Titelseite einer Ausgabe ausgesucht wurde (siehe Seite 181).

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel ist zum besseren Verständnis der Arbeit als Einführung in die theoretischen Grundlagen gedacht. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der Beschreibung des Elektronensystems von Verbindungen mit Seltenen Erden (SE), die in dieser Arbeit untersucht wurden. Im Weiteren wird daraus ein Modell für die Erklärung der experimentell gefundenen Ergebnisse entwickelt. Die erfolgreiche Anwendung dieses Modells an allen untersuchten Substanzen unterstreicht die Bedeutung dieses Kapitels.

Für das Verständnis dieses Modells ist es sinnvoll, zuerst einige grundsätzliche Aspekte von gemischtvalentem Verhalten zu diskutieren und dann einige Worte über die Berechnungsmethoden für lokalisierte, bzw. bandartige Elektronen zu verlieren. Dabei muss im besonderen Maße auch der Anregungsprozess in der Photoemission bei Verbindungen mit SE diskutiert werden, um die experimentellen Daten richtig interpretieren zu können.

Diese intensive Beschäftigung mit dem Elektronensystems ist notwendig, um die Konsequenzen zu verstehen, die sich hinsichtlich der speziellen physikalischen Eigenschaften dieser Substanzen ergeben. So ist beispielsweise eine genaue Analyse des $4f$ -Elektronensystems in den SE hilfreich, um die Effekte des Kondo-Effekts und des Schwer-Fermion-Verhaltens in den untersuchten Substanzen zu verstehen.

Beide Effekte haben eins gemeinsam, sie sind eng mit dem Vorhandensein von lokalisierten, magnetischen Momenten verbunden, die sich wiederum aus den nicht vollständig aufgefüllten $4f$ -Schalen der beteiligten Atome ableiten. Als Kondo-Effekt bezeichnet man dabei ein spezielles Verhalten des elektrischen Widerstandes als Funktion der Temperatur. Bei tiefen Temperaturen sinkt die Anzahl der angeregten Phononen, so dass weniger Streuzentren für die Elektronen vorhanden sind, was in normalen Materialien zu einer Absenkung des elektrischen Widerstandes führt. Bringt man nun in ein unmagnetisches Metall einige wenige magnetische Fremdatome ein und untersucht an diesem System den Temperaturverlauf des elektrischen Widerstandes, so beobachtet man bei sinkender Temperatur ab einer kritischen Temperatur (die als Kondo-Temperatur bezeichnet wird) einen Anstieg des elektrischen Widerstandes, bezogen auf das Verhalten des reinen Metalls. Dieses anormale Ver-

halten, das erstmals im Jahre 1934 untersucht wurde [1], tritt schon bei kleinsten Konzentrationen von Verunreinigungen auf und kann deshalb überhaupt nicht durch die reine Anwesenheit der Fremdatome erklärt werden. Eine Beschreibung dieses Verhaltens gelang Jun Kondo erst im Jahre 1964 [2], wodurch dieser Effekt später den Namen Kondo-Effekt verliehen bekam.

Kondo ging davon aus, dass bei hohen Temperaturen der elektrische Widerstand des Materials durch Streuungen der Elektronen an den Phononen dominiert wird. Unterhalb der Kondo-Temperatur dominiert jedoch die Streuung der Elektronen an den magnetischen Atomen aufgrund einer Spin-Spin-Wechselwirkung. Die Leitungselektronen bilden dabei bei tiefen Temperaturen eine Art Abschirmwolke um das magnetische Atom, die durch die Austauschwechselwirkung stabilisiert wird, wodurch das ganze makroskopische System trotz der magnetischen Verunreinigungen unmagnetisch erscheint. Diese Abschirm-Elektronen sind damit aber zwangsläufig an das magnetische Atom lokal gebunden und stehen so nicht mehr für den Ladungstransport zur Verfügung. Des Weiteren vergrößert diese Abschirmwolke auch die lokale Ausdehnung der Störung, was zu einer Verstärkung der Streureate der Elektronen führt und damit zusätzlich den elektrischen Widerstand ansteigen lässt. Beim Abkühlen der Probe durchläuft deshalb der elektrische Widerstand ein Minimum und steigt dann wieder mit einer logarithmischen Temperaturabhängigkeit an, welche oft als ein Kriterium für die Festlegung der "Kondo-Temperatur" verwendet wird.

Der Kondo-Effekt ist aber nicht nur auf stark "verdünnte" Systeme beschränkt. Man kann sich auch ein regelmäßig aufgebautes Kristallgitter denken, in das ein magnetisches Atom immer auf einen festen Gitterplatz eingebaut wird. Von einem verdünnten System kann dann allerdings nicht mehr gesprochen werden, da das "verunreinigende" Atom nun ein fester Bestandteil der Stöchiometrie dieser Substanz ist. Das Kondo-Modell ist aber auch auf diesen Fall, der als Kondo-Gitter bezeichnet wird, anwendbar. Im Unterschied zu einem einzelnen magnetischen Atom kann es jetzt zu einer Überlappung der "Abschirmwolken" der benachbarten Atome kommen. Da die Größe der "Abschirmwolken" temperaturabhängig ist und mit fallender Temperatur ansteigt, kommt es bei sehr tiefen Temperaturen zu Überlagerungen von benachbarten Wolken. Diese Überlagerung von periodisch auftretenden "Elektronenverteilungen" erfüllt aber die Bedingung für die Ausbildung von Bloch-Wellen im Festkörper, was letztendlich wieder zu Bändern im Festkörper, also zu delokalisierten Elektronenzuständen führt, die als quasi freie Elektronen an der elektrischen Leitung im Festkörper teilhaben können. Die magnetischen Streuzentren werden auf diese Weise bei sehr tiefen Temperaturen in die Wellenfunktion der Leitungselektronen integriert, was den elektrischen Widerstand nach einem ausgeprägtes Maximum erneut absinken lässt. Das Material verhält sich dann bei weiterer Abkühlung annähernd wieder wie eine Fermi-Flüssigkeit, allerdings mit renormierten Parametern.

Eine weitere Konsequenz dieser Wechselwirkung von lokalisierten Zuständen mit delokalisierten Elektronen entsteht aus der nun teilweisen Bandartigkeit der zuvor noch vollständig lokalisierten Elektronen. Die dabei entstehenden Quasiteilchen lassen sich mit einer erhöhten effektiven Masse m^* im Vergleich zur Masse m_0 eines freien Elektrons beschreiben. Für die genaue Beschreibung von Transportvorgängen im Festkörper muss dann diese stark erhöhte effektive Teilchenmasse berücksichtigt werden, um zu realistischen Ergebnissen zu kommen. Dies ist beispielsweise bei der Berechnung der Spezifischen Wärme C/T aus dem elektronischen Anteil des Festkörpers der Fall. Bei $T \rightarrow 0$ werden die Beiträge der Phononen zur Spezifischen Wärme vernachlässigbar und es zählt nur noch der elektronische Anteil, der durch die hohe effektive Masse dieser Quasiteilchen geprägt ist. Da diese Quasiteilchen immer noch der Fermi-Dirac-Statistik genügen, werden sie häufig auch als Schwere-Fermionen, bzw. im englischen Sprachgebrauch auch als "Heavy Fermions" bezeichnet. Daraus abgeleitet entstand der Begriff der Schwer-Fermion-Systeme für chemische Verbindungen mit solchen Eigenschaften.

Für weitergehende Betrachtungen zum Kondo-Effekt bzw. zum Schwer-Fermion-Verhalten muss an dieser Stelle aber auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen werden, da in dieser Arbeit das eigentliche Beschreibungsmodell der Hybridisierung von lokalisierten 4f-Elektronen mit dem Valenzband im Vordergrund steht. Eine detaillierte Einführung in die komplexe Theorie der Effekte findet man beispielsweise in einer Arbeit von Coleman [3].

Ganz allgemein lässt sich aber sagen, dass nicht abgeschlossene 4f-Schalen für sehr viele interessante Festkörpereigenschaften der in der aktuellen Forschung untersuchten Substanzen verantwortlich sind und deshalb ein brauchbares Beschreibungsmodell für diese Elektronen von entscheidender Bedeutung ist.

2.1 Gemischtvalentes Verhalten

Der Begriff der gemischten Valenz (engl.: mixed valence) wird hauptsächlich in der Chemie verwendet, um das Bindungsverhalten einiger spezieller Substanzen zu charakterisieren. Diese sind durch das gleichzeitige Auftreten unterschiedlicher Oxidationsstufen für ein und dasselbe Element in einer chemischen Verbindung gekennzeichnet. Da die einzelnen Oxidationsstufen ganzzahlig sind, bekommt man formal durch Mittelung über diese verschiedenen Valenzzustände eine nicht-ganzzahlige Valenz. Speziell wurden in dieser Arbeit gemischtvalente Verbindungen der Elemente einiger SE (Ce, Eu und Yb) genauer untersucht, deren Elektronenkonfiguration sich in der Form $[Xe]4f^n(5d6s)^m$ darstellen lässt. Die Zahl der Valenzelektronen m entspricht dabei der Wertigkeit oder Valenz des SE-Atoms. Bei den freien Atomen der SE findet man mit Ausnahme von La, Gd und Lu, die dreiwertig sind ($m = 3$), ein zweiwer-

tiges Verhalten ($m = 2$). Im reinen Metall sind dagegen alle SE bis auf Eu und Yb dreiwertig. In Verbindungen können auch Eu und Yb dreiwertig werden. Dies ist der Fall, wenn die Differenz der Kohäsionsenergie der dreiwertigen Konfiguration (E_{coh}^{3+}) zur zweiwertigen Konfiguration (E_{coh}^{2+}) die Energie U_{fd} übersteigt, die aufgebracht werden muss, um ein f -Elektron in das Valenzband anzuregen. Im Rahmen eines einfachen Modells starrer Bindungen (engl.: tight binding model) ist die Kohäsionsenergie proportional zur Wurzel der Anzahl nächster Nachbaratome [4]. Da die Zahl nächster Nachbarn an der Oberfläche eines Festkörpers geringer ausfällt, ist dort die Kohäsionsenergie geringer, so dass es teilweise für Oberflächenatome nicht zu einem Oberflächenvalenzübergang kommt.

Zur Ausbildung von gemischtvalentem Verhalten der SE-Atome in einer chemischen Verbindung kann es nun durch sehr unterschiedliche Gründe kommen, die sich aber in drei Grundtypen unterteilen lassen:

Von **”statisch gemischtvalentem”** Verhalten spricht man, wenn es in der Elementarzelle der Verbindung mindestens zwei nichtäquivalente Wyckoff-Positionen für ein und dasselbe Element gibt. Dabei handelt es sich um kristallographische Gitterplätze mit unterschiedlicher chemischer Umgebung oder verschiedenen Bindungsabständen zu den Nachbaratomen, wodurch wiederum die unterschiedliche Valenz für das betrachtete Atom statisch an diese jeweilige Gitterposition gebunden ist.

Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einer strukturellen Fixierung der Valenz. Ein Beispiel dafür wäre die Substanz Eu_3O_4 , die in der CaFe_2O_4 Struktur kristallisiert [5]. Das zweiwertige Eu besetzt die Ca^{2+} -Positionen, während die beiden dreiwertigen Europiumatome die Fe^{3+} Plätze einnehmen [5]. Eine angemessene chemische Bezeichnung für diese Verbindung wäre deshalb: $\text{Eu}^{2+}(\text{Eu}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_4$.

Für Eu-Verbindungen lässt sich diese Art der gemischten Valenz auch recht gut mittels Mössbauer-Spektroskopie untersuchen [6, 7], wo die beiden unterschiedlichen Valenzen getrennte Peaks im Spektrum erzeugen und deren Intensitätsverhältnis im Experiment auch noch genau dem Verhältnis von Eu^{2+} zu Eu^{3+} entspricht.

Für die in dieser Arbeit untersuchten Substanzen spielt diese Art der gemischten Valenz insofern eine Rolle, dass Atome an der Festkörperoberfläche eine andere Kristallsymmetrie aufweisen, als im Volumen und es somit zum so genannten **”Oberflächenvalenzübergang”** kommen kann.

Im zweiten Fall, dem **”homogen gemischtvalenten”** Verhalten gibt es keine zwei verschiedenen Wyckoff-Positionen für das betreffende Atom, so dass man nicht mehr die Gittersymmetrie für das Auftreten von zwei unterschiedlichen Valenzen verantwortlich machen kann. Die Atome einer Sorte sind in diesem Fall nicht mehr unterscheidbar, so dass man hier von einer **”Valenzfluktuation”** bzw. von einer

”Valenzinstabilität“ innerhalb eines Atoms spricht. In einem Mössbauer-Spektrum würde man deshalb nur noch eine Linie bei der mittleren, gebrochenzahligen Valenz sehen. Als Ursache für dieses Verhalten kommt beispielsweise bei den Seltenen Erden eine Hybridisierung der lokalisierten $4f$ -Orbitale mit den Valenzbandzuständen in der Nähe der Fermienergie in Frage. In einer solchen Beschreibung können sich die $4f$ -Elektronen gleichzeitig im Valenzband und in den lokalisierten Niveaus aufhalten. Bei dem dabei entstehenden Vielteilchengrundzustand handelt es sich deshalb nicht mehr um einen reinen Zustand, sondern um einen quantenmechanisch gemischten Zustand mit einer ”mittleren“, nicht-ganzzahligen Valenz.

Der dritte Fall, die **”inhomogen gemischte“** Valenz, soll der Vollständigkeit halber an dieser Stelle nur kurz erwähnt werden, da er für die untersuchten Substanzen keine Rolle spielte. Es gibt Substanzen (z.B. Eu_3S_4 und Eu_3As_4 [6,7]), die einen temperaturabhängigen Phasenübergang von einer ”statischen“ zu einer ”homogen“ gemischten Valenz aufweisen, der erstmalig von Verwey [8] beschrieben wurde. In den Mössbauer-Spektren dieser Eu-Verbindungen sieht man in der Tieftemperaturphase zwei getrennte Linien und nach dem Phasenübergang nur noch eine Linie, die sich im Schwerpunkt der beiden zuerst erwähnten Linien befindet [6,7]. Allerdings ist ein solcher Phasenübergang auch mit einer Strukturverzerrung verbunden [9], da dabei unterschiedliche Wyckoff-Positionen im Kristall entstehen, die die kristallographische Raumgruppe der Substanz ändern, was dieses komplizierte Verhalten erklärt.

2.2 Klassifizierung der Elektronen in SE-Systemen

Um die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Photoemissionsexperimente richtig interpretieren zu können, sind etwas genauere Betrachtungen von Elektronensystemen mit teilweise besetzten $4f$ -Orbitalen notwendig. Für die Beschreibung der Elektronen im Festkörper existieren dabei sehr unterschiedliche Möglichkeiten, von denen einige im Folgenden vorgestellt werden sollen. Beginnend mit Bandstrukturberechnungen wird erläutert, wann diese erfolgreich eingesetzt werden können, und wann auf andere Beschreibungsmodelle zurückgegriffen werden muss.

Für das Verständnis der chemischen Bindung sind im Allgemeinen die Valenzelektronen ausschlaggebend, also die energetisch am schwächsten gebundenen Elektronen. Bei den SE sind dies die $4f$ -, $5d$ - und $6s$ -Orbitale, deren Ladungsverteilung in Abbildung 2.1 zu sehen ist. Während die $5d$ - und $6s$ -Orbitale eine große radiale Ausdehnung besitzen, sind die $4f$ -Orbitale sehr stark am Atomkern lokalisiert und weisen keinen direkten Überlapp zu den Nachbaratomen im Kristall auf. Damit ist eine direkte Teilnahme an der chemischen Bindung ausgeschlossen und die Bandbrei-

te eines "4f-Bandes" sollte nur im meV-Bereich liegen. Diese erklärt auch, warum die SE in chemischen Verbindungen ihr lokales magnetisches Moment beibehalten können, das sich entsprechend der HUND'schen Regeln ergibt, was wiederum zu den interessanten magnetischen Eigenschaften dieser Stoffe führt.

Durch die starke Lokalisierung am Atomkern sind die 4f-Elektronen weiterhin einer starken Coulomb-Wechselwirkung untereinander ausgesetzt, was zu einer großen Coulomb-Korrelationsenergie von $U_{ff} \approx 8 \text{ eV}$ und zu erheblichen Problemen bei einer Beschreibung im Bandbild im Rahmen der lokalen Dichtenäherung (LDA, engl.: local density approximation) in Bandstrukturberechnungen führt, da sich das Potential bei Zugabe eines 4f-Elektrons sprunghaft und nicht wie gefordert kon-

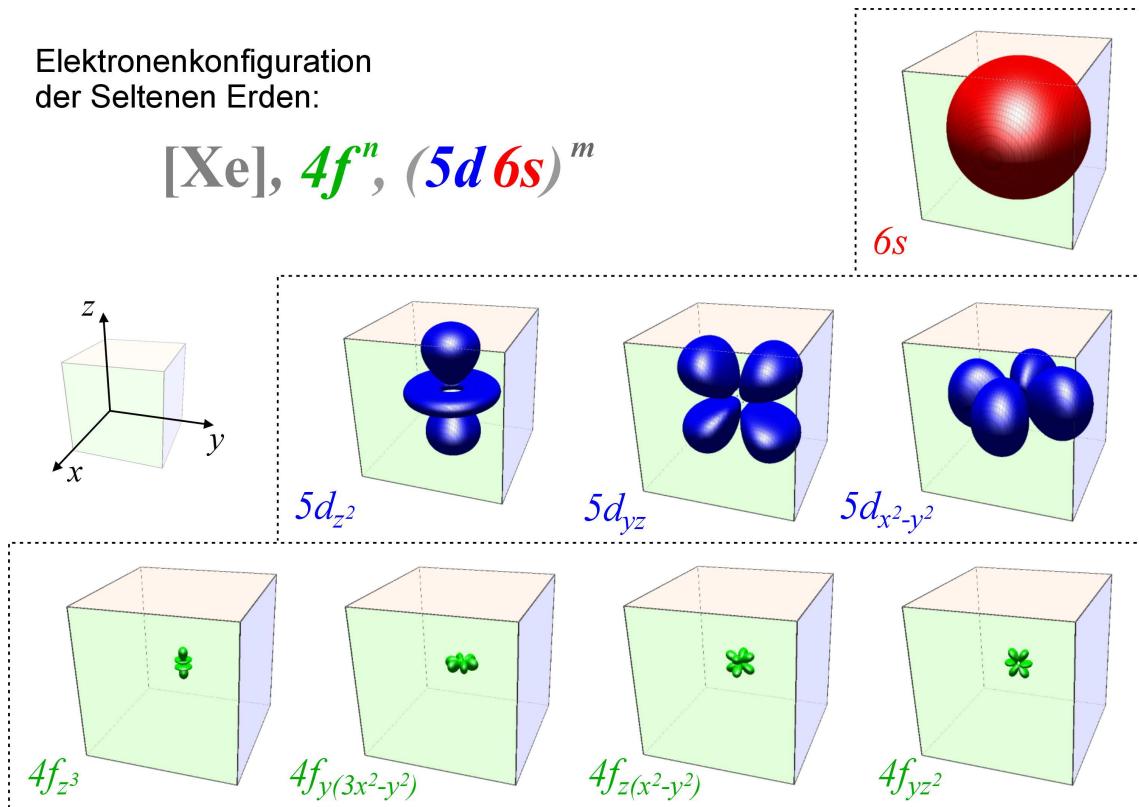


Abbildung 2.1: Vergleich der Orbitalgrößen der äußeren Valenzelektronen (4f, 5d und 6s) der Lanthanoide am Beispiel eines Yb-Atoms. Die Berechnung der radialen Ladungsverteilung der Orbitale erfolgte mit dem Programm "FPLO" [10]. Dargestellt wurden die Isoflächen konstanter Ladungsdichte bei einem Dichtewert, der einem Abfall der Ladungsdichte des jeweiligen Orbitals auf einen Wert von 10% des Maximalwertes entspricht. Die Kantenlänge des Würfels um das jeweilige Orbital beträgt $14 \cdot a_0 = 7.4 \text{ Å}$.

tinuierlich ändert. Der große Wert von U_{ff} spiegelt sich weiterhin in der Tatsache wieder, dass sich bei gemischtvalenten Systemen die Multiplettkomponenten zu unterschiedlichen $4f$ -Besetzungen deutlich im Photoemissionsspektrum bezüglich der Bindungsenergie voneinander unterscheiden.

Auf der anderen Seite liegt die Bindungsenergie dieser Elektronen im Bereich des Valenzbandes des Festkörpers, wodurch eine Beschreibung als reine Rumpfelektronen des Atoms ebenfalls unangebracht ist, wenn die $4f$ -Schale noch nicht vollständig aufgefüllt ist. Für eine einfache Form der Beschreibung des elektronischen Verhaltens erscheint es aber trotzdem logisch, die Elektronen in zwei Klassen zu unterteilen, in lokalisierte Rumpfelektronen und bandartige Valenzelektronen, und beide getrennt zu behandeln.

Für reale Systemen wurde bis jetzt angenommen, dass man die $4f$ -Elektronen in guter Näherung als lokalisierte Elektronen beschreiben kann. Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, ist dies nicht immer der Fall, da man im Experiment teilweise starke Dispersionen der $4f$ -Zustände beobachten kann, die mit diesem lokalisierten Bild nicht übereinstimmen. Ein weiteres Problem bei der lokalisierten Behandlung besteht darin, dass die Besetzungszahl der $4f$ -Elektronen in Bandstrukturberechnungen meist festgehalten wird. Genauer gesagt werden zuerst die Atomrümpfe mit fester (und meist ganzzahliger) Besetzung berechnet. Diese werden dann zu einer Elementarzelle zusammen gesetzt, die dann im 2. Rechenschritt mit den restlichen Elektronen aufgefüllt wird, wo sich nichts mehr an der Besetzung der Atomrümpfe ändert. Nun verhalten sich aber die untersuchten $4f$ -Systeme, wie schon im Kapitel 2.1 erwähnt, homogen gemischtvalent, dass heißt, die Zahl der besetzten $4f$ -Elektronen im Atom ist keine ganze Zahl mehr. Ein solches System ließe sich nur dann richtig beschreiben, wenn man eine quantenmechanische Mischung aus unterschiedlich stark besetzten $4f$ -Zuständen erlauben würde. Die $4f$ -Besetzung wird aber bei der lokalisierten Beschreibung als Rumpfelektronen von vornherein festgelegt und ist damit nicht mehr variabel.

Die Beschreibung der $4f$ -Elektronen als lokalisierte Elektronen hat aber trotzdem einen entscheidenden Vorteil, denn in diesem Fall kann man die restlichen Valenzelektronen weiterhin mit schwacher Kopplung beschreiben, da die speziellen Korrelationen mit den $4f$ -Elektronen aus den Rechnungen herausgenommen werden. Das diese Art der Behandlung eine durchaus vernünftige Beschreibung des nicht lokalisierten Elektronensystems liefert, zeigt beispielsweise die aus der Literatur [11] entnommene Abbildung 2.2. Hierbei handelt es sich um einen direkten Vergleich von winkelaufgelösten Photoemissionsspektren und den zugehörigen Intensitäten aus LKSR-Bandstrukturrechnungen an dünnen Ce-Schichten, die epitaktisch auf einem W(110)-Kristall aufgewachsen wurden.

Da in den zugehörigen Bandstrukturrechnungen die $4f$ -Elektronen als lokalisiert angenommen wurden, tauchen diese im Experiment mit "A" gekennzeichneten

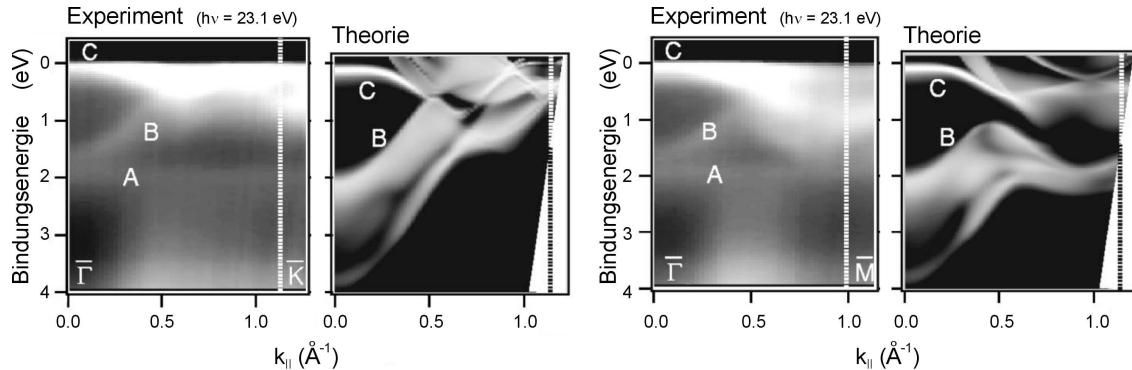


Abbildung 2.2: Vergleich von gemessenen und berechneten Photoemissionsintensitäten an einer einkristallinen Ce-Schicht. Helle Stellen entsprechen dabei hohen Intensitäten. Links: Messungen entlang der $\bar{\Gamma}$ - \bar{K} -Richtung, Rechts: Entlang der $\bar{\Gamma}$ - \bar{M} -Richtung bezüglich der Oberflächenbrillouinzone. (Abbildung aus [11] entnommen.)

Zustände auch nicht in den Berechnungen auf. Dagegen werden die Strukturen "B" und "C" sehr gut von der Theorie wiedergegeben. Dies zeigt, dass sich die Bänder, die nicht aus $4f$ -Zuständen gebildet werden, sehr wohl durch Bandstrukturrechnungen beschreiben lassen. Nur das Verhalten der $4f$ -Elektronen als Teil des Valenzbandes muss auf anderem Wege beschrieben werden.

Was jetzt noch an Korrelationseffekten zwischen Valenzelektronen und $4f$ -Elektronen fehlt, kann man versuchen im nächsten Schritt mit Hilfe physikalisch sinnvoller Modelle nachträglich hinzuzufügen, was im Rahmen dieser Arbeit durch ein vereinfachtes periodisches Anderson Modell geschehen ist. Auf diese Weise bekommt man eine sehr gute, und vor allen Dingen auch sehr anschauliche Interpretation der untersuchten Effekte. Dies kann dann als kleiner Schritt hin zu einem besseren Verständnis der eigentlichen Vielteilchenwellenfunktion in Festkörpern angesehen werden, die bis zum heutigen Tage auf anderem Wege für korrelierte Systeme noch nicht hinreichend gut berechnet werden kann. Weitere Details dazu befinden sich in den folgenden Unterkapiteln.

Würde man die $4f$ -Elektronen dagegen immer komplett bandartig im Rahmen der LDA behandeln, so ergebe dies in den meisten Fällen eine viel zu große Bandbreite und die energetische Lage der $4f$ -Elektronen würde nicht zu den experimentell beobachteten Daten passen. Dies gilt auch für die Bandfüllungen, die dann meist nicht richtig wiedergegeben werden.

2.3 Photoemission an SE-Systemen

Mit Hilfe der Photoemission lässt sich die Bindungsenergie eines Elektrons E_B als Differenz der Anfangs- (E_i) und der Endzustandsenergie (E_f) [12] bestimmen. Im freien Atom lassen sich E_i und E_f durch die Eigenwerte eines (N)- bzw. durch die eines (N-1)-Elektronensystems beschreiben. Die Bindungsenergie kann daher aus den entsprechenden Hartree-Fock-Energien berechnet werden [13].

Im metallischen Festkörper kann das bei der Photoemission entstehende Loch teilweise oder vollständig durch die restlichen Valenzelektronen abgeschirmt werden, so dass der (N-1)-Endzustand nahezu wieder in das ursprüngliche N-Elektronensystem überführt wird. Bei vollständiger Abschirmung würde das Elektronensystem bei der Anregung nicht mehr relaxieren und die gemessene Elektronenenergieverteilung könnte unter Berücksichtigung von Wirkungsquerschnitten direkt mit der Zustandsdichte aus einer Bandstrukturrechnung verglichen werden [siehe Abbildung 2.3 a)]. Dies trifft in vielen Fällen näherungsweise auf Messungen des Valenzbandes eines Festkörpers zu.

Je mehr sich allerdings die räumlich Verteilung des Abschirmorbitals und des Lochzustands unterscheiden, desto stärker ist die Relaxation des elektronischen Ge-

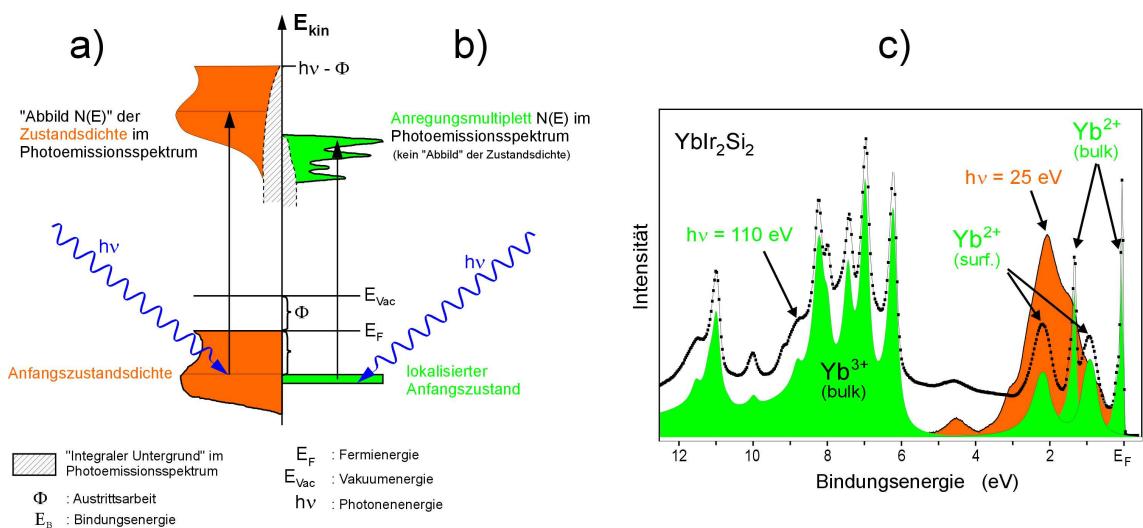


Abbildung 2.3: Anregungsprozesse in der Photoemission. a) Anregung von delokalisierten Elektronen aus dem Valenzband mit fast vollständiger Abschirmung des Lochzustandes. b) Photoemission an einem lokalisierten Anfangszustand mit unvollständiger Abschirmung des Lochzustandes und Relaxation des Elektronensystems in unterschiedlich angeregten Endzuständen (Multiplettanregung). c) Winkelintegrierte Photoemissionsspektren der Verbindung YbIr₂Rh₂ bei $h\nu=25 \text{ eV}$ und $h\nu=110 \text{ eV}$ mit unterlegten Multiplett- und Valenzbandemissionen.

samtsystems in der gemessenen Bindungsenergie nachweisbar. Dies trifft im besonderen Maße auf lokalisierte $4f$ -Elektronen zu, da, wie schon erwähnt, die radiale Wellenfunktion dieser Elektronen nahe am Atomkern lokalisiert ist und man deshalb die $4f$ -Elektronen als Rumpfniveaузustände behandeln sollte. Der damit auch innen liegende Lochzustand kann nur schlecht durch die außen liegenden Valenzelektronen mit anderer Symmetrie abgeschirmt werden. Die äußeren Elektronen "spüren" dadurch ein effektiv stärkeres Kernpotential, so dass mit einer starken Relaxation des Elektronensystems bei Anregung eines $4f$ -Elektrons gerechnet werden muss. Das gemessene Photoemissionsspektrum entspricht deshalb im Wesentlichen einem atomaren $4f$ -Anregungsspektrum, das allerdings infolge der elektronischen Abschirmung zu niedrigeren Bindungsenergien hin verschoben ist. Die Bindungsenergie im Festkörper lässt sich dabei im Rahmen eines einfachen thermochemischen Modells abschätzen, indem man den vollständig abgeschirmten Endzustand mit einem "Impurity"-Atom gleichsetzt, dessen Wertigkeit gegenüber dem Grundzustand um 1 erhöht ist. Die Bindungsenergie ergibt sich dann als die atomare $f \rightarrow d$ Anregungsenergie U_{fd} , vermindert um den Gewinn an Kohäsionsenergie im Endzustand.

Durch den Energieeintrag beim Photoemissionsprozess muss der "angeregte" Endzustand nicht unbedingt mit dem HUND'schen Grundzustand des $4f^{n-1}$ -Endzustandes zusammenfallen. Entsprechende Umverteilungen der Elektronen innerhalb der Besetzung des $4f$ -Orbitals bei der Anregung führen zu unterschiedlichen Energien des emittierten Photoelektrons, wodurch komplizierte Multiplettstrukturen [siehe Abbildung 2.3 b) und c)] in den Photoemissionsspektren der SE entstehen. Diese können nicht im Rahmen einer LDA-Bandstrukturberechnung berücksichtigt werden, da mit dieser nur der Grundzustand des Systems betrachtet wird, aber sie können im Rahmen einer atomaren Multiplett-Theorie berechnet werden.

Die Abbildung 2.3 c) zeigt am Beispiel von winkelintegrierten Photoemissionsspektren der Verbindung YbIr_2Rh_2 bei Photonenenergien von $h\nu=25$ eV und $h\nu=110$ eV das Auftreten von Multiplettstrukturen und Valenzbandemissionen. Durch Wahl der entsprechenden Photonenenergie kann der Wirkungsquerschnitt der entsprechenden Anregungen variiert werden. Bei niedrigen Photonenenergien ($h\nu=25$ eV) dominiert die Valenzbandemission [orangefarbenes Subspektrum in Abbildung 2.3 c)], bei hoher Photonenenergie ($h\nu=110$ eV) die Anregung der $4f$ -Elektronen in Multiplettstrukturen [grüne Subspektren in Abbildung 2.3 c)]. Da die Verbindung YbIr_2Rh_2 gemischtvalent ist, entstehen in der Photoemission zwei Multiplettstrukturen, für $4f^{12}$ - und $4f^{13}$ -Endzustände, die durch den großen Wert der Coulomb-Korrelationsenergie U_{ff} im Spektrum energetisch weit voneinander entfernt liegen. Der $4f^{13}$ Endzustand liegt dabei nahe der Fermienergie, da er energetisch weitgehend mit dem gemischtvalenten Grundzustand entartet ist und zu seiner Erzeugung daher nur eine geringe Anregungsenergie erforderlich ist. Da die Yb-Atome an der Oberfläche dieser Verbindung komplett zweiwertig sind, ergibt sich als Oberflächenkomponente nur ein

$4f^{13}$ -Endzustandsmultiplett, das gegenüber der Fermienergie energetisch abgesetzt ist, da ja keine energetische Entartung mit dem $4f^{14}$ Grundzustand vorliegt.

Da die elektronische Struktur an der Oberfläche eines Festkörpers offensichtlich von der des Volumens abweichen kann, widmet sich nun der zweite Teil des Kapitels der besonderen Bedeutung der Oberfläche in der Photoemission.

2.3.1 "Slab"-Rechnungen

Durch die hohe Oberflächenempfindlichkeit der Photoemission entsteht häufig ein Problem beim Versuch, die experimentellen Daten direkt mit Bandstrukturrechnungen für eine Volumenstruktur zu vergleichen. Mittels Photoemission lassen sich nur die Elektronen aus den ersten Atomlagen eines "halb-unendlichen" Festkörpers vermessen. In diesem Sinne ist die Photoemission eigentlich gar nicht in der Lage, die Volumenbandstruktur eines Festkörpers korrekt abzubilden.

In der Literatur findet man dagegen viele Photoemissionsuntersuchungen, die diese Frage außer Acht lassen und die gemessenen Daten mit Bandstrukturrechnungen eines unendlich ausgedehnten Festkörpers vergleichen. Bei dreidimensionalen itineranten Elektronensystemen führt ein solcher Ansatz häufig zum Erfolg, da es ausgedehnte Volumenwellenfunktionen sind, die mittels Photoemission an der Oberfläche abgefragt werden. Handelt es sich jedoch um Zustände, denen durch eine kristalline Schichtstruktur parallel zur Oberfläche quasi zweidimensionales Verhalten aufgeprägt wird, dann muss das Fehlen benachbarter Atomlagen an der Oberfläche und die damit verbundene Änderung des Ladungstransfers berücksichtigt werden. Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, gibt es Beispiele, in denen sich die Energielagen der Bänder an der Oberfläche und im Volumen beträchtlich voneinander unterscheiden. Das geht sogar soweit, dass man in der Photoemission verschiedene Bänder gleichzeitig sehen kann, die aus unterschiedlich tiefen Lagen relativ zur Oberfläche stammen und die deshalb eine unterschiedliche Bindungsenergie aufweisen.

Eine reine Volumenbandstruktur nützt in diesem Fall zur Erklärung der beobachteten Effekte relativ wenig. Man benötigt zusätzlich ein Verfahren, das auch Oberflächeneffekte berücksichtigen kann. Leider ist die Berechnung eines halbunendlichen Festkörpers, wie ihn die Photoemission sieht, relativ kompliziert, so dass in dieser Arbeit auf Programme zur Berechnung einer Volumenbandstruktur zurückgegriffen werden musste. Um trotzdem Oberflächeneffekte berücksichtigen zu können, wurden so genannten "Slab"-Rechnungen durchgeführt. Dabei vergrößert man bei der Berechnung die Elementarzelle in senkrechter Richtung zur gedachten Oberfläche und füllt das zusätzliche Volumen mit Pseudoatomen ohne eigenem Potential aus. Was man damit als Input für die Berechnungen einer solchen "Superzelle" erhält, entspricht einer periodischen Struktur, in welcher sich Festkörperschichten und Vakumbereiche periodisch abwechseln. Während Atome in der Mitte der Festkörper-

schichten in guter Näherung Volumeneigenschaften zeigen, verhalten sich Atome an der Grenze zu den Vakuumbereichen weitgehend wie Oberflächenatome.

Die Abbildung 2.4 zeigt am Beispiel der in dieser Arbeit untersuchten Substanz YbRh_2Si_2 eine solche Slabstruktur, wie sie in den Berechnungen zum Einsatz kam. Die verwendete Einheitszelle [siehe Darstellung der "Superzelle" in Abbildung 2.4 b)] besteht dabei aus 15 Atomlagen: ...-Vakuum-Si-Rh-Si-Yb₁-Si-Rh-Si-Yb₂-Si-Rh-Si-Yb₁-Si-Rh-Si-Vakuum-..., die man sich in alle 3 Raumrichtungen periodisch fortgesetzt vorstellen muss. In dieser Darstellung der Struktur erkennt man, dass es beispielsweise 2 unterschiedliche Symmetriestrukturen für die Yb-Atome gibt: Das Yb₁-Atom ("surface"-Yb) ist dichter an der Oberfläche gelegen, während sich das Yb₂-Atom ("bulk"-Yb) mehr volumenartig verhalten sollte. Welche Auswirkungen das beispielsweise auf die durchgeführten Photoemissionsuntersuchungen hat, wird im Kapitel 3.1.3 genauer dargestellt.

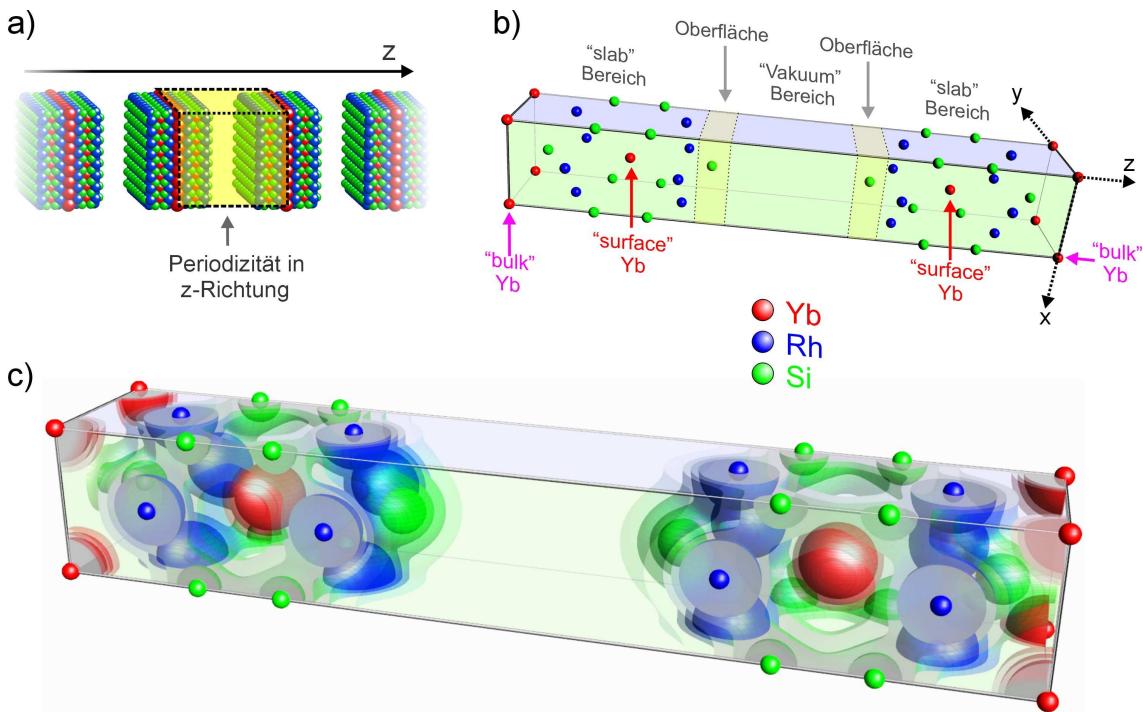


Abbildung 2.4: Darstellungen der YbRh_2Si_2 -Struktur für einen 15-lagigen Slab. a) Bild der periodisch fortgesetzten Kristallstruktur, b) Elementarzelle dieser Struktur, c) Für diesen Slab mit dem Programm "FPLO" [10] berechnete Ladungsverteilung in der Elementarzelle. Da sich die skalare, dreidimensionale Funktion der Ladungsdichte schlecht in einem zweidimensionalen Bild darstellen lässt, wurden mehrere Isoflächen (Flächen konstanter Ladungsdichte) auf transparente Weise überlagert, so dass sich ein "Zwiebelschalen"-ähnliches Bild ergibt, auf das im Kapitel 3.1.3 noch genauer eingegangen wird.

Besonders interessant ist diese Art der Modellierung im "Slab"-Bild auch deshalb, weil man aus diesen Rechnungen wieder Bänder erhält, für die man eine Drehimpulsanalyse durchführen kann. Unter Drehimpulsanalyse versteht man dabei die Zerlegung der Blochwellen nach den Basisfunktionen (meistens Kugelflächenfunktionen) der Orbitale der einzelnen Atome in der Elementarzelle. Mit dieser Zerlegung kann man relativ leicht zwischen Bändern unterscheiden, die aus oberflächennahen Zuständen oder aus Volumenzuständen gebildet wurden, was die Interpretation der Messdaten erheblich erleichtert. Darauf hinaus ermöglicht eine "Slab"-Rechnung auch noch die Beschreibung von Oberflächenzuständen, die in reinen Volumenbandstrukturrechnungen nicht auftreten können, im Experiment aber häufig beobachtet werden.

Natürlich ist diese Berechnungsmethode auch nur eine Näherung, da der verwendete Slab aus rechentechnischen Gründen meist nur eine verhältnismäßig geringe Anzahl von Atomlagen enthält, die noch weit entfernt vom "halbunendlichen" Festkörper ist. Dies hat Auswirkungen auf die genauen energetischen Lagen der Bänder, die nicht ganz exakt mit dem Experiment übereinstimmen. Der Hauptgrund für diese Abweichungen liegt meist in einer Ladungsverschiebung zwischen Oberfläche und Volumen des Festkörpers durch nicht abgesättigte Bindungen an der Festkörperoberfläche. Um diese Ladungsverschiebungen im Slab exakt zu berücksichtigen, müsste der "Volumenbereich" im Slab deutlich größer gewählt werden, was aber auf Grund der hohen Anzahl von Atomen mit numerischen Problemen verbunden ist. Bei Systemen, die eine Lagenstruktur besitzen, wo sich verschiedene Lagen aus unterschiedlichen Atomsorten in einer gewissen Stapelreihenfolge abwechseln, kommt meist noch das Problem dazu, dass aus den experimentellen Daten nicht immer eindeutig hervorgeht, welche Schicht sich nun genau an der Oberfläche befindet. Dies bedeutet, dass man die "Slab"-Rechnungen für unterschiedliche Oberflächenterminierungen durchführen muss, um Übereinstimmungen zum Experiment zu finden. Dies macht die Auswertung der experimentellen Daten teilweise extrem aufwendig. Allerdings können solche Bandstrukturberechnungen auch Aufschluss darüber geben, in welcher Ebene sich eine solche Schichtstruktur am wahrscheinlichsten spalten lässt, was einem Verfahren entspricht, das häufig bei der Präparation von sauberen Oberflächen für die Photoemission angewendet wird. Zu diesem Zweck kann beispielsweise die berechnete Ladungsverteilung, wie sie in Abbildung 2.4 c) zu sehen ist, herangezogen werden, was noch ausführlicher im Kapitel 3.1.3 beschrieben wird.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für schwach korrelierte Systeme eine Bandstrukturrechnung durchaus brauchbare Resultate liefern kann. Auch für kompliziertere Fälle, wo zum Beispiel Oberflächeneffekte, die im Experiment beobachtet wurden, beschrieben werden sollen, lassen sich für Schichtstrukturen Bandstrukturrechnungen sinnvoll einsetzen. Um eine Dispersion von $4f$ -Zuständen und das Schwer-Fermion Verhalten beschreiben zu können, müssen aber, wie in dieser Arbeit

geschehen und in den folgenden Unterkapiteln gezeigt wird, andere Wege gegangen werden.

2.4 Theoretische Behandlung der $4f$ -Elektronen

Wie so eben dargelegt, kann man mit Bandstrukturberechnungen einen tieferen Einblick in die elektronische Struktur eines Festkörpers erlangen. Seit den ersten Anfängen dieser Berechnungen hat sich sehr viel auf diesem Gebiet der theoretischen Physik getan, um auch die verschiedensten Korrelationseffekte der Elektronen untereinander in diesen Rechnungen so genau wie möglich zu berücksichtigen. Leider wurden diese Modelle so schnell komplex, dass sie heute auf reale Systeme kaum noch vernünftig anwendbar oder aber die sich daraus ergebenden Resultate noch nicht sehr zufriedenstellend sind, da die gemachten Näherungen zu grob sind.

Solange sich die Elektronen im Festkörper wie "fast freie" Elektronen verhalten, sind die Resultate dagegen in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Die Frage ist nun, wie man Systeme behandeln soll, bei denen die einfachen Näherungen der LDA nicht greifen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, dieses Problem dadurch zu lösen, dass man das Elektronensystem in 2 Klassen unterteilt, beide Teilsysteme zunächst getrennt behandelt und erst in einem 2. Schritt eine Wechselwirkung zwischen diesen als eine Art Störung hinzufügt. Bei den beiden Teilsystemen handelt es sich um völlig lokalisierte bzw. völlig bandartige Elektronen. Quasiteilchen, die zwischen diesen beiden Extremfällen existieren und damit halb bandartig und halb lokalisiert sind, werden zunächst nicht berücksichtigt. Der Grund für diesen Ansatz ist einfach, denn es existieren gut funktionierende Rechenmodelle für eine numerische Behandlung beider Teilsysteme.

Der zweite Schritt besteht nun darin, die beiden Grenzfälle durch das Einschalten einer Störung so zu beeinflussen, dass sie sich anschließend gemeinsam wie die realen Quasiteilchen im Experiment verhalten. Ob dies erfolgreich war, entscheidet dann der Vergleich der Modellrechnungen mit den Daten aus den Experimenten.

Besonders die Interpretation von spektroskopischen Daten der Lanthanoiden erfordert eine solche Beschreibung, die dem ungewöhnlichen Lokalisierungsverhalten der $4f$ -Elektronen geschuldet ist. Erschwert wird die Interpretation der gemessenen Anregungsspektren in der Photoemission noch zusätzlich durch die Tatsache, dass nicht nur der Grundzustand des Systems berücksichtigt werden muss, sondern auch eine Vielzahl von möglichen Endzuständen zum Spektrum beitragen.

Die Interpretation solcher Spektren kann wiederum in verschiedenen Näherungsstufen erfolgen. Vernachlässigt man kooperative Effekte zwischen benachbarten Sel tenerdatomen und die Translationssymmetrie in der Wechselwirkung, so kommt

häufig das Single-Impurity-Anderson Model (SIAM) [14] zum Einsatz, das ein Hüpfen von lokalisierten f -Elektronen in unbesetzte Bandzustände und umgekehrt durch einen Hybridisierungsterm im Hamiltonoperator zulässt. In der Arbeit von ANDERSON [14] wurde gezeigt, dass eine solche Wechselwirkung mit einer Energieschiebung und einer Verbreiterung der f -Emissionen verbunden ist. Besonders wichtig wird dies, wenn die Stabilisierungsenergie $E_{stab} = E(f^n) - E(f^{n+1})$ in der Größenordnung der Hybridisierungsenergie liegt. Die Stabilisierungsenergie ist dabei die entscheidende Größe, deren Vorzeichen festlegt, welche 4f-Konfiguration im Grundzustand besetzt sein sollte, während die Hybridisierung eine teilweise Besetzung des energetisch ungünstigeren Zustandes trotzdem erlaubt und damit gemischtvalente Grund- und Endzustände liefert.

Das SIAM konnte erfolgreich von GUNNARSSON und SCHÖNHAMMER [15] bei der Beschreibung der f -Elektronen in Ce-Systemen eingesetzt werden. Eine von IMER und WUILLOUD vereinfachte Version [16] des Modells ermöglichte es dann selbst mit geringem numerischem Aufwand eine quantitative Analyse von PE-Spektren Seltener Erden (SE) [17] durchzuführen. Das IMER-Modell vereinfacht dabei das GUNNARSSON-SCHÖNHAMMER-Modell, indem es die Betrachtungen nur für T=0 K durchführt (und damit die Anregungen im Anfangszustand vernachlässigt) und sowohl die Spin-Bahn-Wechselwirkung als auch die Bandbreite des Valenzbandes vernachlässigt und statt dessen mit einem unendlich schmalen Valenzband an der Fermienergie arbeitet.

Schwieriger wird der Fall, wenn disperse Effekte beobachtet werden und die Beschreibung eine Berücksichtigung der Translationssymmetrie verlangt. Grundsätzlich lässt sich für diesen Fall das SIAM zum Periodic-Anderson Model (PAM) [14] erweitern. Für praktisch relevante Fälle ist die exakte mathematische Behandlung im PAM allerdings nicht möglich, da bisher keine brauchbaren allgemeinen Lösungsansätze existieren. Um analog zum Vorgehen von IMER eine handhabbare Näherung für dieses Modell zu bekommen, das eine numerisch einfache Berechnung erlaubt und gleichzeitig eine qualitativ gute Beschreibung der gemessenen Spektren liefert, wurden im Rahmen dieser Arbeit entsprechende Vereinfachungen vorgenommen, die im Folgenden kurz skizziert dargestellt werden sollen.

2.4.1 Vereinfachtes PAM für Ce

An dieser Stelle soll zuerst die in dieser Arbeit entwickelte und an verschiedenen Seltenerdverbindungen getestete Näherung zum PAM für den Fall des Ce dargestellt werden, das im nicht-wechselwirkenden (unhybridisierten) Zustand eine $[\text{Xe}]4f^1(5d6s)^3$ Konfiguration besitzt und damit vergleichsweise einfach aufgebaut ist.

Betrachten wir dazu zunächst den Hamiltonoperator H des periodischen Ander-

son Modells:

$$H = H_{VB} + H_f + H_{ff} + H_{f,d} \quad (2.1)$$

Die einzelnen Beiträge habe dabei folgende Bedeutung. Der Term :

$$H_{VB} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon(\mathbf{k}) d_{\mathbf{k}\sigma}^+ d_{\mathbf{k}\sigma} \quad (2.2)$$

zählt die Einteilchenenergien $\varepsilon(\mathbf{k})$ der Valenzband(VB)-Zustände $|\mathbf{k}\sigma\rangle$ mittels des Teilchenzähloperators $d_{\mathbf{k}\sigma}^+ d_{\mathbf{k}\sigma}$, der sich aus den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $d_{\mathbf{k}\sigma}^+$ und $d_{\mathbf{k}\sigma}$ für Valenzelektronen zusammensetzt. In den in dieser Arbeit untersuchten Substanzen sind dies meist die d -Elektronen der zum $4f$ -Atom benachbarten Atome, die $4f$ -Elektronen werden dagegen als lokalisierte Elektronen nicht dem VB zugeschrieben. Die Summation läuft dabei über alle Spins σ und alle k -Vektoren in der Brillouin-Zone (BZ). Mit:

$$H_f = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_f(\mathbf{k}) f_{\mathbf{k}\sigma}^+ f_{\mathbf{k}\sigma} \quad (2.3)$$

werden die "unhybridisierten" Einteilchenenergien der $4f$ -Elektronen durch Summation der einzelnen f -Energien ε_f mittels des Teilchenzähloperators $f_{\mathbf{k}\sigma}^+ f_{\mathbf{k}\sigma}$ gezählt.

Wenn sich mehrere $4f$ -Elektronen am gleichen Gitterplatz i aufhalten, kommt es zur Coulomb-Abstoßung dieser Elektronen, die einer Wechselwirkungsenergie von U_{ff} entspricht und zu

$$H_{ff} = \frac{U_{ff}}{2} \sum_{i, m \neq m'} n_{i,m}^f n_{i,m'}^f \quad (2.4)$$

führt. Der Index m summiert dabei über alle f -Zustände am jeweiligen Atom i auf. Dabei entspricht $n_{i,m}^f n_{i,m'}^f$ dem Zählen der Doppelbesetzungen und der Vorfaktor $1/2$ entsteht durch das doppelte Zählen der Elektronenpaare. Weiterhin wird dabei zur Vereinfachung noch davon ausgegangen, dass sich die Coulomb-Abstoßungsenergie zwischen zwei f -Elektronen bei Anwesenheit eines weiteren f -Elektrons nicht wesentlich ändert. Erst durch den letzten Term:

$$H_{f,d} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} V_{\mathbf{k}}(E) (d_{\mathbf{k}\sigma}^+ f_{\mathbf{k}\sigma} + f_{\mathbf{k}\sigma}^+ d_{\mathbf{k}\sigma}) \quad (2.5)$$

entsteht die eigentliche Möglichkeit zur Hybridisierung zwischen $4f$ -Elektronen und Valenzbandzuständen. Mit $(d_{\mathbf{k}\sigma}^+ f_{\mathbf{k}\sigma} + f_{\mathbf{k}\sigma}^+ d_{\mathbf{k}\sigma})$ wird für $V_{\mathbf{k}}(E) \neq 0$ ein Hüpfen der Elektronen von lokalisierten $4f$ -Zuständen in Valenzbänder und umgekehrt eingeschaltet, wobei E die Bindungsenergie relativ zur Fermienergie E_F entspricht.

Nach Wahl einer geeigneten Basis könnte man den Hamiltonoperator für diese Basis berechnen und anschließend diagonalisieren, um die Eigenvektoren und Eigenwerte zu berechnen. Das Hauptproblem bei der Lösung dieses Ansatzes liegt allerdings in der Behandlung des Terms H_{ff} . Da die Coulomb-Wechselwirkung eine lokale Wechselwirkung darstellt, erfolgt die Berechnung dieser Wechselwirkungsenergie sinnvollerweise im Ortsraum. Alle anderen Terme des Hamiltonoperators lassen sich dagegen gut im Impulsraum (k -Raum) berechnen. Eine numerische Behandlung kann aber entweder nur im Ortsraum oder im k -Raum erfolgen und nicht gleichzeitig in beiden, da die Wahl der Basis die entsprechende Berechnung vorgibt. Eine Transformation des U_{ff} -Terms in den Impulsraum würde eine einheitliche Behandlung formal ermöglichen, aber wegen des lokalen Charakters der Wechselwirkung auch gleichzeitig zur Mischung verschiedener k -Werte führen, was die mathematische Behandlung des Problems enorm erschweren würde. Eine einfache numerische Behandlung ist deshalb nur möglich, wenn man auf diesen Term ganz verzichten kann. Aus physikalischer Sicht muss dieser Term nur berücksichtigt werden, wenn es zu einer Mehrfachbesetzung des f -Zustandes am gleichen Atom kommt. Im Fall von Ce könnte man von einer Doppelbesetzung des f -Zustandes absehen, da im nicht-hybridisierten Zustand die $4f^1$ und $4f^2$ Konfigurationen um ca. 3 eV von einander getrennt sind und eine Beimischung des $4f^2$ -Zustandes zum $4f^1$ -Grundzustand daher gering ausfallen sollte. Mathematisch lässt sich diese Vernachlässigung durch den Grenzwert $U_{ff} \rightarrow \infty$ ausdrücken, da dann eine Doppelbesetzung zu einer unendlich großen Gesamtenergie führen würde, was einen solchen Zustand automatisch verbietet.

IMER und WUILLOUD verwendeten in ihrer vereinfachten Version des SIAM folgende Näherungen [16]:

- Alle Valenzbandzustände haben die gleiche Energie $\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon$. Diese Näherung entspricht einem unendlich schmalen Valenzband, das keine k -Abhängigkeit aufweist.
- Da durch diese Vereinfachungen keine k -abhängige Energiedispersion mehr im Hamiltonoperator vorhanden ist, wird auch $V_{\mathbf{k}}(E) = V$ konstant.
- Ohne die k -Abhängigkeit des Valenzbandes kann man den sonst störenden Coulomb-Term mit der Energie U_{ff} weiterhin in den Rechnungen berücksichtigen.
- Alle f -Zustände besitzen die gleiche Bindungsenergie $\varepsilon_f(\mathbf{k}) = \varepsilon_f$ im unhybridisierten Fall. Spin-Bahn-Aufspaltungen werden vernachlässigt.

Für den Fall des Ce, wo nur die Basiszustände $|f^0\rangle$, $|f^1\rangle$ und $|f^2\rangle$ mit den 4f-Besetzungszahlen $n=\{0,1,2\}$ berücksichtigt werden müssen, kann der Hamiltonope-

rator damit sehr einfach in eine Matrixform gebracht werden:

$$H = \begin{bmatrix} E(f^0) & \Delta & 0 \\ \Delta & E(f^1) & \sqrt{2}\Delta \\ 0 & \sqrt{2}\Delta & E(f^2) \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

Die Diagonalelemente beschreiben dabei die Energiepositionen der unhybridisierten f^0 -, f^1 - und f^2 -Konfigurationen, während Δ als Hybridisierungsparameter für das Hüpfen der Elektronen verantwortlich ist. Zur quantitativen Berechnung wird noch der Energienullpunkt $E(f^0) = 0$ eingeführt, wodurch der Hamiltonoperator in folgende Form gebracht werden kann:

$$H = \begin{bmatrix} 0 & \Delta & 0 \\ \Delta & \epsilon_f & \sqrt{2}\Delta \\ 0 & \sqrt{2}\Delta & 2\epsilon_f + U_{ff} \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

Durch Diagonalisierung dieser Matrix erhält man die Eigenzustände und Eigenwerte (Energiepositionen) des hybridisierten Systems. Der Eigenzustand mit der geringsten Energie stellt den hybridisierten Grundzustand $|G\rangle$ dar. Dieser lässt sich als Linearkombination der Basiszustände mittels der Koeffizienten c_0 , c_1 und c_2 beschreiben:

$$|G\rangle = c_0 \cdot |f^0\rangle + c_1 \cdot |f^1\rangle + c_2 \cdot |f^2\rangle \quad (2.8)$$

Symbolisch lässt sich dies in der Form darstellen:

$$|G\rangle = |c_0 \quad c_1 \quad c_2\rangle \quad (2.9)$$

wobei die Breite der farbigen Rechtecke dem Betrag des entsprechenden Koeffizienten c_i entsprechen soll.

Für Valenzbandphotoemission ergibt sich der gleiche Hamiltonoperator auch für die Endzustände [16], nur mit dem Unterschied, dass jetzt durch die Anregung alle Eigenzustände $|F_j\rangle$ (und Eigenwerte E_j) als Endzustände in Frage kommen (nicht nur der Grundzustand). Die Arbeit von IMER und WUILLOUD enthält darüber hinaus auch noch die Endzustandsmatrizen für XPS-(Röntgen(X-ray)-Photoelektronenspektroskopie)-, BIS-(Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy)- und EELS-(Electron Energy Loss Spectroscopy)-Messungen [16].

Beschreibt man die Endzustände mittels der unhybridisierten Basiszustände des (N-1)-Elektronensystems $|f_h^0\rangle$, $|f_h^1\rangle$ und $|f_h^2\rangle$, so erhält man die Endzustände in der Form:

$$|F_j\rangle = c_{0,j} \cdot |f_h^0\rangle + c_{1,j} \cdot |f_h^1\rangle + c_{2,j} \cdot |f_h^2\rangle \quad (2.10)$$

Mit der Wahl eines geeigneten Übergangsoperators für einen UPS-, XPS-, BIS- oder EELS-Prozess lassen sich im Weiteren die zugehörigen Spektralfunktionen $I_j(\epsilon)$ berechnen. Für eine UPS-Prozess bedeutet dies eine Projektion des Grundzustandes auf den Endzustand in der folgenden Form [16]:

$$\begin{aligned} |G\rangle &= |c_0 \ c_1 \ c_2\rangle \\ &\quad \xrightarrow{\text{Projektion}} \quad I_j(\epsilon) \sim |c_{0,j} \cdot c_1 + \sqrt{2} \cdot c_{1,j} \cdot c_2|^2 \delta(\epsilon - E_G + E_j) \\ |F_j\rangle &= |c_{0,j} \ c_{1,j} \ c_{2,j}\rangle \end{aligned} \quad (2.11)$$

Dabei entsprechen E_G und E_j den Energiedifferenzen des Grundzustandes $|G\rangle$ und der angeregten Endzustände $|F_j\rangle$.

Da mehrere Endzustände möglich sind, spaltet das 4f-Signal in der Photoemission in 3 Komponenten mit den Intensitäten I_0 , I_1 und I_2 auf, wobei es Abbildung 2.5 nahe legt, dass I_2 offenbar vernachlässigbar klein sein sollte.

Da das IMER-Modell nur Energie- und Intensitätswerte liefert, ist es für Vergleichszwecke mit dem Experiment notwendig, als Linienformen einfache Lorentzkurven zu verwenden und deren Linienbreiten an das Experiment anzupassen, um so das Aussehen der experimentellen Spektren zu simulieren. Zusätzlich zu diesen Intensitäten lassen sich auch die gemittelten Besetzungsichten n_j der jeweiligen Endzustände $|F_j\rangle$ aus den Anteilen $c_{0,j}$, $c_{1,j}$ und $c_{2,j}$ der zugehörigen Basiszustände $|f_h^0\rangle$, $|f_h^1\rangle$ und $|f_h^2\rangle$ berechnen:

$$n_j = 0 \cdot |c_{0,j}|^2 + 1 \cdot |c_{1,j}|^2 + 2 \cdot |c_{2,j}|^2 \quad (2.12)$$

Für den Ce-Fall, bei dem im Grundzustand ungefähr ein 4f-Elektron besetzt ist, bedeutet dies, dass in der Photoemission nicht nur der $4f^0$ Endzustand $|F_0\rangle$ im Spektrum als Peak erscheint, sondern auch ein Peak für einen $4f^1$ Endzustand $|F_1\rangle$. Dies kann man als eine "Wiederherstellung" des Grundzustandes im Endzustand

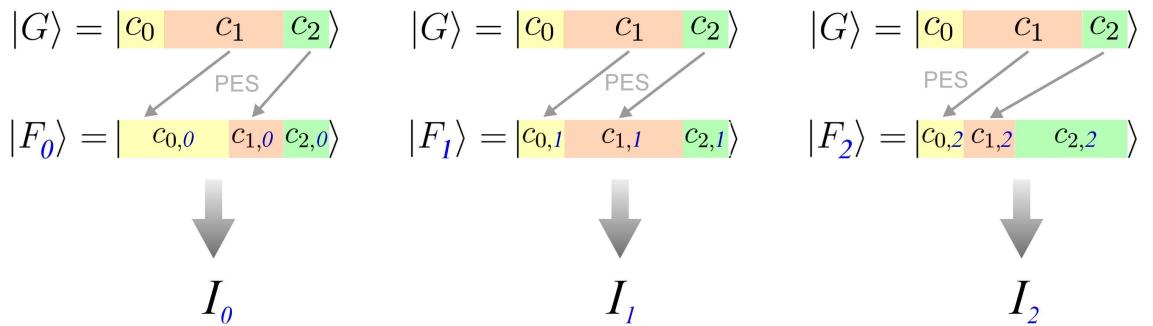


Abbildung 2.5: Drei mögliche Übergänge aus dem Grundzustand $|G\rangle$ in die Endzustände $|F_0\rangle$, $|F_1\rangle$, $|F_2\rangle$ und den zugehörigen Intensitäten I_j .

deuten, so das dieser Peak an der Fermienergie auftaucht. Die Abbildung 2.6 a) zeigt diese beiden Peaks für zwei unterschiedliche Ce-Spektren (A) und (B).

Für die Betrachtung von Systemen mit mehr als maximal zwei besetzten $4f$ -Zuständen müssen weitere Basiszustände $|f^3\rangle$, $|f^4\rangle$, ... zur Berechnung hinzugefügt werden. Für eine Erweiterung auf einen $|f^3\rangle$ -Zustand ergibt sich die Matrix des Hamiltonoperators beispielsweise in folgender Weise:

$$H = \begin{bmatrix} 0 & \Delta & 0 & 0 \\ \Delta & \epsilon_f & \sqrt{2}\Delta & 0 \\ 0 & \sqrt{2}\Delta & 2\epsilon_f + U_{ff} & \sqrt{3}\Delta \\ 0 & 0 & \sqrt{3}\Delta & 3\epsilon_f + 3U_{ff} \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

Im Falle von Ce würde theoretisch schon eine (2×2) - Matrix ausreichen, wenn man ein Doppelbesetzung vernachlässigen würde. Man könnte auf diese Weise schon einen $4f^1$ -Peak in der Photoemission simulieren, allerdings entspräche das so berechnete Intensitätsverhältnis von $4f^1$ zu $4f^0$ nicht exakt dem Wert, den man bei Berücksichtigung des $4f^2$ -Terms erhalten würde, wie Abbildung 2.6 b) zeigt.

Als nächster logischer Schritt hin zu einer besseren Beschreibung der Hybridisierungsphänomene kann man nun versuchen, die Struktur des Valenzbandes etwas realistischer in die Berechnungen einzufügen und nicht nur mit einem unendlich

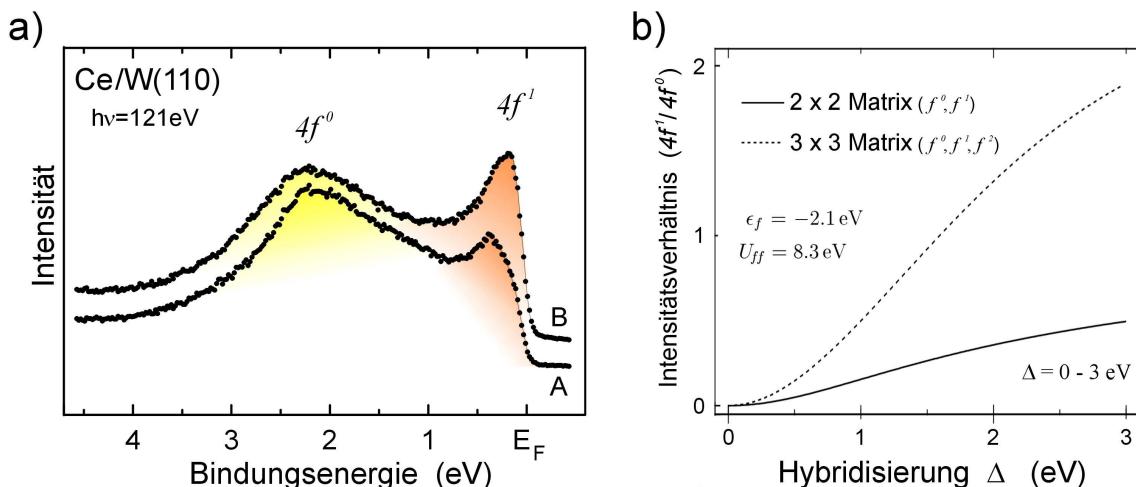


Abbildung 2.6: a) Photoemissionsspektren von unterschiedlich dicken Ce-Schichten auf einem W(110) Einkristall, gemessen in resonanter Photoemission in der Ce $4d \rightarrow 4f$ Resonanz bei $h\nu = 121$ eV bei Normalemission. Die Spektren (A) und (B) entsprechen γ - und α -artigem Ce. b) Im Rahmen des SIAM simuliertes Intensitätsverhältnis vom $4f^1$ - zum $4f^0$ -Peak als Funktion des Hybridisierungsparameters Δ , berechnet mit und ohne Berücksichtigung eines $4f^2$ -Basiszustandes [(3×3) - bzw. (2×2) - Matrix].

schmalen Valenzband zu rechnen. Das von R. Hayn und Yu. Kucherenko erstellte Modell [18] ermöglicht dies und liefert unter Berücksichtigung der Valenzbandzustandsdichte, wie sie sich aus Bandstrukturrechnungen ergibt, eine gute Beschreibung für winkelintegrierte Photoemissionsspektren [18–20].

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen mit winkelaufgelöster Photoemission sind diese Näherungen allerdings nicht mehr ausreichend. Die experimentell gefundenen Dispersionen und Aufspaltungen der 4f-Emissionen sprechen für eine k -abhängige Beschreibung des Problems. Die Näherung einer k -unabhängigen Wechselwirkung mit dem Valenzband muss deshalb fallen gelassen werden. An Stelle dieser tritt nun die k -abhängige Valenzbandstruktur des realen Systems. Die Berechnung dieser Valenzbänder kann dabei mit einem beliebigen Bandstrukturberechnungsprogramm erfolgen. Allerdings benötigt man für die Berechnung der Valenzbandenergie H_{VB} im Hamiltonoperator die Bindungsenergien der unhybridisierten Valenzbänder. Der Begriff "unhybridisiert" bedeutet dabei, dass in der Bandstrukturrechnung keinerlei Wechselwirkung mit 4f-Zuständen berücksichtigt wird. Letztere müssen also entweder als Rumpfzustände behandelt werden oder man ersetzt in der Rechnung das Seltenerdatom durch ein Atom der Elemente Y, Ba, La oder Lu, die entweder keine 4f Elektronen haben oder bei denen die 4f-Zustände genügend weit von E_F entfernt sind.

Die k -Abhängigkeit des Problems macht sich aber nicht nur in der Valenzbanddispersion bemerkbar, sondern hat auch Einfluss auf die Stärke der Hybridisierungswechselwirkung $V_{\mathbf{k}}(E)$, die nicht mehr als konstant angesehen werden kann. Will man das PAM weiterhin für diese Berechnungen benutzen, so muss auch für diese Größe eine brauchbare, k -abhängige Näherung gefunden werden. Der Hybridisierungsterm $H_{f,d}$ entspricht anschaulich einem Hüpfen von Elektronen aus der 4f-Schale in Valenzbandzustände und umgekehrt. Die Stärke dieses Hüpfens hängt dabei sicherlich vom Überlapp der beteiligten Wellenfunktionen mit annähernd gleicher Symmetrie ab. Ein größerer Überlapp führt auch zu einer größeren Hüpfwahrscheinlichkeit und damit zu einer stärkeren Hybridisierung und größerem $V_{\mathbf{k}}(E)$. Aus dieser Überlegung lässt sich folgender, einfacher Ansatz ableiten:

$$V_{\mathbf{k}}(E) = \Delta \cdot c_f(E, \mathbf{k}) \quad (2.14)$$

Der Parameter Δ stellt dabei einen freien Parameter dar, den man an die experimentellen Ergebnisse anpassen kann und der angibt, wie stark der Einfluss des Überlapps der lokalen f -Wellenfunktion am Ort des Ce-Atoms mit der delokalisierten Blochwelle der Bandstruktur der Nachbaratome ist. Der Zahlenwert von $c_f(E, \mathbf{k})$ entspricht dabei dem Überlappintegral dieser beiden Wellenfunktionen.

In unserem Fall hat sich zur Berechnung der Bänder und der Überlappintegrale die Linear Muffin-Tin Orbital (LMTO) Methode [21] als sinnvoll erwiesen,

da diese eine an das Problem angepasste Beschreibung der Wellenfunktionen erlaubt. Ausgangspunkt dieser Methode ist die genäherte Beschreibung des Potentials durch eine Zerlegung des Raumes in nicht überlappende "muffin-tin" Kugeln (mit einem entsprechenden "muffin-tin"-Kugelradius um die Atome) und dem restlichen Zwischenbereich. Innerhalb der "muffin-tin" Kugeln wird mit einem kugelsymmetrischen Potential $V(r)$ gerechnet, im Zwischenbereich mit einem konstanten Potential V_0 (siehe Abbildung 2.7). Die Wellenfunktionen können dadurch in den Kugeln in Form sphärischer Orbitale und im Zwischenbereich als ebene Wellen entwickelt werden. Diese recht grobe Näherung erlaubt schon für viele dicht gepackte Strukturen eine realistische und schnelle Berechnung. Bei der so genannten Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital Methode (FP-LMTO) wird dagegen auch noch ein nicht kugelsymmetrisches Potential innerhalb der Kugeln zugelassen, um eine höhere Genauigkeit zu erzielen.

Berechnet man nach dieser Methode die Bandstruktur, so wird automatisch die gesamte Elektronenladung innerhalb des "muffin-tin"-Radius nach sphärischen Wellenfunktionen des sich an diesem Platz befindlichen Atoms entwickelt, also auch die Ladung der Blochwellen, die sich eigentlich aus dem Überlapp mit den Nachbaratomen ergibt. Da die eigenen 4f-Elektronen des Ce schon als lokalisierte Elektronen des Atomrumpfes berücksichtigt wurden, tauchen sie in dieser Ladungsverteilung der Valenzbandzustände nicht mehr auf. Somit kann der durch Überlapp mit den Nachbaratomen zusätzlich entstandene f -artige Ladungsbeitrag am Ce-Atom jetzt direkt aus den Entwicklungskoeffizienten der sphärischen Wellenfunktionen innerhalb des "muffin-tin"-Radius am Ce berechnet werden. Dies liefert die gesuchten Werte für $c_f(E, \mathbf{k})$ für jeden Eigenwert (Blochwelle) der Bandstruktur.

Nach diesen Überlegungen steht einer Berechnung des Grundzustandes in diesem vereinfachten PAM nichts mehr entgegen. Im Vergleich zur einfachen Berechnung

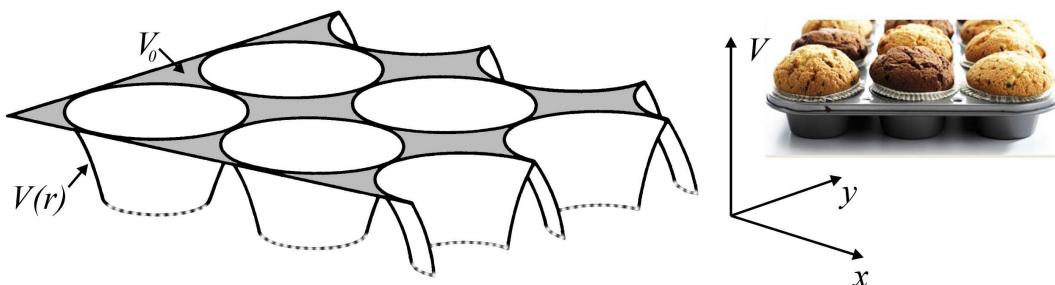


Abbildung 2.7: Bildliche Darstellung des Potentialverlaufs mit konstantem Potential V_0 zwischen den Atomrumpfen und $V(r)$ an den Atomplätzen. Das Aussehen dieses Potentialverlaufs erinnert an ein Backblech, in dem die in England so populären "muffins" gebacken werden, was zur Namensgebung der Methode führte.

von Imer wird jetzt allerdings die Matrixdarstellung des Hamiltonoperators deutlich größer. Das Valenzband besteht nicht mehr aus einem unendlich schmalen Valenzband an der Fermienergie, sondern aus der berechneten Bandstruktur. Durch die Vernachlässigung des U_{ff} -Terms für Ce im Hamiltonoperator wird die Mischung der einzelnen Wellenfunktionen mit unterschiedlichen k -Werten verhindert, so dass es reicht, die Diagonalisierung des Hamiltonoperators für die einzelnen k -Werte separat auszuführen. So wird in einfacher Weise die k -Abhängigkeit des Problems in einzelne k -unabhängige Hamiltonoperatoren mit endlicher Größe zerlegt.

In dieser Darstellung kann man für jede Blochwelle eine eigene Hybridisierung mit den 4f-Zuständen vom Ce berechnen, abhängig von ihrem jeweiligen f -Überlapp $c_f(E, \mathbf{k})$ und dem energetischen Abstand zum Energieniveau des 4f-Niveaus. Die für die Berechnung notwendige energetische Lage der 4f-Zustände kann direkt aus den Photoemissionsspektren abgelesen werden, wenn man sich die unhybridisierten Bereiche in den Spektren ansieht, bei denen keine Bänder die 4f-Niveaus schneiden. Nur der einzige freie Parameter Δ muss nun noch so an das Experiment angepasst werden, dass eine möglichst gute Übereinstimmung mit der Stärke der beobachteten Dispersionen und Aufspaltungen der 4f-Zustände in der Photoemission erreicht wird.

Das dieses Modell tatsächlich eine realistische Beschreibung für ein periodisches Ce-System liefert, konnte erstmalig am Beispiel von CePd₃ (siehe Kapitel 7.1, Abbildung 7.1 auf Seite 125) und später auch für das System einer Monolage von Ce auf einem Wolfram(110)-Kristall (siehe Kapitel 7.2, Abbildung 7.5 auf Seite 131) im Rahmen dieser Arbeit nachgewiesen werden. Um es aber auch für Verbindungen anderer Seltener Erden (mit größerer 4f-Besetzung) anwenden zu können, müssen einige Umformungen durchgeführt werden, die im nächsten Teil dargelegt werden.

2.4.2 Vereinfachtes PAM für weitere Lanthanoide

Im vorangegangenen Kapitel wurde das Modell für Ce genauer beschrieben. Für diesen Fall reicht bei Vernachlässigung des U_{ff} -Terms in erster Näherung eine Beschreibung, in der nur die Basiszustände $|f^0\rangle$ und $|f^1\rangle$ berücksichtigt werden, da im Ce-Grundzustand hauptsächlich nur diese Zustände gemischt sind. Für alle Lanthanoide mit höherer f -Besetzung wäre dagegen eine einfache Vernachlässigung der weiteren Basiszustände unangebracht. Um das einfache, aber für den Fall von Ce passende Modell auch auf andere f -Besetzungen in gleicher Weise anwenden zu können, müssen einige mathematische Umformungen vorgenommen werden, die an dieser Stelle kurz beschrieben werden sollen. Dabei handelt es sich, vereinfacht gesagt, um eine nützliche Umdefinition der einzelnen Energiebeiträge zum Hamiltonoperator, so dass sich die restlichen Lanthanoide mathematisch analog zum vorher dargestellten Fall des Ce-4f-Systems behandeln lassen.

Vom Hamiltonoperator sollen im Folgenden nur die Beiträge der reinen f -Elektronen H'_f betrachtet werden:

$$H'_f = H_f + H_{ff} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_f(\mathbf{k}) f_{\mathbf{k}\sigma}^+ f_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{U_{ff}}{2} \sum_{i, m \neq m'} n_{i,m}^f n_{i,m'}^f \quad (2.15)$$

Alle $\varepsilon_f(\mathbf{k})$ sollen im unhybridisierten Fall die gleiche Energie ε_f besitzen, so das sich folgende, vereinfachte Form ergibt:

$$H'_f = \varepsilon_f \sum_{i, m} f_{i,m}^+ f_{i,m} + \frac{U_{ff}}{2} \sum_{i, m \neq m'} n_{i,m}^f n_{i,m'}^f \quad (2.16)$$

Der Index m summiert dabei wieder über alle f -Zustände am jeweiligen Atom i . Damit lassen sich die einzelnen Energiebeiträge $H_{f,i}$ an einem Gitterplatz i für die Basisvektoren $|f^0\rangle, |f^1\rangle, |f^2\rangle, \dots, |f^{14}\rangle$ berechnen. Das Ergebnis zeigt die folgende Tabelle für die ersten Terme. Zur Veranschaulichung der Coulomb-Abstoßungsterme enthält die Tabelle außerdem eine Visualisierung dieser Wechselwirkungsterme, um die Anzahl der U_{ff} -Beiträge leichter abzählen zu können. Die Kugeln repräsentieren jeweils ein $4f$ -Elektron mit der Bindungsenergie ε_f (< 0), die "Federn" zwischen den Kugeln jeweils eine Coulomb-Abstoßungsenergie U_{ff} (> 0) zwischen zwei $4f$ -Elektronen am gleichen Atomplatz.

Basis:	$ f^0\rangle$	$ f^1\rangle$	$ f^2\rangle$	$ f^3\rangle$	$ f^4\rangle$...
$H'_{f,i}$:	0	ε_f	$2 \cdot \varepsilon_f + U_{ff}$	$3 \cdot \varepsilon_f + 3 \cdot U_{ff}$	$4 \cdot \varepsilon_f + 6 \cdot U_{ff}$...

The diagram shows five boxes representing the basis states $|f^0\rangle$ through $|f^4\rangle$.
 - $|f^0\rangle$: A single white circle representing one electron.
 - $|f^1\rangle$: A single blue sphere representing one electron with energy ε_f .
 - $|f^2\rangle$: Two blue spheres representing two electrons with energy ε_f each, connected by a single orange spring labeled U_{ff} .
 - $|f^3\rangle$: Three blue spheres representing three electrons with energy ε_f each, connected by three orange springs labeled U_{ff} .
 - $|f^4\rangle$: Four blue spheres representing four electrons with energy ε_f each, connected by six orange springs labeled U_{ff} .

Für die unterschiedlichen f -Besetzungen der einzelnen Lanthanoiden müssen aber in erster Näherung analog zum Ce nicht immer alle Basiszustände zur Beschreibung des Grundzustandes mitgenommen werden. Wenn die Energie des Basiszustandes deutlich über der des Grundzustandes liegt, kann der Zustand vernachlässigt werden.

Die folgende Tabelle zeigt die wesentlichen Terme mit geringster Energie für die ersten Elemente. Der Term mit der niedrigsten Energie eines Basisvektors ist jeweils rot gekennzeichnet:

Basis:	$ f^0\rangle$	$ f^1\rangle$	$ f^2\rangle$	$ f^3\rangle$	$ f^4\rangle$...
$(4f^1) : \text{Ce}$	0	ε_f	$2 \cdot \varepsilon_f + U_{ff}$			
$(4f^2) : \text{Pr}$		ε_f	$2 \cdot \varepsilon_f + U_{ff}$	$3 \cdot \varepsilon_f + 3 \cdot U_{ff}$		
$(4f^3) : \text{Nd}$			$2 \cdot \varepsilon_f + U_{ff}$	$3 \cdot \varepsilon_f + 3 \cdot U_{ff}$	$4 \cdot \varepsilon_f + 6 \cdot U_{ff}$	
...			

Die Umformungen erfolgen jetzt schrittweise, beginnend beim nächsten Nachbarelement zum Ce, dem Pr ($4f^2$):

$(4f^2) : \text{Pr}$		ε_f	$2 \cdot \varepsilon_f + U_{ff}$	$3 \cdot \varepsilon_f + 3 \cdot U_{ff}$...
----------------------	--	-----------------	----------------------------------	--	--	-----

Für Ce war der Nullpunkt der Energieachse E_1 so gewählt, dass der Basiszustand $|f^0\rangle$ bei Null liegt. Im ersten Schritt wird deshalb für Pr der Nullpunkt der Energieachse E_2 so verschoben, dass nun die Energie des Basiszustandes $|f^1\rangle$ auf Null gesetzt wird:

$$E_2 = E - \varepsilon_f \quad (2.17)$$

und sich folgende Energieterme ergeben:

$(4f^2) : \text{Pr}$		0	$\varepsilon_f + U_{ff}$	$2 \cdot \varepsilon_f + 3 \cdot U_{ff}$...
----------------------	--	---	--------------------------	--	--	-----

Um eine analoge Schreibweise wie für Ce zu erhalten, muss in einem 2. Schritt eine neue Definition der Bindungsenergie $\varepsilon_{f,2}$ für die 4f-Zustände eingeführt werden, indem schon ein Anteil der Coulomb-Wechselwirkungsenergie U_{ff} mit in die Bindungsenergie ε_f aufgenommen wird:

$$\varepsilon_{f,2} = \varepsilon_f + U_{ff} \quad (2.18)$$

Da im Pr-Atom im Grundzustand näherungsweise zwei 4f-Elektronen besetzt sind, ist diese Umschreibung aus physikalischer Sicht sinnvoll, da in diesem Fall für jedes 4f-Elektron immer ein U_{ff} -Term anfällt, der gleich der Bindungsenergie dieses jeweiligen 4f-Elektrons zugeschrieben wird. Beim Hinzufügen eines dritten f-Elektrons muss ebenfalls die Energie U_{ff} zur Abstoßung des ersten Elektrons aufgebracht werden, aber zusätzlich noch einmal U_{ff} als Wechselwirkung mit dem zweiten f-Elektron. Aus dieser Definition von $\varepsilon_{f,2}$ ergeben sich so folgende Energieterme:

$(4f^2) : \text{Pr}$		0	$\varepsilon_{f,2}$	$2 \cdot \varepsilon_{f,2} + U_{ff}$...
----------------------	--	---	---------------------	--------------------------------------	--	-----

Vergleicht man diese Darstellung mit dem Ce-Fall, so ergibt sich eine analoge Schreibweise, nur mit dem Unterschied, dass die Energieterme um eine Position nach rechts, zu höherer f-Besetzung hin verschoben sind. Pr lässt sich also wie Ce

beschreiben, wenn man die Zustände $|f^0\rangle$, $|f^1\rangle$, und $|f^2\rangle$ durch $|f^1\rangle$, $|f^2\rangle$ und $|f^3\rangle$ ersetzt und die Energien neu definiert. Damit kann jetzt für Pr mit der gleichen Argumentation wie für Ce, wo der $|f^2\rangle$ -Term nicht berücksichtigt wurde, der $|f^3\rangle$ -Beitrag für große U_{ff} vernachlässigt werden.

In gleicher Weise kann auch das nächste Element Nd behandelt werden. Ausgehend von der ursprünglichen Energiedefinition:

$(4f^3) : \text{Nd}$			$2 \cdot \varepsilon_f + U_{ff}$	$3 \cdot \varepsilon_f + 3 \cdot U_{ff}$	$4 \cdot \varepsilon_f + 6 \cdot U_{ff}$...
----------------------	--	--	----------------------------------	--	--	-----

folgt mit den vorangegangenen Definitionen von E_2 und $\varepsilon_{f,2}$:

$(4f^3) : \text{Nd}$			$\varepsilon_{f,2}$	$2 \cdot \varepsilon_{f,2} + U_{ff}$	$3 \cdot \varepsilon_{f,2} + 3 \cdot U_{ff}$...
----------------------	--	--	---------------------	--------------------------------------	--	-----

Das gleiche Prinzip der Umdefinition der Energien von Ce auf Pr kann nun von Pr auf Nd wiederholt werden:

$$E_3 = E_2 - \varepsilon_{f,2} \quad (2.19)$$

$$\varepsilon_{f,3} = \varepsilon_{f,2} + U_{ff} \quad (2.20)$$

womit sich folgende Terme für Nd ergeben:

$(4f^3) : \text{Nd}$			0	$\varepsilon_{f,3}$	$2 \cdot \varepsilon_{f,3} + U_{ff}$...
----------------------	--	--	---	---------------------	--------------------------------------	-----

Das entspricht ebenfalls dem Ce-Bild, nur dass jetzt die Zustände $|f^0\rangle$, $|f^1\rangle$, und $|f^2\rangle$ durch $|f^2\rangle$, $|f^3\rangle$ und $|f^4\rangle$ ersetzt werden müssen und man die Energien entsprechend neu definiert. Mit der gleichen Argumentation kann hier der $|f^4\rangle$ -Term für große U_{ff} vernachlässigt werden (wie im Falle von Ce der $|f^2\rangle$ -Term). Mit dieser Methode der umdefinierten Parameter lassen sich theoretisch auch die weiteren Elemente wie Ce behandeln, ohne den störenden U_{ff} -Term im PAM berücksichtigen zu müssen.

Dies liefert eine Erklärung, warum sich auch die in dieser Arbeit untersuchte Verbindung EuNi₂P₂ (siehe Abbildung 2.8) mit diesem Hybridisierungsmodell sinnvoll beschreiben lässt, obwohl Eu eigentlich viele 4f-Elektronen besitzt und damit auch viele U_{ff} -Coulombbeiträge auftreten, die man in der ursprünglichen Schreibweise nicht vernachlässigen kann. Die Vereinfachung besteht also in einer geschickten Zusammenfassung der Energieterme, so dass die Physik des Modells erhalten bleibt und nur die mathematische Beschreibung erleichtert wird.

Allerdings ergibt sich spätestens beim Yb ein neues Problem. Für Yb würde man mit dieser Methode folgende Schreibweise erhalten:

Basis:	$ f^{11}\rangle$	$ f^{12}\rangle$	$ f^{13}\rangle$	$ f^{14}\rangle$
$(4f^{13})$: Yb				0	$\varepsilon_{f,13}$	$2 \cdot \varepsilon_{f,13} + U_{ff}$

Nach der vorangegangenen Diskussionen könnte man hier versuchen, den $4f^{14}$ -Term zu vernachlässigen, was aber keine gut Beschreibung für Yb wäre, da hier im Grundzustand hauptsächlich der $4f^{13}$ - mit dem $4f^{14}$ -Term gemischt ist und eigentlich der $4f^{12}$ Basiszustand vernachlässigt werden sollte, da er energetisch über den anderen beiden Termen liegt.

Um das Hybridisierungsmodell auch für Yb in der vorliegenden Form verwenden zu können, müssen noch weitere Umdefinitionen erfolgen. Im Yb-Atom ist die $4f$ -Schale fast vollständig gefüllt. Anstatt mit Elektronen zu rechnen, ist deshalb eine Betrachtung im Bild von Löchern sinnvoller.

Der Zustand $|f^{14}\rangle$ enthält kein Loch im $4f$ -Orbital und wird deshalb im Folgenden als Lochzustand $|h^0\rangle$ bezeichnet (engl.: hole state). Analog wird aus $|f^{13}\rangle$ der Zustand $|h^1\rangle$ (ein Loch) und aus $|f^{12}\rangle$ wird $|h^2\rangle$ (zwei Löcher). Der Energienullpunkt E' für die Lochzustände wird im nächsten Schritt für $|h^0\rangle$ auf Null

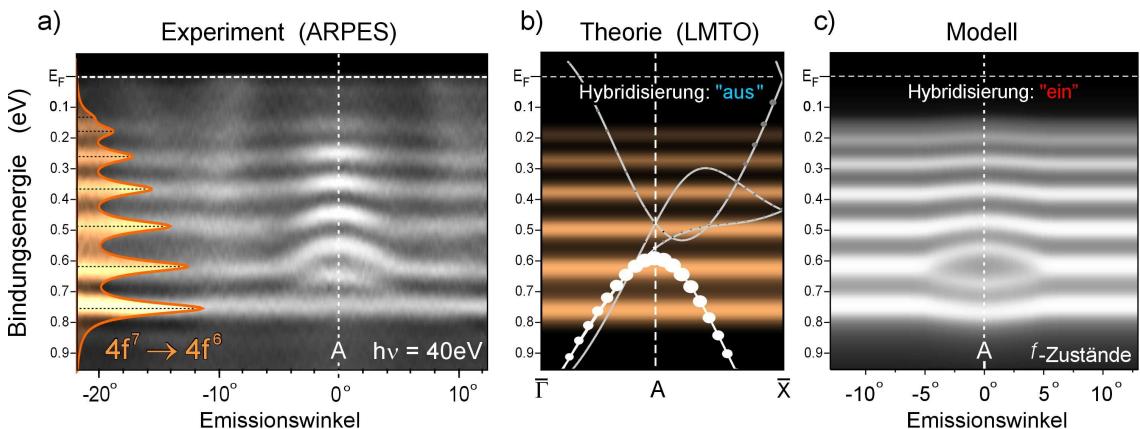


Abbildung 2.8: a) EuNi₂P₂-Photoemissionsmessungen für $h\nu = 40$ eV mittels vertikal polarisiertem Licht, helle Stellen entsprechen einer hohen Intensität. Das berechnete atomare Eu $4f^6$ Multiplett [22] ist zusätzlich an der Energieachse mit entsprechender Verbreiterung eingezeichnet. b) Berechnete Bandstruktur der Verbindung mit Kreisen mit unterschiedlicher Größe entsprechend dem lokalem f -Charakter der Bänder und farbig unterlegter Multiplettstruktur der unhybridisierten $4f$ -Zustände. c) Modellierung der aufgespaltenen $4f$ -Zustände entsprechend der Bandstrukturdaten und des Hybridisierungsmodells. Die Hybridisierung wurde hier mit jeder $4f$ -Komponente einzeln berechnet und dann die Intensitäten zu einem Gesamtspektrum aufsummiert.

gesetzt (ausgehend vom Yb-Energienullpunkt E_{13}) durch folgende Transformation:

$$E' = E_{13} - 2 \cdot \varepsilon_{f,13} - U_{ff} \quad (2.21)$$

Somit ergibt sich folgende Tabelle für die Energien in Elektronen- bzw. Lochschreibweise:

Elektronenzustände:	$ f^{11}\rangle$	$ f^{12}\rangle$	$ f^{13}\rangle$	$ f^{14}\rangle$
$(4f^{13})$: Yb		0	$\varepsilon_{f,13}$	$2 \cdot \varepsilon_{f,13} + U_{ff}$
↓		↓	↓	
Lochzustände:	$ h^3\rangle$	$ h^2\rangle$	$ h^1\rangle$	$ h^0\rangle$
$(4f^{13})$: Yb		$-2 \cdot \varepsilon_{f,13} - U_{ff}$	$-\varepsilon_{f,13} - U_{ff}$	0

Aus dieser Darstellung lässt sich entnehmen, dass sich die Energie ε_h zur Erzeugung eines Loches $|h^1\rangle$ folgendermaßen berechnet:

$$\varepsilon_h = -\varepsilon_{f,13} - U_{ff} \quad (2.22)$$

Unter Verwendung dieser Definition ergibt sich folgende Tabelle:

Lochzustände:	$ h^3\rangle$	$ h^2\rangle$	$ h^1\rangle$	$ h^0\rangle$
$(4f^{13})$: Yb		$2 \cdot \varepsilon_h + U_{ff}$	ε_h	0

Diese Form der Darstellung erinnert an den Fall von Ce, nur das die Elektronenzustände durch Lochzustände ersetzt werden:

$$\begin{aligned} |f^{14}\rangle &\implies |h^0\rangle \\ |f^{13}\rangle &\implies |h^1\rangle \\ |f^{12}\rangle &\implies |h^2\rangle \end{aligned}$$

Mathematisch kann somit Yb analog wie Ce behandelt werden, wenn man für die $4f$ Elektronen den Hamiltonoperator in eine Lochdarstellung umschreibt und den Coulomb-Korrelationsterm für eine Doppelbesetzung mit Löchern ($|h^2\rangle$) für große U_{ff} vernachlässigt. Dies entspricht für Yb einer sinnvollen Vernachlässigung des $|f^{12}\rangle$ -Terms im Grundzustand.

Im Unterschied zu Abbildung 2.5 muss nun aber der Übergang bei der Photoemission als Erzeugung von Löchern beschrieben werden, so dass sich die Berechnung der Photoemissionsintensitäten aus folgender Projektion ergibt:

$$\begin{aligned} |G\rangle &= |c_0 \ c_1 \ c_2\rangle \\ &\quad \xrightarrow{\text{Projektion}} \quad \xrightarrow{\text{Projektion}} \quad I_j(\epsilon) \sim |c_{1,j} \cdot c_0 + \sqrt{2} \cdot c_{2,j} \cdot c_1|^2 \delta(\epsilon - E_G + E_j) \\ |F_j\rangle &= |c_{0,j} \ c_{1,j} \ c_{2,j}\rangle \end{aligned} \quad (2.23)$$

Diese Umschreibung des IMER-Modells von Ce auf Yb hat aber noch eine weitere Problematik, sofern man, wie im IMER-Modell üblich, nur mit einem Valenzband der Breite $B=0\text{ eV}$ rechnet. In diesen Fall würde man auch einen $4f^{14}$ -Endzustand (entspricht einer $|h^0\rangle$ -Komponente) in der Photoemission mit nachweisbarer Intensität erwarten, den man im Experiment aber nicht beobachtet.

Das Problem löst sich, wenn man zu einem realistischen System mit einer Valenzbandbreite größer als Null übergeht ($B>0\text{ eV}$). Die genauen Gründe dafür sollen nun im letzten Teil dieser Kapitels ausführlicher diskutiert werden.

Zu diesem Zweck zeigt die Abbildung 2.9 a) die Ergebnisse entsprechender Simulationen für ein Yb-System mit variabler Bandbreite. Auf der x-Achse sind die Bindungsenergien, auf der y-Achse die verschiedenen Bandbreiten B abgetragen. Die zugehörigen Intensitäten im Spektrum sind als unterschiedliche Farbwerte kodiert bzw. in der 3D-Darstellung [siehe Abbildung 2.9 b)] auch als Peakhöhen sichtbar. Für die Simulationen der Spektren wurde ein Valenzband mit konstanter Zustandsdichte verwendet, das bei der Bindungsenergie B beginnt und bis zur Fermienergie reicht. Dieses Band wurde in den Berechnungen durch 51 Zustände mit äquidistantem Energieabstand approximiert, wobei jeweils nur die Gesamtbandbreite B variiert wurde.

Nur für sehr kleine Bandbreiten ($B<0.1\text{ eV}$) erkennt man einen deutlichen $4f^{14}$ -Endzustand in der Photoemission, dies ist aber für reale Yb-Systeme ein unrealistischer Wert, da dort die Bandbreiten meist mehrere eV groß sind. Für noch größere Bandbreiten ($B>0.1\text{ eV}$) verschmiert dieser $4f^{14}$ -Peak energetisch zu einer sehr breiten Struktur mit geringer Intensität, so dass er experimentell nicht mehr als einzelner Peak in der Photoemission nachgewiesen werden kann.

Um zu verstehen, wie es zu dieser "Verschmierung" der $4f^{14}$ -Struktur kommt, muss man sich die einzelnen Übergänge etwas genauer ansehen, was im folgenden Teil geschehen soll. Dabei liegt der Schwerpunkt der Darstellung mehr auf einer anschaulichen Erklärung des Phänomens, als in einer mathematisch exakten aber dafür weniger anschaulichen Beschreibung.

Yb kann in Verbindungen in homogen gemischtvalenter Form auftreten. Diesen Zustand kann man anschaulich als eine Mischung aus einem $4f^{14}$ - und $4f^{13}$ -Zustand betrachten, die beide fast energetisch entartet sind. Die zugehörigen Photoemissionslinien im Spektrum ergeben sich dann aus den verschiedenen Übergangsmöglichkeiten in die einzelnen Endzustände. Zur Einfachheit betrachten wir dazu den Fall eines entarteten $4f$ -Niveaus und versuchen die Übergänge in die $4f^{12}$, $4f^{13}$ und $4f^{14}$ Endzustände zu beschreiben.

Beginnen wir mit dem $4f^{12}$ -Endzustand, so kann dieser auf zweierlei Arten (A) und (B) aus den beiden gemischten Zuständen $4f^{13}$ und $4f^{14}$ des Grundzustandes

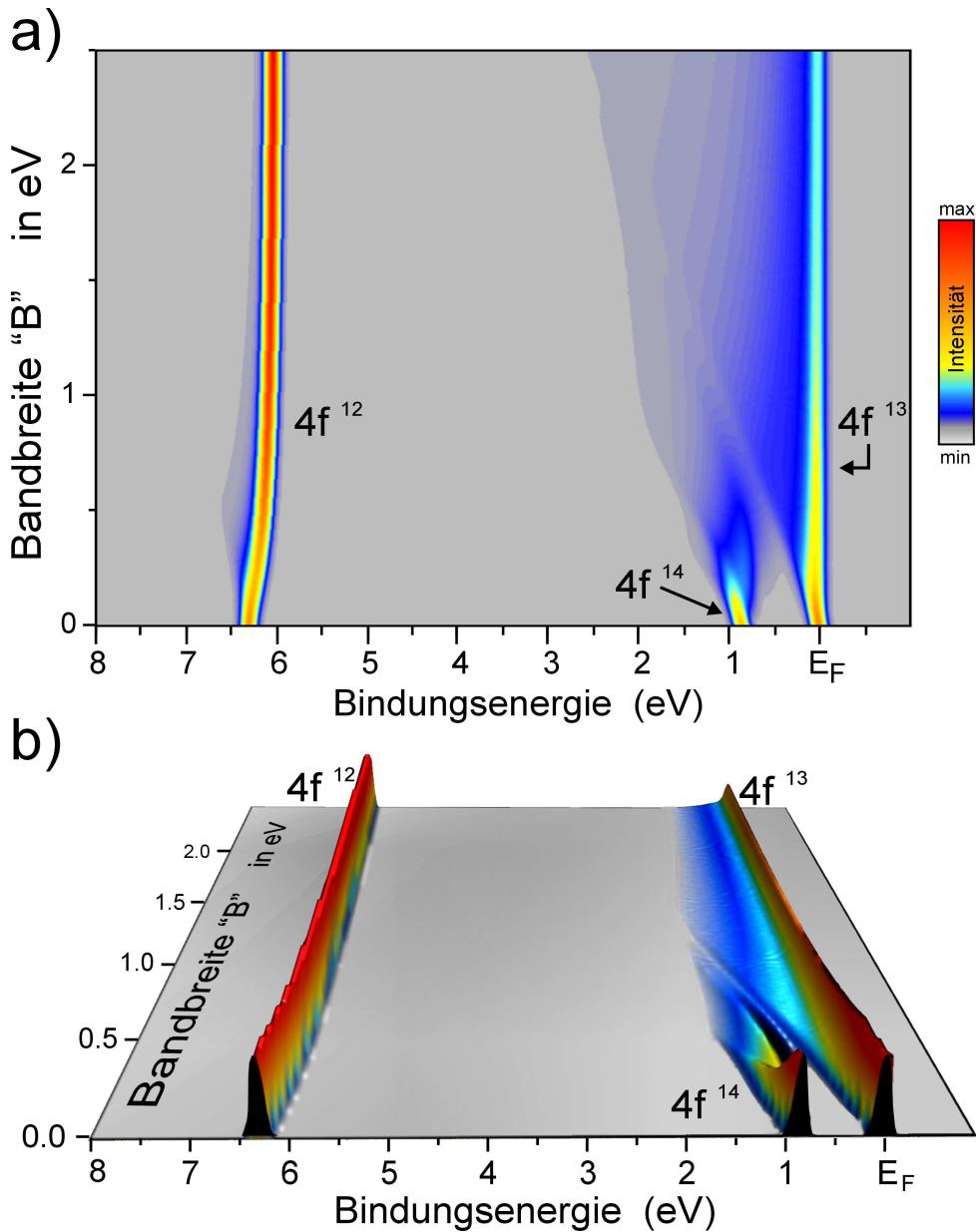


Abbildung 2.9: a) Simulation der Photoemissionsintensitäten als Funktion der Bandbreite B ($0 \leq B \leq 2.5$ eV) für ein Yb-System in einer Beschreibung im Lochbild mit den Parametern $\epsilon_f = -0.1$ eV (für Löcher), $\Delta = 0.3$ eV und $U_{ff} = 6.0$ eV. Ein deutlicher $4f^{14}$ -Peak ist nur für Bandbreiten $B < 0.1$ eV sichtbar, anderenfalls sieht man nur eine energetisch sehr verbreiterte Struktur mit fallender Intensität, die in der Intensität des verbreiterten $4f^{13}$ -Endzustandes untergeht. a) Intensitäten als Falschfarbendarstellung, b) 3D-Darstellung der Intensitäten mit zusätzlicher Einfärbung.

erzeugt werden:

$$(A) \quad f^{13} \rightarrow f^{12} \quad \Rightarrow \text{"scharfer" Übergang} \quad (2.24)$$

$$(B) \quad f^{14} \rightarrow f^{13} \rightarrow f^{12}v^1 \quad \Rightarrow \text{"unscharfer" Übergang} \quad (2.25)$$

Beim Übergang (A) startet man bei $4f^{13}$ und emittiert ein 4f-Elektron und kommt auf direkten Weg zum $4f^{12}$ -Endzustand, was eine wohl definierte Energie für das Photoelektron liefert und mit einem energetisch "scharf" definierten Peak im Spektrum vereinbar ist. Wenn man allerdings mit dem $4f^{14}$ -Anteil des Grundzustandes startet, so kommt man zuerst in einen $4f^{13}$ -Zwischenzustand, aus dem man noch ein weiteres Elektron durch Hybridisierung in das Valenzband (v^1) verschieben muss, um auf einen $4f^{12}$ -Endzustand zu kommen. Wenn das Valenzband eine Breite B besitzt, dann bedeutet dies für das emittierte Photoelektron eine Endenergie, die ebenfalls in der Größenordnung von B variiert, je nachdem, in welchen Valenzbandzustand dieser Übergang erfolgt. Im Photoemissionsspektrum sollte man deshalb für die $4f^{12}$ -Komponente einen scharfen Peak (A) und eine breite Struktur (B) sehen. Besteht der Grundzustand zum überwiegenden Teil aus einem $4f^{13}$ -Zustand, so überwiegt der Übergang (A) mit seiner scharfen Komponente das Spektrum in diesem Energiebereich, so wie es in Abbildung 2.10 a) skizziert dargestellt wurde.

Für den Übergang in den $4f^{13}$ -Endzustand gibt es ebenfalls zwei Möglichkeiten (C) und (D):

$$(C) \quad f^{14} \rightarrow f^{13} \quad \Rightarrow \text{"scharfer" Übergang} \quad (2.26)$$

$$(D) \quad f^{13} \rightarrow f^{12} \rightarrow f^{13}h^1 \quad \Rightarrow \text{"unscharfer" Übergang} \quad (2.27)$$

Übergang (C) geht wieder direkt in den Endzustand über, während Übergang (D) vom $4f^{13}$ -Zustand erst in den $4f^{12}$ -Zustand übergeht, der dann noch durch ein Valenzelektron (Loch h^1 im Valenzband) aufgefüllt werden muss, um so auch in den $4f^{13}$ -Endzustand zu gelangen. Damit ergibt Übergang (C) eine scharfe Linie im Photoemissionsspektrum, während Übergang (D) eine breite Struktur erzeugt [siehe Abbildung 2.10 a)].

Auch für den $4f^{14}$ -Endzustand lassen sich zwei mögliche Übergänge (E) und (F) finden:

$$(E) \quad f^{14} \rightarrow f^{13} \rightarrow f^{14}h^1 \quad \Rightarrow \text{"unscharfer" Übergang} \quad (2.28)$$

$$(F) \quad f^{13} \rightarrow f^{12} \rightarrow f^{14}h^2 \quad \Rightarrow \text{"sehr unscharfer" Übergang} \quad (2.29)$$

Startet man bei $4f^{14}$, so gelangt man erst zu $4f^{13}$ und muss dann nochmals ein Elektron aus dem Valenzband "nachfüllen", um auf den $4f^{14}$ -Endzustand zu kommen. Bei endlicher Breite B des Valenzbandes stehen dafür wieder mehrere Möglichkeiten zur Auswahl, die dann zur einer energetisch breiten Verteilung in der Photoemission führt. Beim Start vom $4f^{13}$ -Zustand wird die Situation noch ungünstiger,

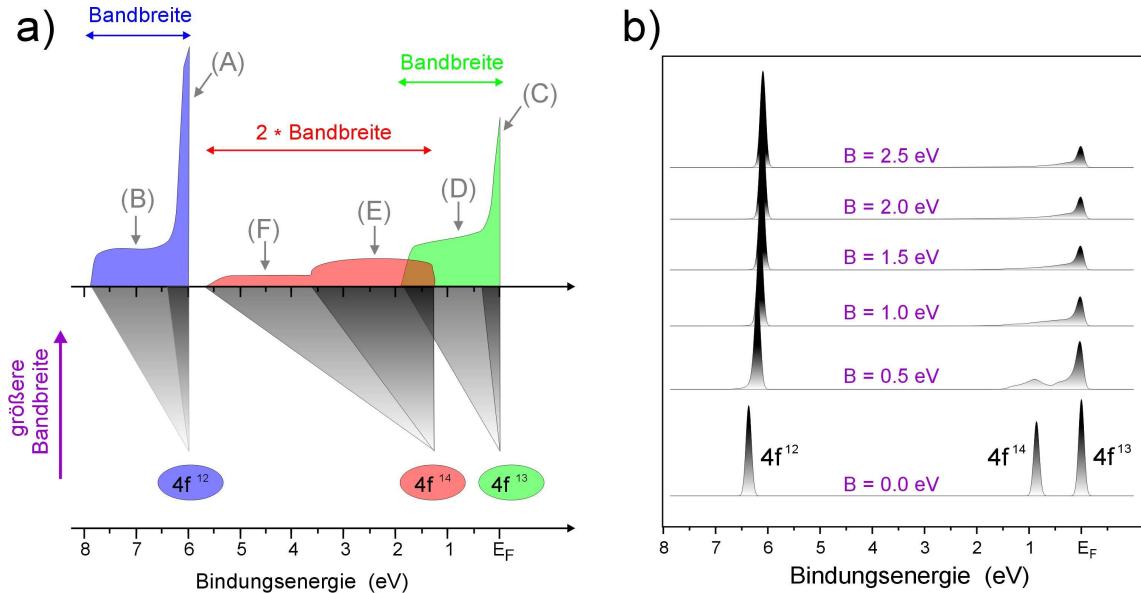


Abbildung 2.10: a) Skizzierter Verlauf der energetischen Verbreiterung der $4f^{12}$ -, $4f^{13}$ - und $4f^{14}$ -Endzustände mit ansteigender Bandbreite. b) Simulation der Spektren mit unterschiedlicher Breite B des Valenzbandes ($\epsilon_f = -0.1 \text{ eV}$, $\Delta = 0.3 \text{ eV}$ und $U_{ff} = 6.0 \text{ eV}$).

da man zuerst bei $4f^{12}$ landet und diesen Zustand noch durch zwei Elektronen aus dem Valenzband (v^2) auffüllen muss. Damit ist die Energie des emittierten Photoelektrons nur noch bis auf eine Energieunschärfe in der Größenordnung der doppelten Bandbreite ($2 \cdot B$) definiert, was zu einer "sehr unscharfen" Struktur im Spektrum mit noch geringerer Intensität führt [siehe Abbildung 2.10 a)]. Da hierfür gleichzeitig zwei Elektronen aus dem nicht-lokalisierten Valenzband benötigt werden, ist ein solcher Übergang in einen lokalisierten $4f$ -Zustand extrem unwahrscheinlich.

Damit ergibt sich für den $4f^{14}$ -Endzustand keine Möglichkeit für einen energetisch scharf definierten Übergang. Je größer die Bandbreite B wird, um so mehr wird der Endzustand im Spektrum energetisch verbreitert und umso geringer wird die Amplitude dieses Zustandes ausfallen.

Die Abbildung 2.10 b) zeigt die simulierten Spektren für ausgewählte Valenzbandbreiten B, bei denen man für $B \geq 1.0 \text{ eV}$ keinen separaten $4f^{14}$ -Endzustand mehr erkennt. Allerdings kann man in dieser Abbildung nicht mehr den genauen Einfluss der Bandbreite auf die Übergänge (A) bis (F) ablesen, wie es in Abbildung 2.10 a) skizziert wurde. Das liegt daran, dass die Spektren durch die beiden scharfen Übergänge (A) und (C) mit ihrer hohen Intensität dominiert werden. Will man auch noch die restlichen Übergänge sehen, so empfiehlt sich eine logarithmische Darstellung der Intensitäten.

Zu diesem Zweck wurden die berechneten Intensitäten aus Abbildung 2.9 nochmals in eine logarithmische Intensitätsskala überführt, die in Abbildung 2.11 zu sehen ist. Hier sind die Übergänge (A) und (C) als kleine Peaks erkennbar während die unscharfen Übergänge (B), (D), (E) und (F) als Plateaus mit der Bandbreite B bzw. $2 \cdot B$ sichtbar sind. Im Experiment können die ohnehin intensitätsschwachen unscharfen Emissionen kaum von den unterliegenden Valenzbandemissionen und dem inelastischen Streuuntergrund getrennt werden, so dass ein $4f^{14}$ Endzustand de facto nicht beobachtet werden kann.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass eine einheitliche Beschreibung aller $4f$ -Systeme im Rahmen des entwickelten Modells möglich ist. Allerdings hat die zuletzt diskutierte Problematik mit dem $4f^{14}$ -Peak gezeigt, dass man mit einer einfachen Umschreibung des Imer-Modells auf alle Lanthanoide zu Problemen kommt, die durch die in der Praxis nicht gerechtfertigte Annahme einer Bandbreite von $B=0$ eV entstehen. Berücksichtigt man dagegen die endliche Bandbreite von real existierenden Systemen im Modell, so kann auch diese Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment erfolgreich aufgehoben werden. Ob diese Beschreibung aber auch wirklich in jedem Fall sinnvolle Ergebnisse liefert, entscheidet dann letztendlich immer das Experiment, dem sich nun der weitere Teil dieser Habilitationsschrift widmet.

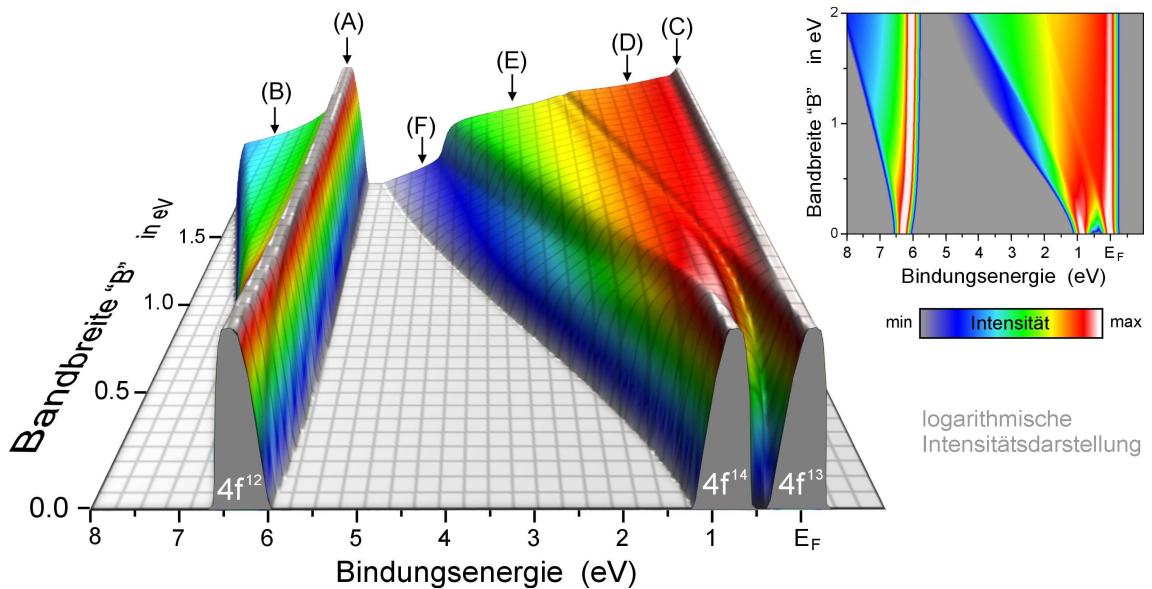


Abbildung 2.11: Logarithmische Intensitätsdarstellung der simulierten Photoemissionsintensitäten aus Abbildung 2.9. Da bei einer logarithmischen Skala keine Intensitäten von Null dargestellt werden können, wurde die 3D-Darstellung und die zweidimensionale Falschfarbendarstellung bei sehr kleinen Intensitätswerten nach unten hin abgeschnitten. Die Beiträge der einzelnen Übergänge wurden entsprechend der Beschreibung im Text mit (A) bis (F) markiert.

3 Experimentelle Grundlagen

Im Vordergrund dieses Kapitels stehen einige interessante Aspekte und Details bezüglich der experimentell durchgeführten Untersuchungen, auf die an anderer Stelle meist aus Platzgründen nicht in ausreichendem Maße eingegangen werden kann. Dies trifft insbesondere auf Veröffentlichungen zu, bei denen meist der zur Verfügung stehende Platz stark begrenzt ist. Für ein tieferes Verständnis der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen sind diese Hintergrundinformationen aber von Bedeutung.

3.1 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (engl.: photoelectron spectroscopy, PES) gehört zu den gebräuchlichsten Methoden, um die elektronische Struktur von Festkörperoberflächen zu untersuchen. Gemessen wird dabei die kinetische Energie der Elektronen, die nach der Absorption eines Photons von der Probe emittiert werden. Die Anwendung von Energie- und Impulserhaltungssatz bei der winkelaufgelösten Photoemission (engl.: angle resolved photoemission spectroscopy, ARPES) ermöglicht es, aus den gemessenen Energien und den zugehörigen Emissionswinkeln Rückschlüsse auf die Bandstruktur im Festkörper zu ziehen.

Die Austrittstiefe der dabei durch den Photoeffekt ausgelösten Elektronen ist durch die mittlere freie Weglänge der Elektronen begrenzt, die bei der Verwendung typischer Photonenergien von $h\nu = 10\text{ eV}$ bis $h\nu = 1000\text{ eV}$ nur einige Atomlagen beträgt. Die UPS (engl.: ultraviolet photoelectron spectroscopy) ist dabei die gebräuchlichste Art für winkelaufgelöste Messungen und benutzt typischerweise Anregungsenergien zwischen 6 eV und 150 eV. Daran schließt sich der Bereich der SXPES (engl.: soft X-ray photoelectron spectroscopy, SXPES) an, der mit höheren Energien im Bereich von 150 eV - 1000 eV arbeitet und dadurch ein geringfügig tieferes Austrittsgebiet (einige wenige Atomlagen zusätzlich) aus der Probe abdeckt und dadurch ein wenig volumensensitiver ist. Auch hierbei kann noch winkelaufgelöst zur Bestimmung der Bandstruktur gemessen werden. Erst bei der XPS (engl.: X-ray photoelectron spectroscopy) mit Photonenergien über 1000 eV kann mit den heutzutage zur

Verfügung stehenden Messapparaturen keine brauchbare Winkelauflösung mehr erzielt werden. Die XPS dient deshalb hauptsächlich zur Anregung von Rumpfniveaus für die chemische Analyse von Oberflächen.

In den nun folgenden Unterkapiteln sollen einige praktische Aspekte der Photoemission genauer betrachtet werden, die hauptsächlich die ARPES-Messungen betreffen.

3.1.1 Winkelauflöste Photoemission mit Channelplates

Um die gemessenen Photoemissionsdaten richtig auswerten und interpretieren zu können, kommt man nicht daran vorbei, sich intensiver mit dem eigentlichen Messprozess auseinanderzusetzen. Dabei sollte man sich zuerst mit der Funktionsweise des Energieanalysators vertraut machen.

Die Abbildung 3.1 a) zeigt schematisch, wie ein solcher Energieanalysator arbeitet. Die zu analysierenden Elektronen bewegen sich dabei zwischen zwei Halbkugeln aus Metall, die sich auf unterschiedlichem elektrischem Potential befinden. Die Potentialdifferenz beider Halbkugeln wird dabei auch als "Passenergie" bezeichnet und bestimmt das Energieauflösungsvermögen des Analysators. Die sich daraus ergebenden Elektronenbahnen sind so berechnet, dass die Elektronen am Ende ihrer

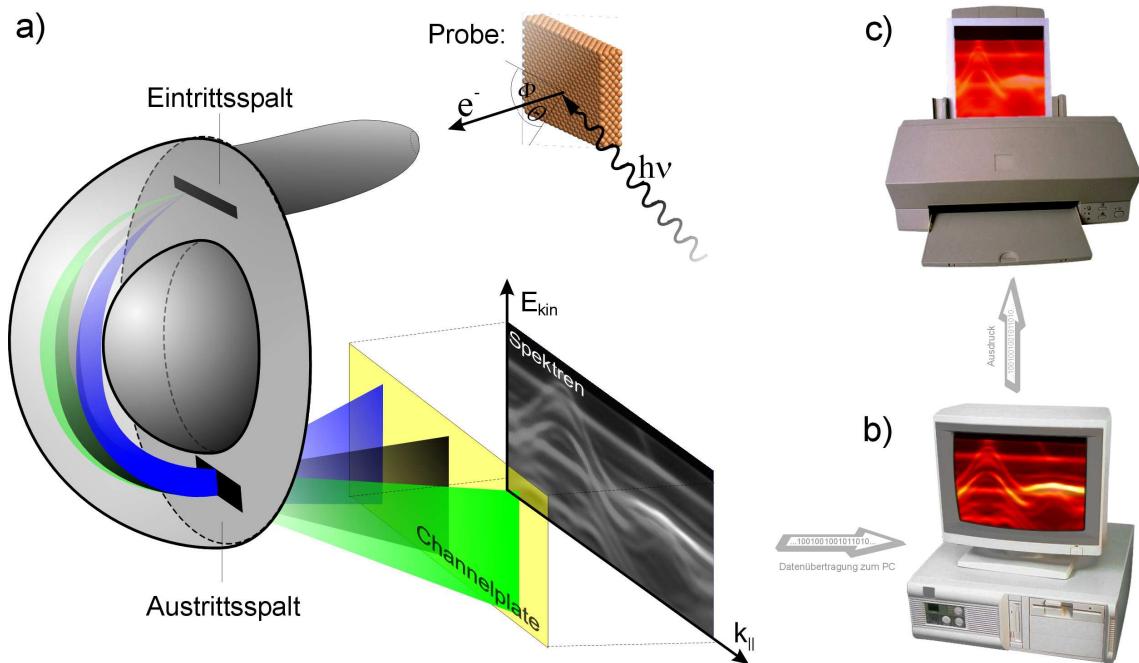


Abbildung 3.1: Messprinzip und vereinfachter Weg der Datenverarbeitung bei der winkelauflösten Photoemission mit einem modernen Energieanalysator.

Flugbahn nach Einfallswinkel und Energie in x- bzw. y-Richtung räumlich aufgespalten sind. Durch den Einsatz eines Channelplates können diese durch den Austrittsspalt austretenden Elektronen einzeln gezählt werden, indem sie hinter dem Spalt einen Leuchtschirm zum Leuchten bringen. Dieser Schirm wird dann von einer Videokamera aufgenommen und die Daten einem Computer zur Datenerfassung zugeführt. Dieser rechnet dann die gemessenen Lichtreflexe in Zählraten für die von der Probe ausgelösten Elektronen für die jeweilige Energie und Raumrichtung um. Als Ergebnis dieser Messung erhält man eine 2-dimensionale Matrix von Messwerten, die diesen Zählraten entsprechen. Eine einfache Darstellung dieser Messwertematrix erhält man, wenn man diese Zahlen als Helligkeitswerte eines 2-dimensionalen Bildes interpretiert und es so auch auf dem Computermonitor darstellt [Abbildung 3.1 b)].

Im Gegensatz zu früheren Energieanalysatoren, die immer nur die Energieverteilung der herausgelösten Elektronen in einer Raumrichtung gleichzeitig messen konnten, sind moderne Analysatoren damit in der Lage, mehrere Winkel und sogar ganze Winkelbereiche (bis zu einem Bereich von 30° Emissionswinkel) gleichzeitig zu erfassen. Auch wird mit einem solchen Analysator gleichzeitig die Anzahl der emittierten Elektronen für unterschiedliche Energien gemessen. Diese Parallelisierung der Messungen führt zu der Möglichkeit, eine ganze Reihe von Spektren in wenigen Minuten aufzunehmen, für die man früher eine ganze Woche benötigt hätte. Damit sieht man sich aber auch mit neuen Herausforderungen konfrontiert, welche die Handhabung dieser Datenfluten betreffen. Effektive Algorithmen werden benötigt, um sich schnell eine Bild von den Messergebnissen zu verschaffen und entsprechende experimentelle Parameter bei weiteren Messungen anzupassen. Aus diesem Grund wird sich ein Großteil dieser Arbeit (siehe Kapitel 4) intensiver mit den Fragen der Datenaufbereitung befassen.

3.1.2 Bandstrukturbestimmung

Ziel der winkelaufgelösten Photoemission ist es, wie schon erwähnt, die Bandstruktur der Festkörper zu vermessen. Eine solche Bandstruktur wird im Allgemeinen als Funktion der Bindungsenergie E_{Bin} über der Parallelkomponente $|\vec{k}_{||}|$ des Impulses des externen Photoelektrons (im Vakuum) aufgetragen, da bei der Photoemission beim Durchtritt des Elektrons durch die Festkörperoberfläche nur diese Komponente (bis auf einen reziproken Gittervektor $\vec{G}_{||}$) vom internen Impuls $\vec{k}_{||,int}$ im Festkörper erhalten bleibt. Der Betrag der Parallelkomponente des Impulses $|\vec{k}_{||,ext}|$ berechnet sich dabei nach der Formel:

$$|\vec{k}_{||,ext}| = |\vec{k}_{||,int} + \vec{G}_{||}| = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{kin} \cdot \sin \Theta} \quad (3.1)$$

Dabei ist E_{kin} die kinetische Energie der austretenden Elektronen und Θ der zugehörige Winkel relativ zur Oberflächennormalen. Für kleine Winkel Θ entspricht $\sin(\Theta) \sim \Theta$, so dass in erster Näherung auch eine Darstellung der Bindungsenergie E_{Bin} über den Winkel Θ zur Visualisierung der Bandstruktur in Frage kommt, was im folgenden Teil dieser Darstellung der Fall sein wird.

Abbildung 3.2 b) zeigt gemessene Photoemissionsdaten in einer solchen Auftragung über den Emissionswinkel Θ und der gemessenen Energie, in der die hellen Stellen den Positionen der Bänder entsprechen. Allerdings zeigt diese Abbildung nicht die eigentlichen Rohdaten, die in Abbildung 3.2 a) dargestellt sind. Dort erkennt man, dass das Bild eine sehr ungleiche Helligkeitsverteilung aufweist, was durch die Verwendung des Channelplates entsteht.

Das grundlegende Problem eines Channelplates besteht darin, dass die einzelnen Aufnahmeelemente des Channelplates nicht die gleichen sensitiven Empfindlichkeiten aufweisen, was sich dahingehend bei der Messung bemerkbar macht, dass sich eine Energie- und Winkelabhängigkeit der Intensitäten entsprechend der ortsabhängigen Empfindlichkeit des Channelplates ergibt.

In Richtung der Energieachse wird diesem ungünstigen Verhalten des Channelplates schon bei der Messung entgegen gewirkt, indem man nicht einen festen Energiebereich einliest, sondern im so genannten "Swept"-Mode arbeitet. Dabei wird der Messbereich des Channelplates einmal über den gesamten Energiebereich mit der eingestellten Energieschrittweite gefahren, so dass alle Kanäle einmal das gesamte Energiespektrum durchlaufen haben und im Anschluss über die Kanäle des Channelplates bei den jeweiligen Energien gemittelt werden kann. In der Energierichtung kommt man so zu vernünftigen Intensitätswerten, die nicht mehr von der konkreten Beschaffenheit der einzelnen Kanäle des Channelplates abhängig sind. In

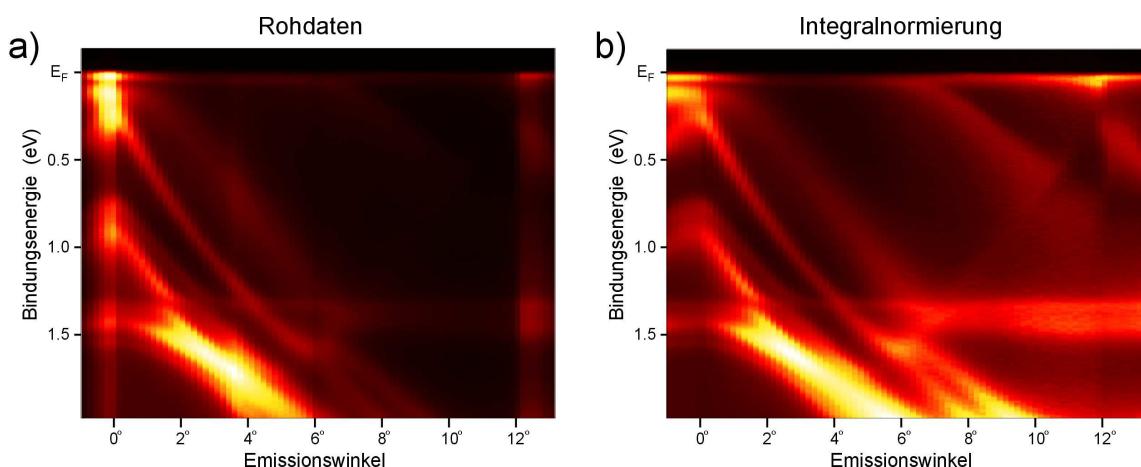


Abbildung 3.2: Vergleich der Darstellung von Rohdaten und auf gleiches Integral der einzelnen Slices normierten Daten in Falschfarbendarstellung.

Richtung der Emissionswinkel auf dem Channelplate ist dies aber nicht möglich, so dass die einzelnen Spektren bei verschiedenen Winkeln nicht gleichermaßen zueinander in der Intensität normiert sind und deshalb mit unterschiedlicher Helligkeit auftreten. In Abbildung 3.2 a) sieht man diese Intensitätsschwankungen beim Vergleich benachbarter senkrechter Streifen (engl.: Slices) als hellere und dunklere senkrechte Streifen nebeneinander. Für eine Darstellung der Bandstruktur ist dieser Effekt sehr störend. Nur durch sehr aufwendige Referenz- und Kalibrierungsmessungen könnte man diese Intensitätsvariationen herausrechnen. Um sich diese umständlichen Kalibrierungen zu ersparen, verwendet man häufiger eine einfache Normierung der Integrale der einzelnen Slices auf einen konstanten Wert. Dadurch erreicht man, dass benachbarte Slices auch vergleichbare Intensitäten aufweisen und das Bild in allen Slices die gleiche Gesamtintensität aufweist. Wenn es nur auf die Darstellung der Bandstruktur ankommt, ist dieses Verfahren sehr einfach durchzuführen und liefert brauchbare Resultate [siehe Abbildung 3.2 b)]. Als sehr ungünstig erweist sich diese Integralnormierung allerdings, wenn genaue, absolute Intensitäten verschiedener Bänder als Funktion des Winkels von Interesse sind. In diesem Fall kann auf eine exakte Kalibrierung nicht verzichtet werden (siehe z.B. Kapitel 7.5, Abbildung 7.22).

Wird die gemessene Bandstruktur zum Vergleich mit theoretischen Berechnungen herangezogen oder für andere Zwecke im Detail benötigt, so liefert die Abbildung 3.2 b) nur brauchbare Werte für Bänder mit hoher Intensität. Eine genauere Angabe der Bandpositionen lässt sich nur auf folgendem Weg erhalten:

Jedes einzelne Energiespektrum (Slice) enthält die Bandpositionen in Form von lokalen Peakmaxima. Da sich aber Bänder auch untereinander schneiden können, kommt es häufig zu Überlagerungen von einzelnen Peaks, so dass sich die einzelnen Peakmaxima nicht mehr einfach ablesen lassen. Erschwerend kommt hinzu, dass es Peaks mit großen und kleinen Intensitäten gibt, so dass ein automatisches Auslesen der Peakmaxima kaum möglich ist. Für jeden einzelnen Slice muss deshalb eine Theoriefunktion $y(x) = y(x; R_1, R_2, \dots, R_M)$ erstellt werden, die dieses winkelabhängige Spektrum beschreibt. Die Parameter R_1, R_2, \dots, R_M müssen dabei so angepasst werden müssen, dass eine bestmögliche Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erreicht wird. Im Allgemeinen enthält eine solche Theoriefunktion mehrere Peaks (meist Lorentz- oder Gaußpeaks) und eine zusätzliche Untergrundfunktion. Das Ganze muss dann noch mit einer Auflösungsfunktion (Gaußfunktion) gefaltet werden, um die begrenzte experimentelle Auflösungsfunktion des Analysators zu simulieren.

Abbildung 3.3 b) zeigt exemplarisch das Ergebnis einer solchen Anpassung für 4 Spektren aus den experimentellen Daten der Abbildung 3.3 a). Die einzelnen Peaks der Anpassungsfunktion sind zur besseren Darstellung den Spektren farblich unterlegt. Für diese Analyse der Spektren wurde das speziell zu diesem Zweck von mir entwickelte Programm "WinFit" [23] verwendet, das eine einfache Erstellung der Theo-

rieffunktionen und ein schnelles Anpassen der Parameter erlaubt. Dieses Programm minimiert die Abweichung zwischen Theorie und Experiment nach der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate. Es benutzt dafür den Levenberg-Marquardt-Algorithmus [24, 25] zur Behandlung nicht-linearer Optimierungsprobleme. Dabei handelt es sich um ein iteratives Verfahren, das immer in ein lokales Minimum konvergiert. Auf Grund der hohen Komplexität nicht-linearer Optimierungsprobleme entsteht aber häufig das Problem, dass eine große Anzahl lokaler Extrema existiert, wenn für die Anpassung sehr viele Parameter (Peakpositionen, Peakbreiten, Peakamplituden, Untergrundfunktionen, ...) verwendet werden. Je größer die Anzahl der Parameter ist, desto schwieriger wird es, dem globalen Optimum möglichst nahe

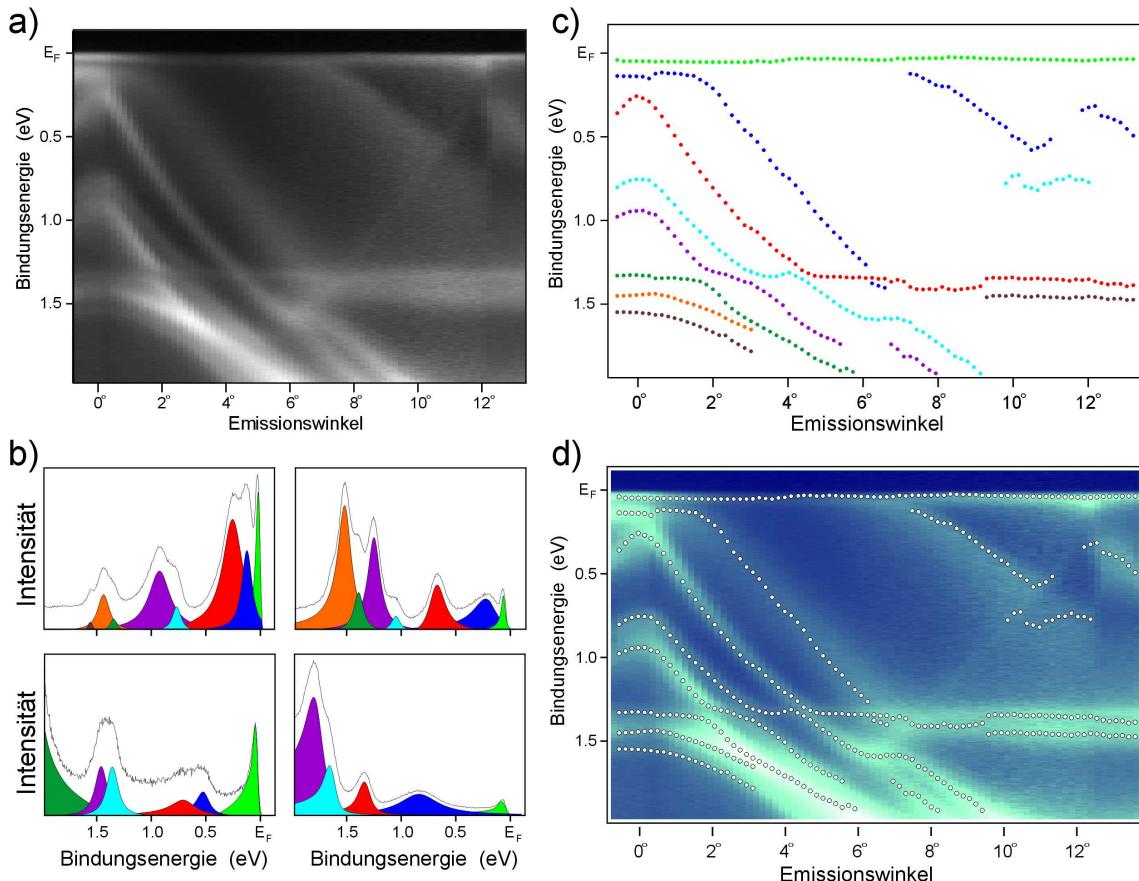


Abbildung 3.3: Bandstrukturbestimmung mittels Anpassung der gemessenen Spektren durch Theoriefunktionen und Vergleich der bestimmten Peakpositionen mit den experimentell ermittelten Intensitäten. a) Ausgangsdaten, b) Anpassung von 4 ausgewählten Spektren der Ausgangsdaten durch Theoriefunktionen, c) Durch Fit-Analyse bestimmte Bandpositionen, d) Überlagerung von Bandpositionen und Ausgangsdaten.

zu kommen. Bei ungünstiger Wahl der Startparameter kann es auch zu mathematisch erlaubten, aber unphysikalischen Lösungen innerhalb der Fit-Prozedur kommen. Eine sorgfältige Analyse der Resultate ist deshalb stets von Nöten.

Im Gegensatz zu anderen schon existierenden Fit-Programmen wurde bei der Erstellung von "WinFit" besonders großen Wert auf eine leichte Bedienbarkeit bei gleichzeitiger Möglichkeit zur vollen Kontrolle des Fit-Verlaufs durch den Nutzer gelegt. Leider kann auch diese Fit-Prozedur nicht ganz vollautomatisch durchgeführt werden, da ein Computer nicht selbstständig entscheiden kann, durch wie viele Peaks das Spektrum repräsentiert wird und an welchen Stellen die einzelnen Peaks ungefähr im Spektrum liegen sollen. Entsprechende Startparameter, die möglichst dicht bei den gesuchten Endwerten der Parametern liegen sollten, müssen deshalb immer von Hand zu jeder Theoriefunktion zum Beginn der Fit-Prozedur vorgegeben werden. Das Anpassen aller Slices aus Abbildung 3.3 a) dauert deshalb auch mehrere Stunden. Sind die optimalen Fit-Parameter für jedes Spektrum bestimmt, so ergibt sich aus den Peakpositionen die Banddispersion. Eine mögliche Darstellung der Bänder zeigt die Abbildung 3.3 c). Die einzelnen Punkte entsprechen den Peakpositionen, die zugehörigen Farben korrespondieren mit den entsprechenden Peaks aus Abbildung 3.3 b). Eine Überlagerung dieser Bandpositionen mit einer Falschfarbendarstellung der gemessenen Intensitäten zeigt die Abbildung 3.3 d).

Obwohl die hier dargestellte Auswertemethode sehr gute Ergebnisse liefert, enthält sie doch zwei wesentliche Schwachpunkte: Zum einen werden nur so viele Peaks berücksichtigt, wie man vorher in die Theoriefunktion hineinsteckt, und ob dies der tatsächlichen Zahl der Bänder entspricht, ist nicht gesichert. Zum anderen ist diese Prozedur sehr zeitaufwändig. Für wenige Messungen lohnt sich dieser Aufwand sicherlich, aber wie schon angedeutet, dauert eine Messung nur 5-10 min mit den heutigen Messapparaturen, so dass während einer Messzeit an einem Synchrotron, die normalerweise 1-2 Wochen dauert, bis zu 1000 Messungen anfallen können, die bei einer Auswertungszeit von 3-4 Stunden pro Messung mehrere Jahre für die eigentliche Datenaufbereitung und Auswertung veranschlagen würden. Für eine schnellere Auswertung der Daten mussten deshalb neue und wesentlich effizientere Methoden entwickelt werden, um sich einen schnellen Überblick über 1000 Messungen verschaffen zu können und die besten Messungen für weitere, detaillierte Auswertungen auszuwählen. Wie im 4. Kapitel gezeigt wird, sind verschiedene Ansätze möglich, um dieses Ziel zu erreichen. Die dort vorgestellten Prozeduren ermöglichen es, teilweise nach wenigen Sekunden Auswertungszeit zu vergleichbar guten Resultaten zu gelangen, wie die soeben vorgestellte zeitaufwendige Fit-Prozedur.

Bevor das vorliegende Kapitel "Photoelektronenspektroskopie" abgeschlossen wird, lohnt es sich, im letzten Teil noch etwas genauer auf die Oberflächenempfindlichkeit der Messmethode aus Sicht des Experiments einzugehen.

3.1.3 Oberflächenempfindlichkeit der Photoemission

Dass die Photoemission sehr oberflächenempfindlich ist, wurde schon im Kapitel 2.3.1 von theoretischer Seite angesprochen. In diesem Unterkapitel soll dieses Thema nochmals am Beispiel einiger Messungen vom experimentellen Standpunkt aus genauer betrachtet werden.

Die entscheidende Rolle spielt dabei, dass in Abhängigkeit von der Probenpräparation die genaue Struktur der Oberfläche einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften der äußersten Atomlage hat. Eine (atomar) sehr raue Oberfläche eignet sich beispielsweise nicht zur Bestimmung der Bandstruktur einer Probe, da die Bandstruktur durch die vielen Fehlstellen in der Kristallstruktur sehr stark "verschmiert" wird, so dass kaum noch Banddispersionen in den Photoemissionsspektren sichtbar sind. Atomar glatte Oberflächen sind dagegen ideal für Bandstrukturbestimmungen mittels Photoemission.

Aber auch für atomar glatte Oberflächen gibt es noch einige Probleme. Bei Kristallsystemen mit mehreren Atomsorten in der Elementarzelle hängen die Eigenschaften der Oberfläche zum Teil extrem von der genauen Oberflächenterminierung ab, also welche Atomlage an der Oberfläche liegt. Dieses Problem soll im Folgenden an Hand der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen für die Substanz YbRh_2Si_2 etwas genauer betrachtet werden.

Im Experiment wurden einkristalline YbRh_2Si_2 -Proben kurz vor der eigentlichen Messung im Ultrahochvakuum gespalten, um saubere Oberflächen zu erhalten. Da es sich bei dieser Substanz um ein Schichtgittersystem handelt, bei dem sich einzelne Lagen aus jeweils einer einzigen Atomsorte entlang der c-Achse abwechseln, besteht die Chance, dass die Bruchfläche immer entlang einer bestimmten Atomsorte verläuft, bei der die atomaren Kräfte zu den Nachbarlagen in der Struktur am geringsten sind.

Um eine Vorstellung davon zu erhalten, in welcher Lage (Yb, Rh oder Si) es in diesem Fall zum Aufbrechen von Bindungen kommt, kann man sich die Ergebnisse von Bandstrukturrechnungen von dieser Substanz ansehen. Besonders hilfreich ist es in diesem Zusammenhang, einen Blick auf die Ladungsverteilungen innerhalb eines solchen Kristalls zu werfen. Würde man die chemische Bindung in Molekülen betrachten, so würde diese Ladungsverteilung der Summe der einzelnen Molekülorbitale entsprechen. In diesem Bild sollten dann die Stellen, an denen Bindungen zwischen den Atomen auftreten, durch stärkere Ansammlungen von Ladungen sichtbar sein.

Eine ähnliche Betrachtung kann man näherungsweise auch für Festkörper anstellen. Für einen Slab von YbRh_2Si_2 zeigt die Abbildung 3.4 diese berechnete Ladungsdichte ausschnittsweise. Da es sich bei dieser Ladungsdichte um eine skalare, positive und dreidimensionale Funktion handelt, kann man sie schlecht in einem zweidimen-

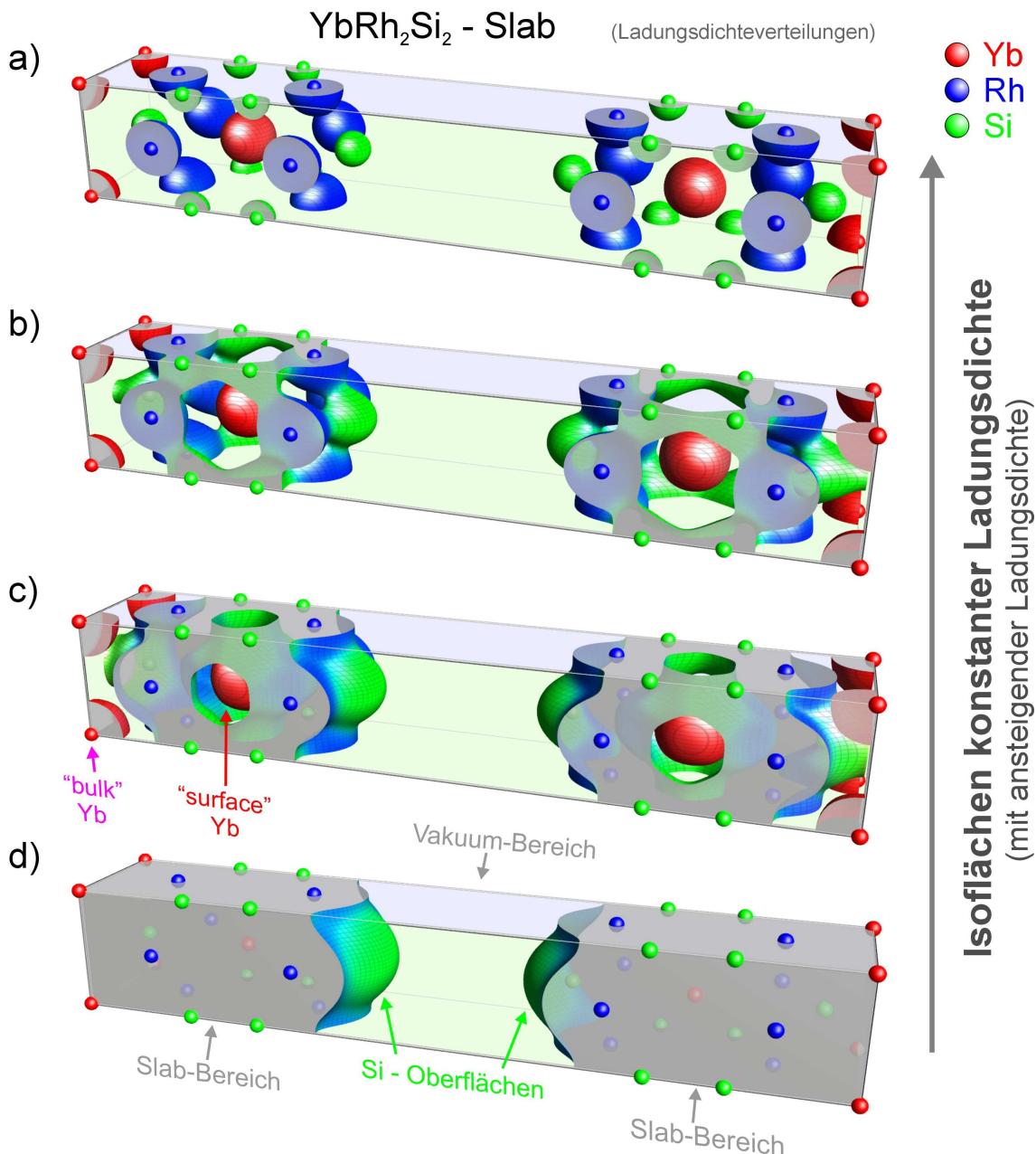


Abbildung 3.4: Berechnete Isoflächen der Ladungsverteilungsfunktion in einem YbRh_2Si_2 -Slab mit Si-bedeckter Oberfläche für unterschiedliche Schwellwerte der Ladungsdichte. a) großer Schwellwert (entspricht hoher Ladungsverteilung in Kernnähe der Atome), d) niedriger Schwellwert (umschließt den gesamten Slabbereich, mit Ausnahme des Vakumbereichs zwischen den Schichten).

sionalen Bild darstellen. Besser ist es hier, nur verschiedene Isoflächen darzustellen, von geringer zu hoher Ladungsdichte, um eine Vorstellung von der dreidimensionalen Ladungsverteilung zu bekommen. Diese gekrümmten Flächen in der Elementarzelle beschreiben die zusammenhängenden Bereiche, an denen die Ladungsverteilungsfunktion einen bestimmten, vorher festgelegten Wert annimmt. Setzt man diesen Schwellwert sehr hoch an, so werden von diesen Flächen nur die höchsten Ladungsdichteanhäufungen im Kristall eingeschlossen, was meist die Atomrümpfe (Rumpf-elektronen) der Atome sind [siehe Abbildung 3.4 a)]. Verringert man diesen Schwellwert, dann "wachsen" diese einzelnen Ladungsverteilungen langsam zusammen [siehe Abbildung 3.4 b)-d)] und zeigen an, wo es gemeinsame, überlappende Orbitale gibt. Dies entspricht dann anschaulich dem Bild der "Molekülorbitale".

In der Abbildung 3.4 b) erkennt man, dass die Rh- und Si-Atome sehr ausgeprägte Überlappungen aufweisen, während es zu den rot eingefärbten Yb-Atomen keine Überlappung gibt. Erst, wenn der Schwellwert der Ladungsdichte auf der Isofläche sehr niedrig angesetzt wird (siehe Abbildung 3.4 d), ist der gesamte Festkörper (in diesem Fall der Slab-Bereich) durch die Ladungsverteilung eingeschlossen. Aus dieser Tatsache lässt sich schlussfolgern, dass ein solcher Kristall mit großer Wahrscheinlichkeit in der Yb-Lage durchbrechen wird, da hier der geringste Elektronenüberlapp zu den Nachbaratomen auftritt und die Bindung folglich am schwächsten sein sollte.

Wenn die Bruchfläche entlang der Yb-Ebenen verläuft, so ist die Oberfläche im Idealfall nach dem Durchbrechen entweder mit Yb- oder mit Si-Atomen bedeckt. Leider treten diese beiden idealisierten Grenzfälle nur selten in der Praxis auf, meist hat man es mit verschiedenen Stellen entlang der Bruchfläche zu tun, die stark in den Konzentrationen von Si- und Yb- Atomen variieren. An Hand der Abbildung 3.5 kann man sich ein Bild von den Größenverhältnissen bei den Messungen machen. Bei Verwendung eines hinreichend stark fokussierten Synchrotronstrahls mit einem Durchmesser von etwa $150\text{ }\mu\text{m}$ hat man die Möglichkeit, die Probenoberfläche nach Stellen unterschiedlicher Yb-Konzentration abzusuchen und diese unabhängig zu vermessen.

Abbildung 3.6 zeigt zwei ausgewählte Messungen an verschiedenen Stellen einer Probe. Die linke Seite dieser Abbildung spiegelt den Fall einer zu fast 100 % mit Yb-Atomen bedeckten Oberfläche wider, während es sich auf der rechten Seite um eine Stelle mit fast vollständiger Si-Bedeckung handelt. Die winkelaufgelösten Photoemissionsdaten in den Abbildungen 3.6 b) und 3.6 c) weisen dementsprechend deutliche Unterschiede auf.

Durch den Effekt der Oberflächenrumpfniveauverschiebung, der durch einen Ladungstransfer zwischen Festkörperoberfläche und dem Volumen auf Grund einer verringerten Koordination der Oberflächenatome entsteht, weisen die 4f-Emissionen von Yb-Oberflächenatomen und Volumenatomen eine unterschiedliche Bindungs-

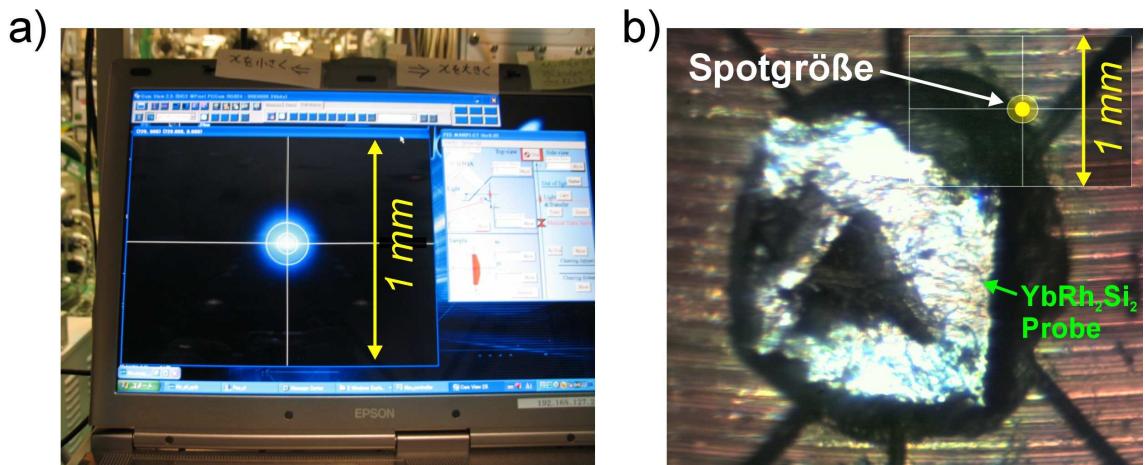


Abbildung 3.5: a) Bildschirmfoto einer mikroskopischen Aufnahme des durch den Synchrotronstrahl erzeugten Leuchtflecks auf einer Probe mit einem Durchmesser von ca. $150 \mu\text{m}$, b) Mikroskopische Aufnahme einer YbRh_2Si_2 Probe (silbrig glänzender Teil der Aufnahme) während der Messung mit eingezeichneter Spotgröße des Synchrotronstahls.

energie auf. Befinden sich Yb-Atome auf der Oberfläche, so sieht man das in der Photoemission an den beiden Peaks bei einer Bindungsenergie von 0.7 eV bzw. 2.0 eV. Diese entsprechen den $4f_{7/2}$ und $4f_{5/2}$ Endzuständen der $4f^{13}$ -Emission von zweiwertigem Yb [siehe linke Seite von Abbildung 3.6 b)]. Befinden sich dagegen keine oder nur wenige Yb-Atome auf der Oberfläche, so sieht man im Photoemissionsspektrum die gleichen Endzustände bei Bindungsenergien von 0.0 eV und 1.3 eV [siehe Abbildung 3.6 b), rechte Seite]. Diese Emissionen stammen hauptsächlich von der ersten Yb-Atomlage unterhalb der Oberfläche [siehe dazu die Slab-Darstellung in Abbildung 3.4 c) : "surface"-Yb].

Der Vergleich der Messungen von Yb-bedeckter und von Si-bedeckter Oberfläche weist aber noch weitere, wesentliche Merkmale auf. Bei der Yb-Oberfläche "verdecken" die Yb-Emissionen der Oberflächenatome einen großen Teil der zu messenden Bandstruktur durch ihre hohe Intensität. Die Si-bedeckte Oberfläche ist dagegen besser geeignet, die Bandstruktur der restlichen Bänder abzubilden, da hier entsprechende Emissionslinien in diesem Energiebereich fehlen. Andererseits verhält sich die Si-Oberflächenlage nicht mehr "volumenartig", da ein Ladungstransfer von der angrenzenden Yb-Lage fehlt, sich "dangling-bond" Zustände ausbilden und die gesamte Lage eventuell längs der Oberflächennormalen relaxiert. Entsprechende Messungen [rechte Seite von Abbildung 3.6 b)] zeigen in der Tat zusätzliche Bänder am $\bar{\Gamma}$ -Punkt im Bereich der Fermienergie, die in der mehr "volumenartigen" Messung [linke Seite von Abbildung 3.6 b)] nicht auftauchen. Deshalb muss man diese Unterschiede in der Oberflächenbedeckung genauestens bei der Messung, bei der Auswertung und bei

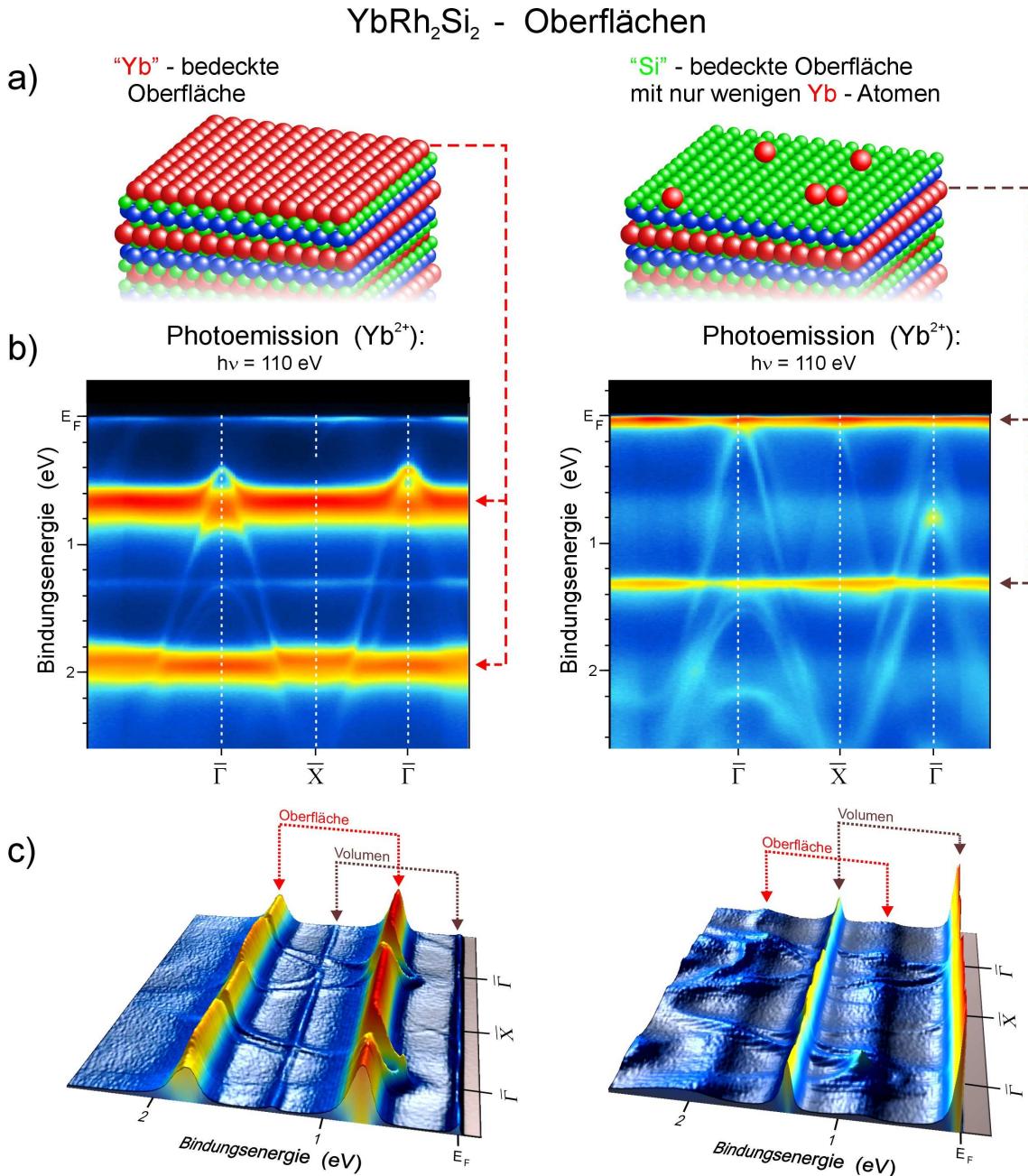


Abbildung 3.6: Vergleich von winkelauflösten Photoemissionsspektren für eine fast vollständig mit Yb-Atomen bedeckte Oberfläche (linke Seite) und Messungen für eine fast vollständig mit Si-Atomen bedeckte Oberfläche (rechte Seite) einer YbRh_2Si_2 Probe, aufgenommen an unterschiedlichen Probenstellen. a) Schematische Darstellung einer Yb- bzw. Si-bedeckten Probe. b) Intensitätsplots der beiden Photoemissionsmessungen, hohe Intensitäten in rot, niedrige Intensitäten in blau. c) Zugehörige 3D-Darstellungen der gemessenen Intensitäten.

der Interpretation der Daten berücksichtigen, um zu richtigen Schlussfolgerungen zu gelangen.

Eine Möglichkeit, die Oberflächenempfindlichkeit zu verringern, besteht darin, die Photonenergie der Anregung zu erhöhen, da sich damit auch die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen deutlich erhöht. Bei den üblicherweise verwendeten Photonenergien um 100 eV beträgt die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen nur etwa 5 Å, was im Allgemeinen nur Photoelektronen aus den ersten fünf Atomlagen an der Oberfläche austreten aus der Oberfläche ermöglicht. Bei der Verwendung von Photonenergien um 1500 eV blickt man beispielsweise schon ungefähr 15 Å tief in den Festkörper hinein und bekommt so verstärkt Emissionen aus tieferen Lagen, was mehr der Volumenbandstruktur entsprechen sollte. Allerdings leidet die Messung bei diesen hohen Energien unter einer schlechten Winkel- und Energieauflösung, so dass stets ein Kompromiss aus hoher Volumensensitivität und guter Auflösung gewählt werden muss. Entsprechende Experimente sind deshalb nicht trivial, können gegenwärtig nur an wenigen Synchrotronstrahlungslabors in der Welt durchgeführt werden und gehören noch nicht zum Standard.

Die Abbildung 3.7 zeigt am Beispiel von YbRh_2Si_2 -Proben den Unterschied zwischen Messungen bei niedriger Photonenergie [Abbildung 3.7 a), $h\nu = 45 \text{ eV}$] und hoher Photonenergie [Abbildung 3.7 b), $h\nu = 770 \text{ eV}$]. Beide Proben weisen nur eine geringe Konzentration von Yb-Atomen auf der Oberfläche auf, die Messungen bei niedriger Energie zeigen aber deutlich noch Rh-4d-abgeleitete Oberflächenbänder am $\bar{\Gamma}$ -Punkt in der Nähe der Fermienergie, während die hochenergetische Messung hauptsächlich volumenartige Rh-4d-Bänder abbildet, die am $\bar{\Gamma}$ -Punkt nicht mehr bis an die Fermienergie heranreichen.

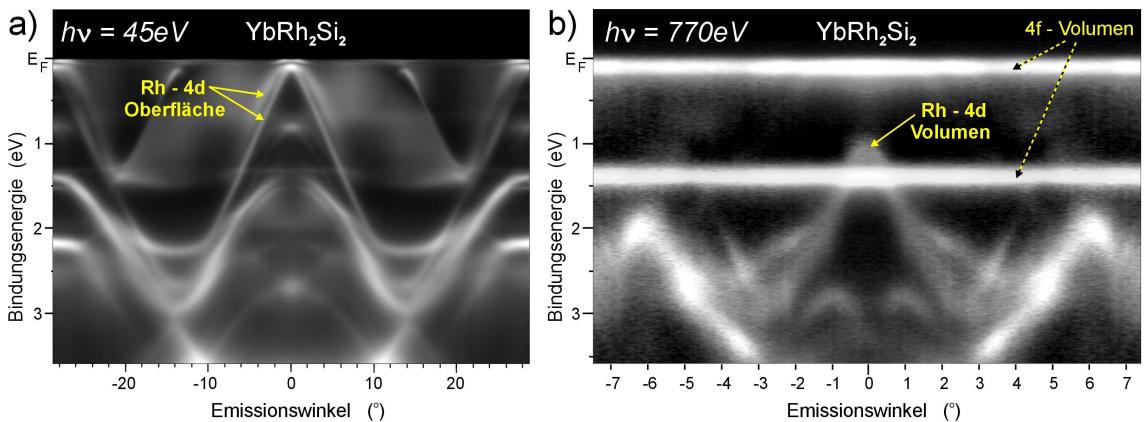


Abbildung 3.7: ARPES-Intensitätsplot aufgenommen für YbRh_2Si_2 bei einer Photonenergie von a) 45 eV (oberflächensensitiv) und b) 770 eV (volumensensitiv).

Diese hochenergetischen Messungen haben aber noch ein weiteres Problem, das sich aus den Wirkungsquerschnitten der beteiligten Zustände in der Photoemission ergibt. Diese variieren sehr stark mit der Photonenergie. Die Abbildung 3.8 zeigt am Beispiel der atomaren Yb-4f- und Rh-4d-Zustände den Verlauf der Wirkungsquerschnitte als Funktion der Anregungsenergie in linearer bzw. logarithmischer Darstellung. Bei niedrigen Energien überwiegt die Emission aus den Valenzbandzuständen (Rh-4d), bei großen Energien dagegen dominieren die Yb-4f-Zustände das Spektrum, so dass diese in Abbildung 3.7 b die intensivsten Zustände ergeben.

Allerdings kann man sich dieses Verhalten auch zu Nutze machen, indem man die Photonenergie so auswählt, dass bestimmte Zustände unterdrückt werden, um die Zustände experimentell entsprechend ihrer Symmetrie unterscheiden zu können. Die atomaren Rh-4d-Zustände besitzen beispielsweise ein COOPER-Minimum [26] im Wirkungsquerschnitt, bei dem diese kaum angeregt werden. Ein solches Minimum tritt immer auf, sobald die Wellenfunktion des Anfangszustands mindestens einen Knoten aufweist. Der Wechsel des Vorzeichens in der Wellenfunktion führt dann bei der Berechnung des Übergangsmatrixelements für die Photoemission dazu, dass sich bei der Integration positive und negative Beiträge teilweise gegenseitig aufheben. Diese Eigenschaft bleibt auch in ähnlicher Form im Festkörper erhalten [27, 28] und kann so bestimmte Zustände im Photoemissionsspektrum unterdrücken.

Darüber hinaus fallen die Wirkungsquerschnitte aber insgesamt bei hohen Energien stark ab, was ein weiterer Grund dafür ist, warum Valenzbandmessungen bei hohen Photonenergien schwierig sind, da dort die Zählraten im Experiment sehr niedrig ausfallen.

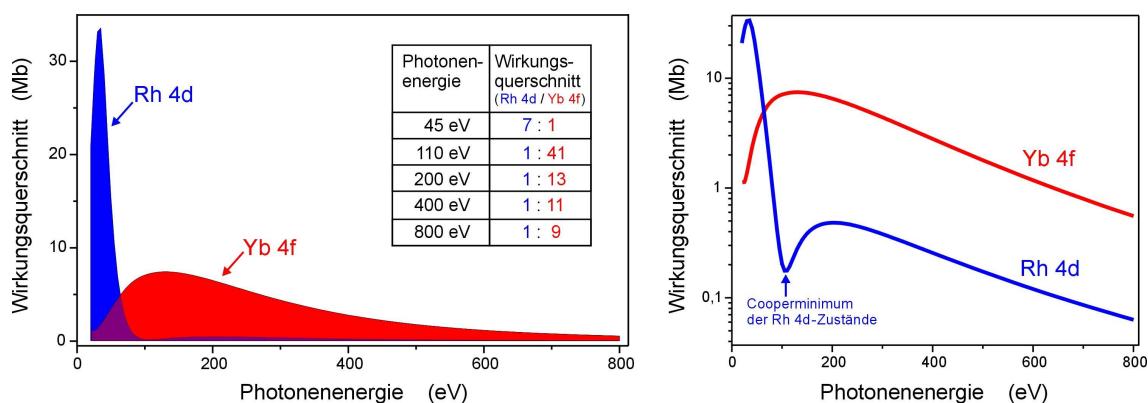


Abbildung 3.8: Atomare Wirkungsquerschnitte (Daten aus [29]) für Yb-4f- und Rh-4d-Zustände in linearer (links) und logarithmischer Darstellung (rechts). Die Tabelle gibt das Intensitätsverhältnis von Rh-4d- zu Yb-4f-Zuständen bei ausgewählten Photonenergien an. In der logarithmischen Darstellung erkennt man darüber deutlich ein COOPER-Minimum [26] für die Rh-4d-Zustände bei einer Photonenergie von $h\nu \sim 110$ eV.

Wie man aus Abbildung 3.7 entnehmen kann, gibt es durchaus Möglichkeiten, mittels Photoemission volumensensitiver zu messen, allerdings stellt sich dann immer noch die Frage, ob das schon hinreichend tief ist, um das "reine" Volumen abzubilden. Genauer gesagt muss man sich die Frage stellen, ab welcher Atomlage relativ zur Oberfläche man von "Volumen" sprechen darf. Zählt beispielsweise die erste Yb-Volumenlage in der vorherigen Messung einer Si-bedeckten YbRh_2Si_2 -Probe schon als "Volumen", da noch 3 weitere Atomlagen (-Si-Rh-Si-) darüber liegen? Diese Frage lässt sich in diesem speziellen Fall sehr eindeutig mit "Nein" beantworten, wie folgende Untersuchungen ergeben haben:

Wenn man die Photonenenergie schrittweise vergrößert, so tragen auch die tiefer gelegenen Schichten schrittweise immer mehr zum Photoemissionsspektrum bei. Von einer Volumenlage kann man erst dann sprechen, wenn auch tiefer gelegene Schichten das gleiche Photoemissionssignal liefern.

Mittels photonenenergieabhängiger Messungen des $\text{Yb}-4f^{12}$ Endzustandsmultipletts konnten wir zeigen, dass sich die energetische Lage dieses weitgehend atomaren Multipletts ändert. Die Abbildung 3.9 a) zeigt ein Ausschnitt dieser Multiplettstruktur, der mit winkelintegrierten Messungen für verschiedene Photonenenergien gewonnen wurde. Man erkennt, dass sich die Struktur dieser Peaks schrittweise verändert. Es sieht so aus, als ob sich die Bindungsenergien mit ansteigender Photonenenergie zu niedriger Bindungsenergie verschieben. Die gestrichelten blauen, bzw. roten Linien geben die Lagen der Peakmaxima bei der niedrigsten ($h\nu = 115 \text{ eV}$), bzw. bei der höchsten Photonenenergie ($h\nu = 600 \text{ eV}$) an, die hier gemessen wurden.

Dieser Sachverhalt lässt sich so interpretieren, dass man eigentlich 2 Multiplettstrukturen gleichzeitig sieht, die überlagert sind und die ihr relatives Intensitätsverhältnis zueinander mit steigender Photonenenergie verändern. Diese Interpretation stimmt recht gut mit dem Bild einer sich vergrößernden Austrittstiefe der Elektronen aus dem Festkörper überein. Da diese Multiplettstruktur einer 3-wertigen Yb^{3+} Komponente nur aus Yb-Volumenlagen stammen kann [alle Yb-Atome auf der Si-bedeckten Oberfläche sind komplett 2-wertig (Yb^{2+})], muss es sich um eine Überlagerung von Signalen aus unterschiedlich tiefen Yb-Schichten handeln. Am Einfachsten lässt sich das an Hand der Abbildung 3.4 c) auf Seite 49 erklären. Bei niedriger Energie schaffen es hauptsächlich nur die Elektronen aus der ersten Yb-Lage in den Analysator ["surface"-Yb in Abbildung 3.4 c)]. Mit steigender Photonenenergie kommen jedoch immer mehr Elektronen auch noch aus der zweiten Yb-Lage ["bulk"-Yb in Abbildung 3.4 c)] hinzu.

Mit Hilfe einer Fit-Analyse, wie sie im Kapitel 3.1.2 beschrieben wurde, kann man die einzelnen Spektren in Anteile für die 1. und 2. Yb-Atomlage zerlegen. Dies zeigen die Abbildungen 3.9 b) und c) für die Messungen bei $h\nu = 115 \text{ eV}$ und $h\nu = 600 \text{ eV}$. Für die theoretische Beschreibung der beiden Multiplettkomponenten innerhalb der Anpassung wurden atomar berechnete Multipletts aus der Literatur

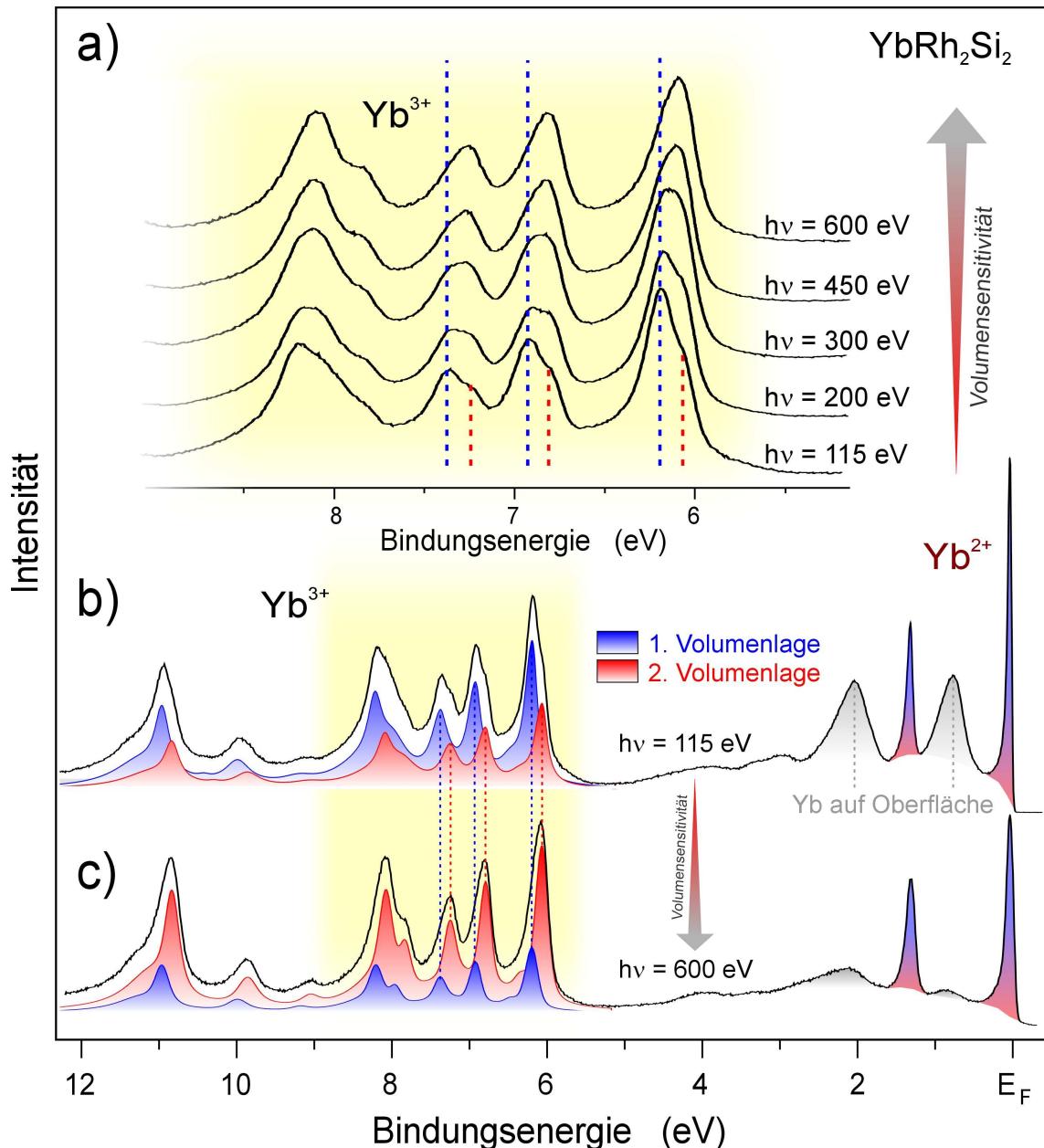


Abbildung 3.9: Winkelintegrierte Valenzband-Spektren für YbRh_2Si_2 aufgenommen bei verschiedenen Photonenenergien zwischen 115 eV und 600 eV. b) und c): Ergebnisse einer Anpassung mit der atomaren Multiplettstruktur und unterschiedlichen Bindungsenergien für die erste und zweite oberflächennahe Yb-Lage (blau bzw. rot) bei 115 eV und 600 eV Photonenenergie.

[22] verwendet.

Das blaue bzw. rote Subspektrum zeigt die Anteile von 1. bzw. 2. Volumenlage in diesen Messungen. Man erkennt hieran deutlich, dass sich dieses Intensitätsverhältnis als Funktion der Photonenenergie verändert, was die Aussage bestätigt, dass sich die 1. Volumenlage von Yb-Atomen (das entspricht der 4. Atomlage im Slab) noch nicht vollständig volumenartig verhält. Mit noch höheren Photonenenergien könnte man im Prinzip untersuchen, ob sich auch noch die 2. Volumenlage von Yb-Atomen (das entspricht der 8. Atomlage bezüglich der Oberfläche) von der 3. Yb-Volumenlage (12. Atomlage) unterscheidet, was allerdings relativ unwahrscheinlich ist.

Zusammenfassend kann man sagen, dass das Problem der Oberflächenempfindlichkeit bei der Photoemission ein sehr ernstzunehmendes Problem bei der Interpretation der Daten ist, das man nicht unterschätzen sollte. An dieser Stelle muss allerdings auf weitergehende Betrachtungen zu diesem interessanten und wichtigen Thema verzichtet werden, da sonst die eigentlichen Schwerpunkte dieser Arbeit zu kurz kommen würden. Statt dessen soll das Kapitel mit einer kurzen Beschreibung enden, wie die untersuchten Proben eigentlich präpariert wurden.

3.2 Probenpräparation und Kristallzucht

Die hohe Oberflächensensitivität der Photoelektronenspektroskopie stellt besondere Anforderungen an die Reinheit der untersuchten Festkörperoberflächen. Ein möglichst gutes Vakuum ist deshalb eine wesentliche Grundvoraussetzung für jedes Photoemissionsexperiment. Ein Arbeitsdruck von 10^{-6} mbar würde schon nach einer Sekunde zur Bildung einer Adsorbatschicht von einer Monolage Gasatomen auf dem zu untersuchenden Substrat führen. Die Proben müssen deshalb unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV, $p \leq 1 \cdot 10^{-10}$ mbar) vermessen werden. Zu klären bleibt aber noch die Frage, wie man überhaupt erst einmal zu einer sauberen Oberfläche im UHV kommt. In der vorliegenden Arbeit wurden dafür 2 unterschiedliche Methoden verwendet, die im Folgenden kurz beschrieben werden.

3.2.1 Erzeugung dünner Schichten durch Epitaxie

Eine häufig verwendete Methode zur Erzeugung einer sauberen Oberfläche ist das Aufdampfen einer Schicht auf eine Substratunterlage, die keine chemische Verbindung mit dem aufgedampften Material eingeht. Polykristalline Schichten sind so sehr einfach herzustellen. Etwas komplizierter wird es, wenn eine einkristalline Schicht gefordert wird. Im Normalfall gibt es keine Vorzugsrichtung für das Wachstum einzelner Kristallite und die Orientierung ist an jeder Stelle der Probe unterschiedlich, es sei denn, dass die Substratunterlage eine Orientierung beim Wachstumsprozess

der aufgedampften Schicht vorgibt. Erreichen lässt sich dieser Zustand, indem man eine einkristalline Substratunterlage, die nicht durch Adsorbatatome gestört ist, verwendet. Durch die Wahl geeigneter Versuchsbedingungen übernimmt dann die aufwachsende Schicht die Orientierung ihrer Unterlage.

Für einige Experimente in dieser Arbeit wurde ein Wolfram-Einkristall (bcc-Struktur) mit einer (110)-Oberfläche als Substrat verwendet. Vor jedem Aufdampfen einer neuen Schicht musste der W-Kristall gereinigt werden. Noch vorhandene Reste von aufgedampften Schichten wurden dabei durch mehrmaliges kurzes Heizen (2...3 sec) des W-Kristalls auf etwa 2000 K entfernt. Verunreinigungen durch Kohlenstoff auf der Kristalloberfläche wurden durch anschließendes Heizen der Probe in einer Sauerstoffatmosphäre (Sauerstoffpartialdruck $p \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) bei einer Temperatur von rund 1200 K zu CO bzw. CO_2 oxidiert und anschließend desorbiert. Gleichzeitig entstehendes W-Oxid kann durch anschließendes kurzzeitiges Aufheizen auf rund 1700 K ebenfalls desorbiert werden.

Ermöglicht wurde dieses Heizen der Probe durch eine Glühkathode, die hinter dem W-Kristall am Probenhalter angebracht war und die die auf positiver Hochspannung liegende Probe durch Elektronenstoß bis auf 2300 K erwärmen konnte. Mittels LEED-Messungen lässt sich die W-Oberfläche im Anschluss an diese Prozedur leicht auf das Vorhandensein von Restkontaminationen untersuchen. Erst wenn sich ein scharfes LEED-Bild des Wolframkristalls ohne Überstrukturen zeigt, kann mit der Erzeugung der einkristallinen Schicht begonnen werden.

In den folgenden Arbeitsschritten (siehe Abbildung 3.10) werden nun schrittweise die einzelnen Materialien, aus denen die Dünnschicht aufgebaut werden soll,

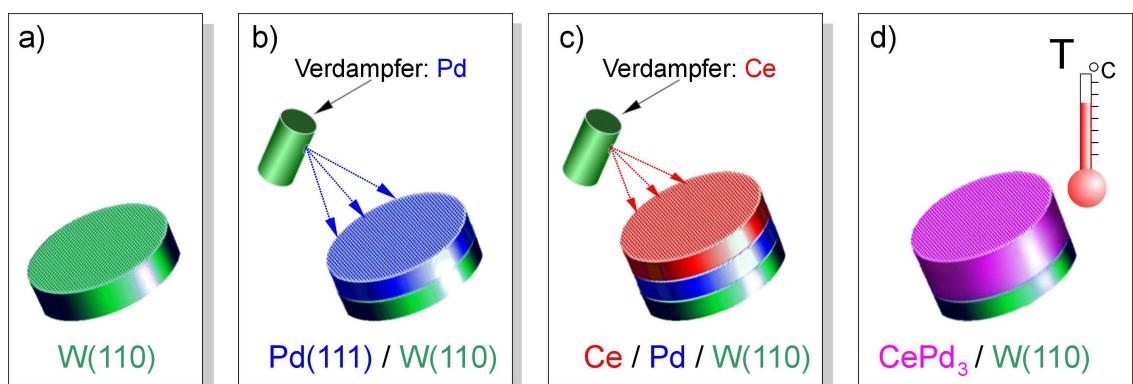


Abbildung 3.10: Präparation einer einkristallinen CePd_3 Schicht (in (111)-Richtung) auf einer Wolfram-(110)-Kristalloberfläche. a) gereinigter Wolframkristall, b) Aufdampfen einer Pd-Schicht, c) Aufdampfen einer weiteren Ce-Schicht, d) Tempern der Schichten zum Durchmischen der Atome und zur Ausbildung einer einkristallinen Schicht aus CePd_3 .

im stöchiometrischem Verhältnis auf den Substratkristall aufgedampft. Die Kontrolle der aufgedampften Schichtdicken erfolgte dabei mit Hilfe eines Schwingquarz-Schichtdickenmessgeräts. Die verwendeten Bedampfungsrationen liegen üblicherweise im Bereich von 1 bis 10 Å/min.

Die bei niedriger Substrattemperatur aufgedampften Atomlagen besitzen aber noch keine langreichweitige Ordnung. Um daraus eine einkristalline Schicht zu erhalten, muss die Schicht durch schrittweises Heizen geordnet werden. Die Temperatur darf dabei nicht zu hoch gewählt werden, da sonst die Schicht aufreißen und sich Inseln bilden könnten. Für dieses Heizen kam ebenfalls die Elektronenstoßheizung zum Einsatz.

Diese Methode des Heizens und Ordens ist aber leider nur schwer zu kontrollieren, so dass oft viele Versuche nötig sind, um die optimalen Versuchspараметer bezüglich Probenstrom, Beschleunigungsspannung und Heizdauer für die vorhandene Versuchsanordnung zu ermitteln, um möglichst gut geordnete Schichten zu erhalten. Auch die richtige Wahl der aufzutragenden Schichtdicken der einzelnen Elemente musste experimentell erst für diese Versuchsanordnung bestimmt werden, da beim Heizen der Probe auch immer ein Teil der Atome von der Unterlage abdampft und sich so die Stöchiometrie der zu erzeugenden Kristallschicht ändern kann. Ob sich letztendlich die richtige Struktur gebildet hat, kann dann erst im Nachhinein durch LEED-Untersuchungen geklärt werden.

3.2.2 Spalten von Einkristallen im UHV

Die zuvor beschriebene Methode der Epitaxie funktioniert gut, wenn man eine einkristalline Schicht aus maximal 2 unterschiedlichen Atomsorten präparieren möchte, wobei die beiden Atomsorten noch ähnliche Schmelztemperaturen und Verdampfungstemperaturen haben sollten, damit ein Element nicht schon verdampft, während das andere noch im festen Zustand vorliegt. In dieser Arbeit wurden aber auch beispielsweise YbIr_2Si_2 -, YbRh_2Si_2 - und EuNi_2P_2 -Proben untersucht. Solche ternären Verbindungen lassen sich auf Grund ihrer komplexen Kristallstruktur nicht so einfach durch Aufdampfen auf einem Substratkristall erzeugen. Erschwerend kommt die Tatsache hinzu, dass sich die Schmelztemperaturen T_S der beteiligten Elemente sehr stark unterscheiden ($T_S(\text{Yb})=1098 \text{ K}$, $T_S(\text{Ir})=2720 \text{ K}$, $T_S(\text{Rh})=2236 \text{ K}$). Normalerweise züchtet man solche komplexen Einkristalle, indem man die Ausgangsstoffe in einer Schmelze vereinigt, die man dann langsam erstarren lässt. Da aber Yb schon bei einer Temperatur von 1467 K verdampft, lange bevor das Ir bei 2720 K schmilzt, kommt diese Präparationsmethode hier nicht in Frage und es muss deshalb ein aufwendigeres Verfahren benutzt werden, das in einer Indium-Schmelze arbeitet [30].

Die in dieser Arbeit untersuchten Kristalle wurden im Rahmen des Sonderfor-

schungsbereichs 463 ("Seltenerd - Übergangsmetallverbindungen: Struktur, Magnetismus und Transport"), Teilprojekt B14 ("Präparation und Untersuchung der thermodynamischen und Transporteigenschaften von Ce-, Yb- und Eu-Verbindungen") in der Arbeitsgruppe von Dr. C. Geibel gezüchtet und wurden auch dort vor den Photoemissionsuntersuchungen mit anderen Untersuchungsmethoden bezüglich ihrer strukturellen, magnetischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften charakterisiert. Diese Kristallzucht stellt keinen eigenen Beitrag zur vorliegenden Habilitationsschrift dar, soll aber im Folgenden kurz beschrieben werden, um ein vollständiges Bild von der Probenpräparation zu erhalten.

Bei dieser Art der Kristallzucht macht man sich die Eigenschaft vieler Metalle zu nutze, dass sie sich in anderen Metallen auflösen lassen. Als Lösungsmittel kommt in diesem Fall das Element Indium zum Einsatz, das schon bei einer Temperatur von $T_S=430$ K schmilzt, aber erst bei 2345 K verdampft. Gibt man nun in einen Tiegel aus Aluminiumoxid ein große Menge Indium und eine kleine Menge der Ausgangsstoffe (95% Indium, 5% Ausgangsstoffe) und erwärmt diesen, so bildet sich eine Indiumschmelze mit gelösten Atomen der gewünschten Substanz bei einer Temperatur, die unter den Schmelztemperaturen der Ausgangsstoffe liegt (maximale Temperatur der Schmelze 2000 K). Das Ganze muss unter einer Argon-Atmosphäre geschehen, damit keine Verunreinigungen auftreten. Aus diesem Grund wird der Al-Oxid-Tiegel nochmals in einen Tantal-Tiegel verpackt, der unter Argon-Atmosphäre luftdicht verschweißt wird. Die Abbildung 3.11 zeigt auf der linken Seite die Größe des Tantal-Tiegels und des Al-Oxid-Tiegels. Die 5% Ausgangsstoffe in der Schmelze sind nicht unbedingt in der Stöchiometrie enthalten, wie es sich aus den Verhältnissen der Atome in der zu züchtenden Verbindung ergeben würde. Da die einzelnen Atomsorten unterschiedliche Diffusionskoeffizienten in der Schmelze aufweisen, muss für jede neue Verbindung die optimale Zusammensetzung der Schmelze erst in einer Vielzahl von Einzelexperimenten bestimmt werden, um möglichst homogene und große Kristalle züchten zu können.

Um aus dieser Schmelze Einkristalle zu züchten, muss der Tiegel jetzt über mehrere Tage oder Wochen langsam, bei einem Temperaturgradienten von 50 K innerhalb des Tiegels, abgekühlt werden. Damit wird eine Suche nach den optimalen Parametern für eine perfekte Zucht zu einem zeitaufwendigen Unternehmen. Nach der Abkühlung wird der Tantal-Tiegel geöffnet und der Al-Oxid-Tiegel entnommen und leicht erwärmt, damit die Schmelze aus dem Tiegel ausgegossen werden kann. Die gezüchteten Kristalle sind dann aber immer noch vom restlichen Indium umgeben. Glücklicherweise lässt sich Indium in Salzsäure auflösen, während die Kristalle dort unlöslich sind. Die Abbildung 3.11 zeigt auf der rechten Seite oben die Kristalle, wenn sie noch teilweise im Indium eingeschlossen sind und unten die extrahierten Kristalle mit einem Durchmesser von 1-2 mm unter einem Lichtmikroskop.

Für Photoemissionmessungen am Synchrotron ist diese Größe der Proben aus-

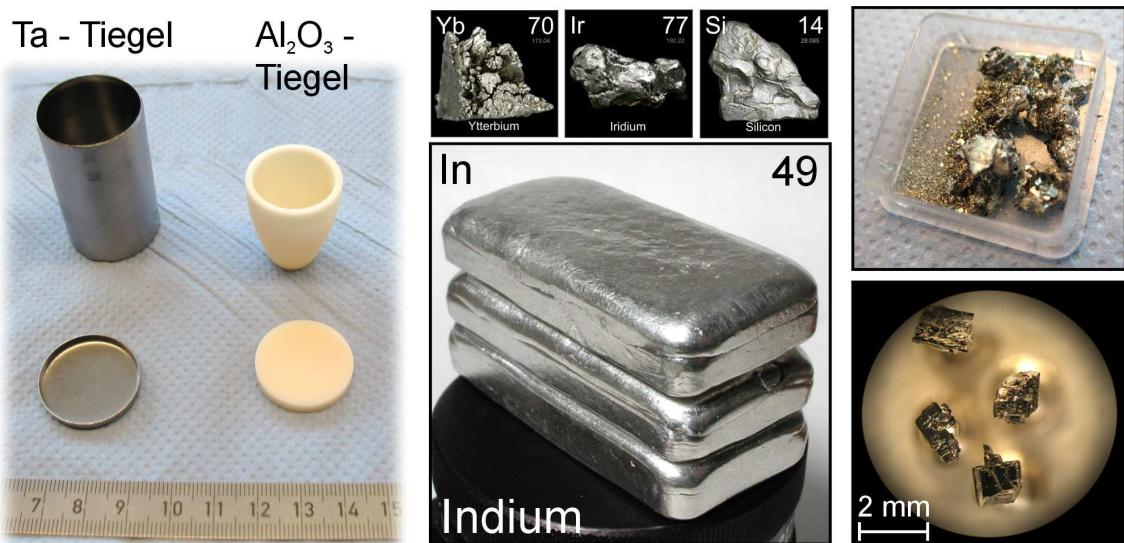


Abbildung 3.11: Links: Tantal- und Aluminiumoxid-Tiegel für die Kristallzucht; Mitte: Ausgangsmaterialien; Rechts: Kristallite in der Indium-Schmelze und fertige Kristalle unter dem Mikroskop.

reichend, da der Synchrotronstrahl einen Durchmesser von nur rund $150 \mu\text{m}$ besitzt. Allerdings kann man diese Proben so noch nicht mittels Photoemission untersuchen, da die Oberfläche nach der Kristallzucht und dem Einschleusen in die UHV-Messkammer nicht atomar sauber ist. Zur Erzeugung atomar sauberer Kristalloberflächen im UHV werden die Proben deshalb kurz vor der eigentlichen Messung in der UHV-Kammer gespalten. Zu diesem Zweck wird die Probe zuvor auf den Probenhalter mit einem elektrisch leitfähigen Kleber mit der Rückseite aufgeklebt. Auf die Vorderseite klebt man anschließend einen kleinen Stab. Dieser Stab wird nach dem Einschleusen der Probe in die Messkammer im UHV abgebrochen. Mit etwas Glück verläuft die Bruchkante innerhalb des zu untersuchenden Kristalls. Die dabei entstehende Bruchoberfläche ist nun atomar sauber und kann mittels Photoemission einige Stunden untersucht werden, bevor sich Adsorbate auf der Oberfläche bilden, die diese unbrauchbar für weitere Messungen machen.

Die Schichtstruktur der untersuchten Kristalle ist dabei von besonderem Vorteil, da solche Kristalle hauptsächlich in einer bevorzugten Schicht brechen. Bei den Photoemissionsuntersuchungen zeigte sich, dass die Kristalle wie erwartet hauptsächlich in den Yb-Schichten brechen, da im Photoemissionsspektrum immer eine Volumen- und eine Oberflächenkomponente von Yb sichtbar war. Allerdings variiert die Konzentration von Yb-Atomen an der Oberfläche von Ort zu Ort und auch von Probe zu Probe. Wenn man die Messungen aber nach ihrem Yb-Anteil an der Oberfläche sortiert, so kann man zu sehr gut reproduzierbaren Ergebnissen gelangen.

4 Datenaufbereitung

Dank moderner Messverfahren können mehr Messdaten in immer kürzerer Zeit aufgenommen werden. Ohne den Einsatz modernster Rechentechnik wäre es heute aber kaum noch möglich, diese gewaltigen Datenmengen in angemessener Zeit auszuwerten. Schnellere Computer sind dafür allein nicht ausreichend, es müssen auch entsprechend neue Auswertungsmethoden entwickelt werden, um die Daten zügig und schnell verarbeiten zu können. Bei der relativ geringen Anzahl von Datensätzen früherer Messapparaturen lohnte es sich dagegen meist noch nicht, über solche Auswertungsmethoden nachzudenken.

Größere Datensätze sind aber auch mit einem größeren Maß an Informationsgehalt verknüpft, den man möglichst vollständig aus den Messdaten extrahieren möchte. So ist es auch nicht verwunderlich, dass in der heutigen Zeit ein wesentlicher Teil der eigentlichen Arbeit nicht für die Durchführung der Experimente, sondern für die Auswertung der gewonnenen Daten aufgewendet werden muss. Da adäquate Auswertungsmethoden noch nicht für jeden Problemfall existieren, müssen diese erst speziell für diesen Zweck entwickelt werden, um beispielsweise auch noch sehr schwache Strukturen in den Messdaten auflösen zu können.

Dieses Kapitel beschäftigt sich deshalb intensiver mit der Entwicklung angepasster Auswertungsverfahren für winkelauflöste Photoemissionsdaten. Anknüpfend an die Ausführungen des Kapitels 3.1 sollen die Probleme bei der Auswertung solcher Daten diskutiert und mögliche Lösungsansätze in Form speziell dafür entwickelter Algorithmen aufgezeigt werden.

4.1 Darstellungsformen für Photoemissionsdaten

Im Kapitel 3.1 wurden schon einige Darstellungsarten für Photoemissionsdaten präsentiert. Besonders häufig kommt heutzutage eine zweidimensionale Falschfarbendarstellung der Intensitäten als Funktion des Emissionswinkels und der Energie der Elektronen zum Einsatz, die häufig auch als Pseudo-Color-Darstellung bezeichnet wird. Computerbildschirme können dabei zwar mehr als 16 Millionen Farben darstellen, aber meist wird für eine solche Darstellung nur eine deutlich geringere Farban-

zahl speziell dafür ausgesuchter Farben verwendet, um einen möglichst hohen Farbkontrast zu erhalten. Im Normalfall werden die anfallenden Helligkeitswerte aber nur mit Hilfe einer Farbtabelle aus 256 verschiedenen Farben zur Anzeige auf dem Bildschirm gebracht, da sonst das Bild als "zu bunt und unübersichtlich" empfunden wird. Diese geringe Farbanzahl führt dazu, dass kleine Schwankungen in der Intensität des gemessenen Signals als Funktion des Winkels oder der Energie kaum noch aufgelöst werden können, bzw. eine Unterscheidung gar nicht mehr möglich ist und damit wichtige Informationen verloren gehen. Noch größer wird dieses Problem, wenn man versucht, ein solches Bild mit nur 256 unterschiedlichen (und teilweise doch noch sehr ähnlichen) Farbwerten auf einem Printmedium auszugeben [Abbildung 3.1 c)]. Durch Beschränkungen im zur Verfügung stehenden Farbraum verschiedener Druckertypen reduziert sich hier die Anzahl der nutzbaren Farben nochmals, so dass weitere Informationsverluste in Kauf genommen werden müssen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb untersucht, wie man die Messdaten entsprechend verarbeiten könnte, um möglichst viele Informationen aus den Daten entnehmen zu können. Aus diesem Grund widmet sich dieses Kapitel speziell diesem Thema, weitere Darstellungsarten für solche Messwerte zu entwickeln, um die erwähnten Schwierigkeiten teilweise zu umgehen. Der Schwerpunkt wird dabei auf der Frage liegen, wie man möglichst gut und einfach die Bandstruktur in den Messdaten sichtbar machen kann.

Die Abbildung 4.1 a) zeigt nochmals die Photoemissionsdaten aus Abbildung 3.2 in einer Falschfarbendarstellung, die an einer einkristallinen YbRh_2Si_2 Probe gemessen wurden und die in diesem Kapitel noch häufiger zum Test der verschiedenen Algorithmen zum Einsatz kommen sollen. Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung ergibt sich, indem die Matrix der Messwerte für verschiedene Winkel in einzelne Streifen zerlegt wird [siehe Abbildung 4.1 b)] und diese dann einzeln als Diagramm der Intensität über der gemessenen Energie dargestellt werden. Eine übersichtliche Darstellung erhält man dabei, wenn man alle Spektren mit einer kleinen Verschiebung in der Intensität gegeneinander darstellt, was zu der klassischen Staffelplotdarstellung der Abbildung 4.1 c) führt. Sie hat den Vorteil, dass auch kleinste Intensitätsschwankungen in den Spektren bei entsprechender Vergrößerung noch im Bild enthalten sind.

Die Staffelplotdarstellung erzeugt bei genügend großer Anzahl von Spektren einen 3D-Effekt, so dass als weitere Darstellungsform die Abbildung 4.1 d) in Frage kommt. Diese 3D-Darstellung mit Beleuchtungs- und Schattierungseffekten kann bei geeigneter Wahl der richtigen Perspektive und Beleuchtungsrichtung ebenfalls noch kleine Intensitätsänderungen wiedergeben. Die Farbkodierung in diesem Bild nach den Intensitäten erlaubt zusätzlich einen gewissen Vergleich der relativen Intensitäten in verschiedenen Bereichen, eignet sich aber in der Regel nicht, um absolute Intensitäten abzulesen und diesen den exakten Winkeln und Energien zuzuordnen.

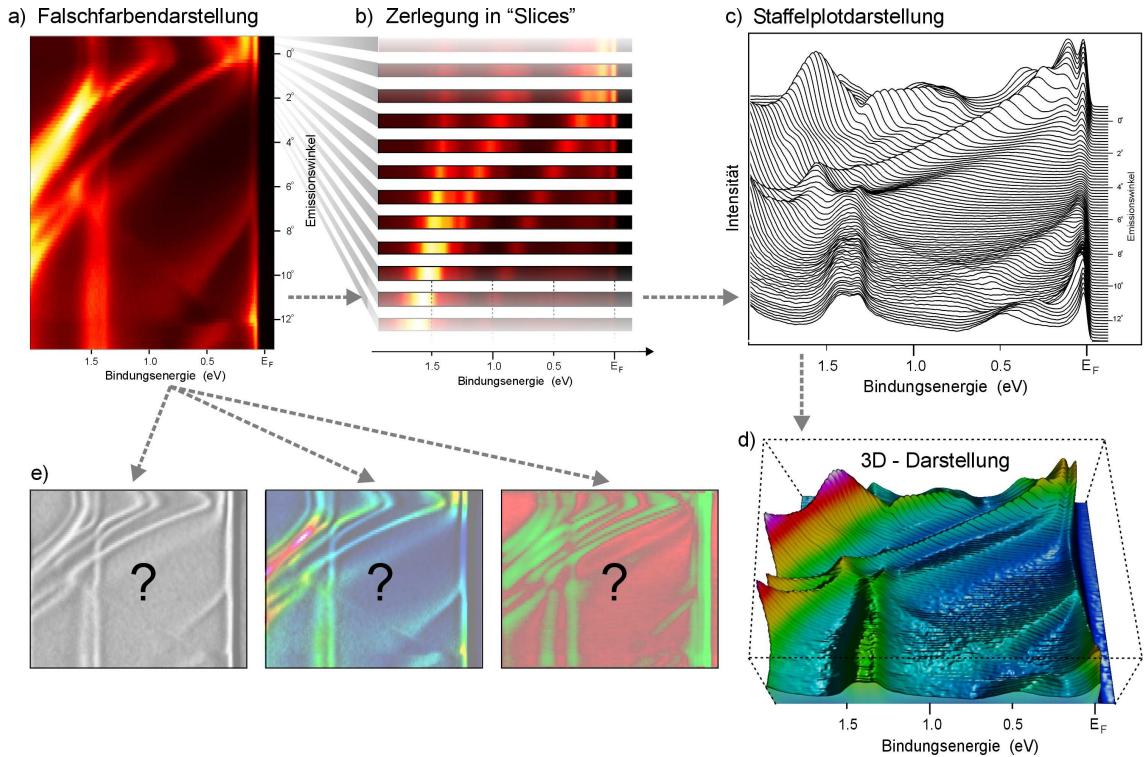


Abbildung 4.1: Verschiedene Darstellungsformen für die an einer einkristallinen YbRh_2Si_2 Probe mit winkelauflöster Photoemission gemessenen Daten.

Eine solche 3D-Darstellung kann deshalb meistens nur sinnvoll eingesetzt werden, um den qualitativen Verlauf der Bandstruktur und der gemessenen Intensitäten darzustellen. Ist man aber an den genauen Positionen der einzelnen Bänder interessiert, so ist die Abbildung 4.1 a) vorteilhafter, da hier auf einen Blick die Position der Bänder erfasst werden können, so weit diese eine genügend starke Intensität aufweisen, um sich vom Untergrund farblich abheben zu können. Könnte man die kleinen Intensitätsunterschiede verstärken, so würde man eine bessere Darstellung [Abbildung 4.1 e)] der Bänder erhalten, was einen Vergleich der experimentell gemessenen Bandpositionen mit berechneten Werten aus verschiedenen Theorien deutlich erleichtern würde. Wie eine solche, für weitere Auswertungs- und Präsentationszwecke optimierte Darstellung aussehen kann, soll nun im folgenden Unterkapitel genauer untersucht werden.

4.2 Definition eines "idealen Algorithmus"

Bevor man sich auf die Suche nach dem "idealen Algorithmus" zur besseren Sichtbarmachung der einzelnen Bänder begeben kann, muss definiert werden, was ein sol-

cher idealer bzw. optimaler Algorithmus im besten Fall leisten soll. Dass er möglichst automatisch und schnell ablaufen sollte, hilft bei der Findung einer sinnvollen Definition wenig weiter. Vielmehr muss man sich die Frage stellen, was man eigentlich im Endeffekt als Ergebnis sehen möchte. Diese Frage lässt sich am einfachsten beantworten, wenn man zuerst ein sehr allgemeines Photoemissionsspektrum betrachtet, wie es die Abbildung 4.2 a) zeigt.

Dieses Testspektrum wurde künstlich erzeugt, indem mehrere Lorentzfunktionen (Peaks) zu einem Spektrum aufsummiert wurden. In Abbildung 4.2 b) sind alle vorhandenen Peaks farblich hervorgehoben. Dazu wurde noch etwas Untergrundsignal [grauer Bereich in Abbildung 4.2 b)] hinzugefügt und das gesamte Spektrum mit einer Fermi-Verteilungsfunktion multipliziert. Dieses Testspektrum hat den Vorteil, dass genau bekannt ist, welche Peaks an welcher Stelle und mit welcher Intensität vorhanden sein sollten. Die Effizienz eines Algorithmus, der auf dieses Spektrum angewendet wird, kann nun daran gemessen werden, wie gut er diese Peaks nachträglich

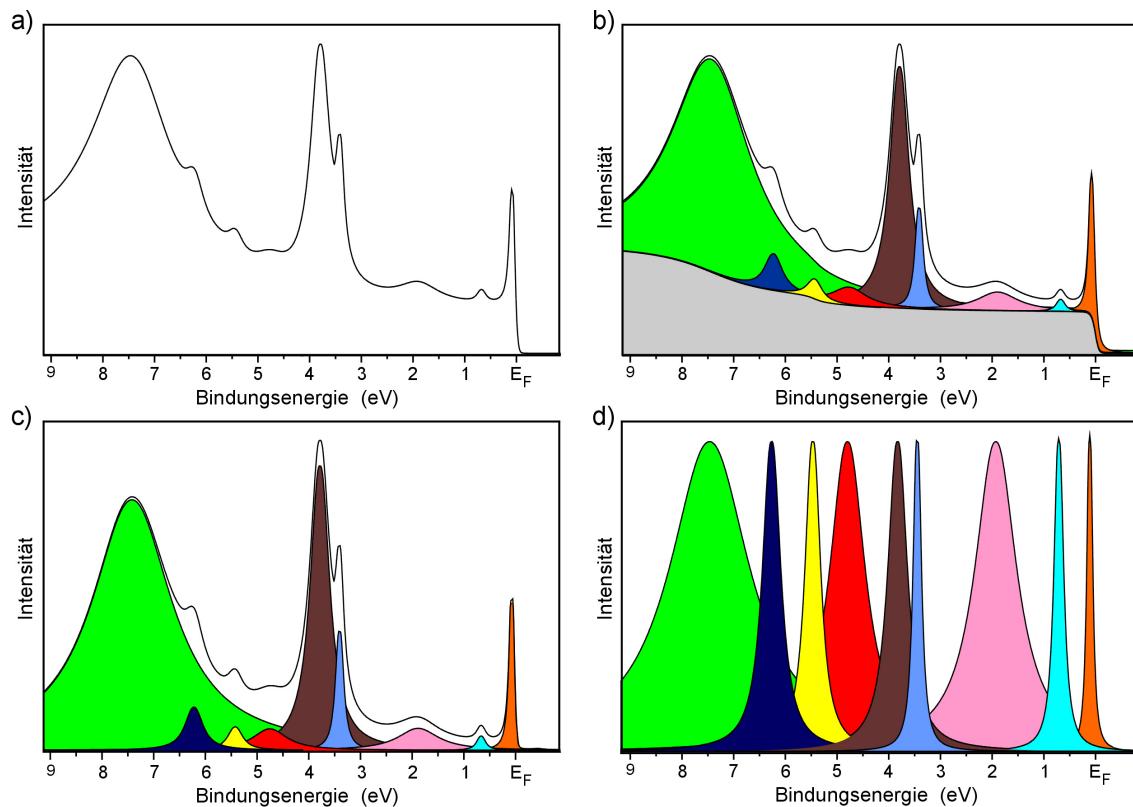


Abbildung 4.2: Definition des idealen Verstärkungsalgorithmus an Hand eines Testspektrums mit definierten Peaks. a) Testspektrum, b) Spektrum mit farblich unterlegten Peaks und Untergrundsignal, c) Testspektrum ohne Untergrundsignal, d) Verstärkte Peaks des Testspektrums.

aus dem Spektrum herausfiltern kann. Auch lässt sich damit die Frage beantworten, ob der gewählte Algorithmus eventuell Artefakte erzeugt, also Peaks liefert, die eigentlich nicht vorhanden sind und dafür andere unberücksichtigt lässt.

Die Aufgaben eines "ideale Algorithmus" zur Bestimmung der Peakpositionen durch Verstärkung der Peaks lassen sich daraus leicht ablesen:

- I.) Das gemessene Spektrum sollte zuerst von seinem Untergrund befreit werden, wodurch man ein Spektrum, wie es in Abbildung 4.2 c) zu sehen ist, erhält.
- II.) Um einen maximalen Kontrast in der Falschfarbendarstellung zu erhalten und die Peaks damit leichter identifizieren zu können, sollten im nächsten Schritt alle Peaks einzeln auf die gleiche, maximale Intensität skaliert werden. Als Resultat einer solchen Skalierung würde man die Abbildung 4.2 d) erhalten.

Zu Punkt I.) dieser "Wunschliste" lässt sich sagen, dass es prinzipiell bei einem gemessenen Photoemissionsspektrum nachträglich nicht mehr möglich ist, genau anzugeben, welcher Anteil auf Untergrund und welcher Teil auf einen Peak zurückzuführen ist. Jede Zerlegung eines Spektrums in Signal und Untergrund ist daher in gewissem Grad willkürlich.

Wenn schon Punkt I.) der Liste nicht eindeutig beantwortet werden kann, so lässt sich Punkt II.) noch schwieriger realisieren. Dafür müsste man das Untergrundkorrigierte Spektrum in einzelne Peaks zerlegen können, um diese dann einzeln auf gleiche, maximale Intensität zu skalieren. Auch hier tritt das Problem auf, dass eine solche Zerlegung in Peaks nicht eindeutig definiert werden kann. Besonders bei der Überlagerung von Peaks wird dies schwierig, wenn nicht sogar unmöglich sein.

Nach dieser Definition des "idealen Algorithmus" soll nun im folgenden Kapitel eine Methode vorgestellt werden, die die beiden genannten Kriterien näherungsweise erfüllt. Ihre Zuverlässigkeit und Effizienz wird an Hand des Testspektrums aus Abbildung 4.2 a) und realer Daten demonstriert. Die Ergebnisse dieses Algorithmus werden dann in den anschließenden Kapiteln mit verschiedenen alternativen Algorithmen verglichen.

Die Grundidee des Algorithmus ist es dabei, zwei Funktionen $f_{Min}(x)$ und $f_{Max}(x)$ zu suchen, welche den Wertebereich des gemessenen Spektrums $f(x_i)$ in einem bestimmten Intervall $[i-n, i+n]$ umschließen und anschließend diese beiden Funktionen zur Umrechnung der Funktion $f(x_i)$ in eine neue Funktion $G(x_i)$ zu benutzen.

Abschließend sei noch angemerkt, dass die in dieser Arbeit verwendete Definition eines "idealen Algorithmus" sicherlich nicht die einzige mögliche Definition ist, sie hat sich aber in der Praxis als durchaus brauchbar erwiesen.

4.3 Peakverstärkung durch lokale Intensitätsanpassung

Der Punkt I.) der Definition liefert die Grundidee für den idealen Algorithmus. Da die Untergrundfunktion im Spektrum nicht eindeutig definiert ist, kann man zuerst mit einer beliebigen Untergrundfunktion experimentieren. Die einzige Bedingung, die an eine solche Funktion $f_{Min}(x)$ gestellt wird, ist:

$$0 \leq f_{Min}(x) \leq f(x) \quad (4.1)$$

wobei $f(x)$ das gemessen Spektrum repräsentiert. Aus physikalischen Gründen ist es zusätzlich noch notwendig, dass es sich bei der Minimum-Funktion $f_{Min}(x)$ um eine stetige Funktion handelt.

In Analogie zur Minimum-Funktion $f_{Min}(x)$ wird nun im zweiten Schritt noch eine Maximum-Funktion $f_{Max}(x)$ definiert, für die neben der Stetigkeit noch diese Bedingung erfüllt sein soll:

$$f(x) \leq f_{Max}(x) \quad (4.2)$$

Mit Hilfe dieser beiden Funktionen kann nun aus dem gemessenen Spektren $f(x)$ eine neue Funktion $G(x)$ berechnet werden:

$$G(x) := \frac{(f(x) - f_{Min}(x))}{(f_{Max}(x) - f_{Min}(x))} \cdot 100\% \quad (4.3)$$

Die Abbildung 4.3 veranschaulicht den Zusammenhang der Funktionen $f(x)$ [rote Kurve mit zwei unterschiedlichen Peaks A und B in Abbildung 4.3 a)], $f_{Min}(x)$ (grüne Kurve), $f_{Max}(x)$ (blaue Kurve) und $G(x)$ [rote Kurve in Abbildung 4.3 b)]. Das Grundprinzip besteht also in einer lokalen Neu-Skalierung des gemessenen Spektrums $f(x)$ mit Hilfe der Extremalfunktionen $f_{Min}(x)$ und $f_{Max}(x)$. Die Minimum-Funktion wird als Untergrund abgezogen und das Ergebnis dann auf 100% Maximalintensität im Peakmaximum, wo $f(x)$ und $f_{Max}(x)$ zusammenfallen, skaliert [siehe Abbildung 4.3 b)]. Als Ergebnis erhält man eine neue, veränderte Intensitätsfunktion $G(x)$, in der jeder Peak die maximale Intensität erreicht [an den Stellen x_1 und x_2 im Bild 4.3 b)], gleichzeitig aber links und rechts von diesem Peakmaximum auch den Intensitätswert 0 annimmt [an den Stellen x_3 , x_4 , x_5 und x_6 im Bild 4.3 b)]. Somit wird auch ein kleiner Peak zu einem großen, deutlich sichtbaren Peak hochskaliert.

Die beiden formalen Definitionen 4.1 und 4.2 müssen nun durch genauer definierte Funktionen ersetzt werden, um mit der Gleichung 4.3 ein reales Spektrum bearbeiten zu können. Wie man aus der Abbildung 4.3 erkennen kann, wäre es sinnvoll, wenn sich die beiden Funktionen $f_{Min}(x)$ und $f_{Max}(x)$ möglichst eng an

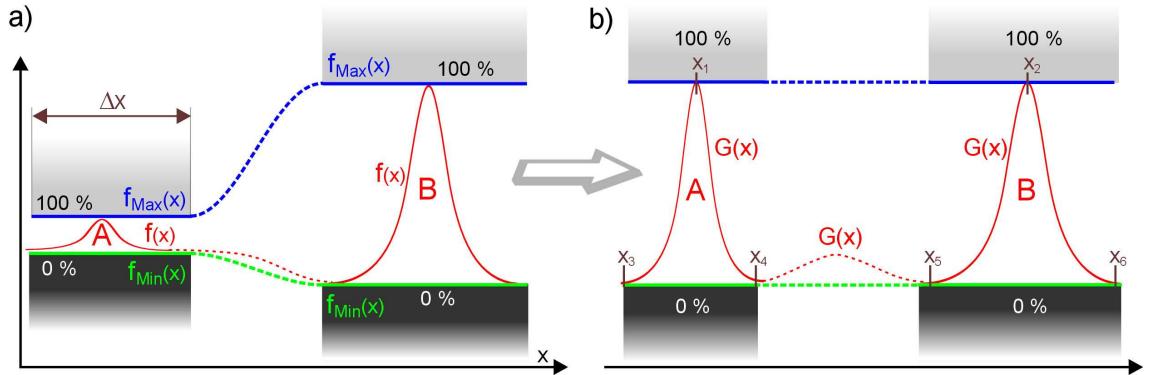


Abbildung 4.3: Grundidee des lokalen Skalierungsalgorithmus. a) Ausgangsfunktion $f(x)$ mit Maximum-Funktion $f_{Max}(x)$ und Minimum-Funktion $f_{Min}(x)$, b) Auf Maximale Intensität skalierte Funktion $G(x)$, berechnet aus $f(x)$, $f_{Max}(x)$ und $f_{Min}(x)$ (siehe Text).

die Ausgangsfunktion $f(x)$ anschmiegen würden. Die Maximum-Funktion $f_{Max}(x)$ sollte dabei durch alle lokalen Maxima der Funktion $f(x)$ gehen, wohingegen die Minimum-Funktion $f_{Min}(x)$ durch alle lokalen Minima der Funktion $f(x)$ verlaufen sollte.

Da es sich bei der Ausgangsfunktion $f(x)$ um eine diskrete Funktion $f(x) = f(x_i)$ handelt, müssen die gesuchten Funktionen $f_{Min}(x_i)$ und $f_{Max}(x_i)$ auch nur diskrete Funktionen sein, die nur an den Stellen x_i ($i = 1 \dots N$, N = Anzahl der Messpunkte im Spektrum) definiert sein müssen. Damit sich beide Funktionen eng an die Funktion $f(x_i)$ anschmiegen können, müssen sie näherungsweise auch dem Verlauf von $f(x_i)$ folgen. Eine einfache Realisierung dieser Bedingung lässt sich mit folgenden Definitionen der beiden Funktionen erreichen:

$$f_{Min}(x_i) := \text{Minimum}[f(x_j)] \quad x_j \in \{x_{i-n}, x_{i-n+1}, \dots, x_{i+n-1}, x_{i+n}\} \quad (4.4)$$

und:

$$f_{Max}(x_i) := \text{Maximum}[f(x_j)] \quad x_j \in \{x_{i-n}, x_{i-n+1}, \dots, x_{i+n-1}, x_{i+n}\} \quad (4.5)$$

Durch diese Definition wird der lokale Wertebereich der Funktion $f(x_i)$ im Definitionsbereich von $i - n$ bis $i + n$ nach einem lokalen Minimum bzw. Maximum durchsucht und dieses der gesuchten Funktion $f_{Min}(x_i)$ bzw. $f_{Max}(x_i)$ zugeordnet. Der Wert n ist dabei ein freier Parameter des Algorithmus, dessen genaue Bedeutung in einem späteren Teil dieses Kapitels dargestellt wird.

Durch die gewählte Zuordnung werden einerseits die Definitionen 4.1 und 4.2 erfüllt, andererseits liegen die beiden Funktionen auch dicht an der Funktion $f(x_i)$ an und durchlaufen die lokalen Minima bzw. Maxima der Funktion $f(x_i)$. Wenn es

sich bei der Funktion $f(x)$ um eine stetige Funktion handeln würde, so sind nach diesen Definitionen auch f_{Min} und f_{Max} stetige Funktionen. Die Forderung nach Stetigkeit der beiden Funktionen ist somit auch erfüllt.

Von entscheidender Bedeutung bei diesen Definitionen ist der Parameter n ($n < N$), der angibt, wie breit der Suchbereich um den Wert x_i herum ausfällt. In der Abbildung 4.3 a) wurden die Funktionen f_{Min} und f_{Max} so gewählt, dass sie im Bereich eines Peaks konstant sind und sich nur zwischen den beiden Peaks A und B stetig ändern. In den Definitionen 4.4 und 4.5 lässt sich das erreichen, indem der Suchbereich $(i - n)$ bis $(i + n)$ gerade so groß wie die Peakbreite eines einzelnen Peaks gewählt wird. Damit ist klar, wie der Wert n theoretisch gewählt werden sollte. In der Praxis hat man es aber immer mit einem Spektrum zu tun, das aus Peaks mit unterschiedlicher Breite zusammengesetzt ist. Eine sinnvolle Wahl des Parameters n muss deshalb so erfolgen, dass er der mittleren Peakbreite im untersuchten Spektrum entspricht. Der Wert n wird deshalb für ein Spektrum als konstanter Parameter angesetzt. Eine Variation des Parameters n als Funktion des Wertes x_i bleibt für zukünftige Verbesserungen des Algorithmus aber noch möglich. Der genaue Einfluss dieses Parameters auf das Ergebnis der Analyse wird im späteren Teil dieses Kapitels noch ausführlicher diskutiert werden (siehe hierzu auch Abbildung 4.6 auf Seite 75). Zunächst soll untersucht werden, wie das Resultat $G(x_i)$ entsprechend der Gleichung 4.3 für das aus Abbildung 4.2 a) bekannte Testspektrum, das nochmals in Abbildung 4.4 a) gezeigt wird, aussieht.

Die Abbildung 4.4 b) zeigt das Testspektrum $f(x_i)$ zusammen mit der Funktion $f_{Min}(x_i)$. Grüne Pfeile markieren die Stellen, an denen die beiden Funktionen zusammenfallen, die also den lokalen Minima von $f(x_i)$ entsprechen und die dann in der transformierten Funktion $G(X_i)$ den Wert Null annehmen. Analog zeigt die Abbildung 4.4 c) die Maximalfunktion $f_{Max}(x_i)$ und die Funktion $f(x_i)$. Auch hier weisen blaue Pfeile auf identische Funktionswerte beider Funktion hin. Abbildung 4.4 d) zeigt den Bereich, den $f_{Min}(x_i)$ und $f_{Max}(x_i)$ miteinander einschließen als schraffierten Bereich, der für eine spätere Betrachtung nochmals benötigt wird. Die Abbildung 4.4 e) zeigt den Verlauf der Funktion $G(x_i)$, wobei verschiedenfarbige Bereiche die einzelnen Peaks markieren, die so direkt mit denen des Testspektrums aus Abbildung 4.2 d) verglichen werden können, um die Qualität des Algorithmus zu testen. Abbildung 4.4 f) zeigt dieses Bild nochmals zu Vergleichszwecken. Der Vergleich beider Bilder zeigt deutlich, dass alle Maxima, die ursprünglich in das Testspektrum in Form unterschiedlicher Peaks eingefügt worden sind, auch in der Funktion $G(x_i)$ an der richtigen Stelle auftreten. Die genaue Form der Funktion $G(x_i)$ entspricht aber nicht ganz exakt der Vorgabe aus Abbildung 4.4 f). Dies wurde aber auch nicht vom "idealen Algorithmus" gefordert, sondern die wesentliche Aufgabe bestand in einer maximalen Verstärkung der Peaks und diese Bedingung wird vom Algorithmus gut erfüllt.

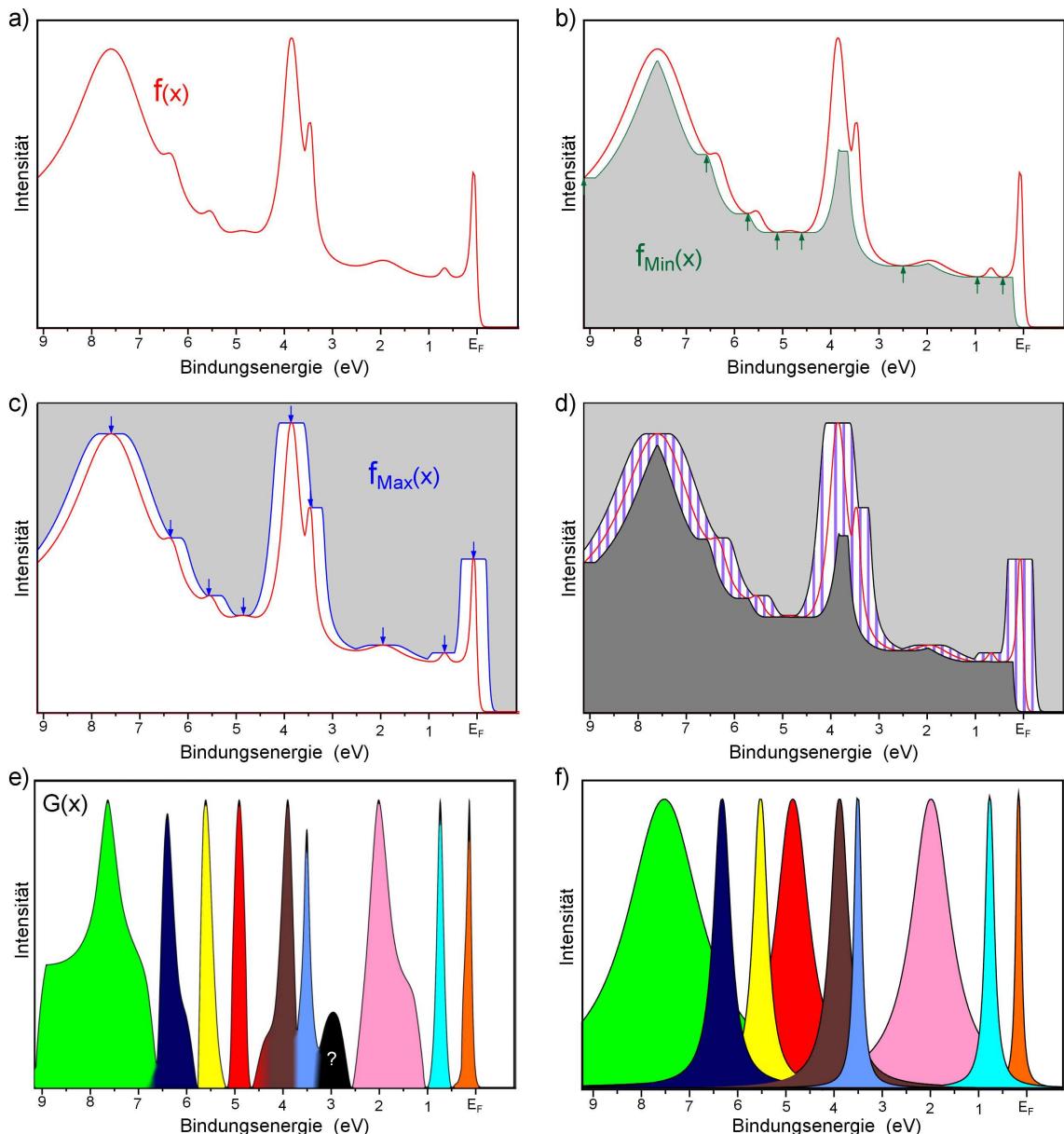


Abbildung 4.4: Anwendung des lokalen Skalierungsalgorithmus auf das Testspektrum und Vergleich mit dem Referenzspektrum. a)-d) Testspektrum mit und ohne Minimum- und Maximum-Funktion, e) Spektrum nach Anwendung des Algorithmus, f) Referenzspektrum des "idealen" Algorithmus.

Beim genauen Vergleich von $G(x_i)$ mit der Vorgabe fällt aber noch ein weiterer Unterschied auf, der als ein Artefakt des Algorithmus gedeutet werden muss. Es handelt sich um den mit einem Fragezeichen gekennzeichneten kleinen schwarzen Peak in Abbildung 4.4 e), der nicht in der Vorgabe [Abbildung 4.4 f)] auftaucht. Den Ursprung dieses kleinen, zusätzlichen Peaks kann man schon in Abbildung 4.3 finden. Die Minimum-Funktion $f_{Min}(x_i)$ berührt die Funktion $f(x_i)$ links und rechts des Peaks und erzeugt damit an diesen Stellen 2 Nullstellen der Funktion $G(x_i)$. Zu jedem Peak gehören also immer 2 Nullstellen in $G(x_i)$.

Wenn 2 Peaks A und B viel weiter voneinander entfernt liegen, als es der Suchbereich n vorgibt und zwischen ihnen kein weiterer Peak existiert, so entsteht in der Funktion $G(x_i)$ ein kleines Maximum, das von den Minima der benachbarten Peaks A und B begrenzt wird. Schon in der Abbildung 4.3 b) erkennt man zwischen den Peaks A und B dieses neue Zwischenmaximum in der Funktion $G(x_i)$ (zwischen den Werten x_4 und x_5). Liegen die beiden Peaks dagegen dicht zusammen, so verschmelzen die beiden zugehörigen Minima zwischen den Peaks zu einem einzigen und es entsteht kein künstliches Zwischenmaximum. Bei der Auswertung der Funktion $G(x_i)$ muss dieser Effekt deshalb immer berücksichtigt werden, um keine künstlichen Peaks fälschlicherweise als gemessene Bandstruktur zu interpretieren. Im Zweifelsfall muss man sich das gemessene Spektren $f(x_i)$ im direkten Vergleich mit der berechneten Funktion $G(x_i)$ ansehen, um zu einer richtigen Interpretation der Daten zu gelangen und solche Zwischenmaxima auszuschließen.

Die vorangegangenen Diskussionen bezogen sich immer auf das Testspektrum, das aus einzelnen Peaks künstlich erzeugt wurde. Dieses idealisierte Spektrum enthält aber im Gegensatz zu einem realen Spektrum noch keinen Rauschanteil. Experimentelle Spektren sind immer durch ein gewisses Maß an Statistik gekennzeichnet. Es muss deshalb noch untersucht werden, wie sich diese auf den Skalierungsalgorithmus auswirkt. Zu diesem Zweck wurden aus dem Testspektrum weitere Spektren mit unterschiedlichem Rauschanteil generiert. Die Abbildung 4.5 a) zeigt diese Spektren mit einem Rauschanteil von 0% bis 9% relativ zur Intensität des eigentlichen Spektrums. Wird darauf der gleiche Algorithmus mit dem gleichen Wert n wie in Abbildung 4.4 angewendet, so ergeben sich die Funktionen $G(x_i)$, wie sie in Abbildung 4.5 b) zu sehen sind. Sie zeigen schon bei geringem Rauschanteil in der Ausgangsfunktion eine starke Verstärkung des Rauschens, das aber an verschiedenen Stellen im Spektrum sehr unterschiedlich ist.

Diese Beobachtung lässt sich leicht erklären. In den Bereichen des Ausgangsspektrums $f(x_i)$, in denen keine wirklichen Peaks oder nur Peaks mit sehr geringer Intensität vorhanden sind, wird der Kurvenverlauf von $f(x_i)$ hauptsächlich vom Rauschen dominiert, der Rauschanteil ist teilweise größer als die eigentliche Peakkintensität auf dem Untergrundsignal. Die Definition der Skalierungsfunktion 4.3 enthält die beiden Funktionen $f_{Min}(x_i)$ und $f_{Max}(x_i)$, die sich in diesem Fall eng an

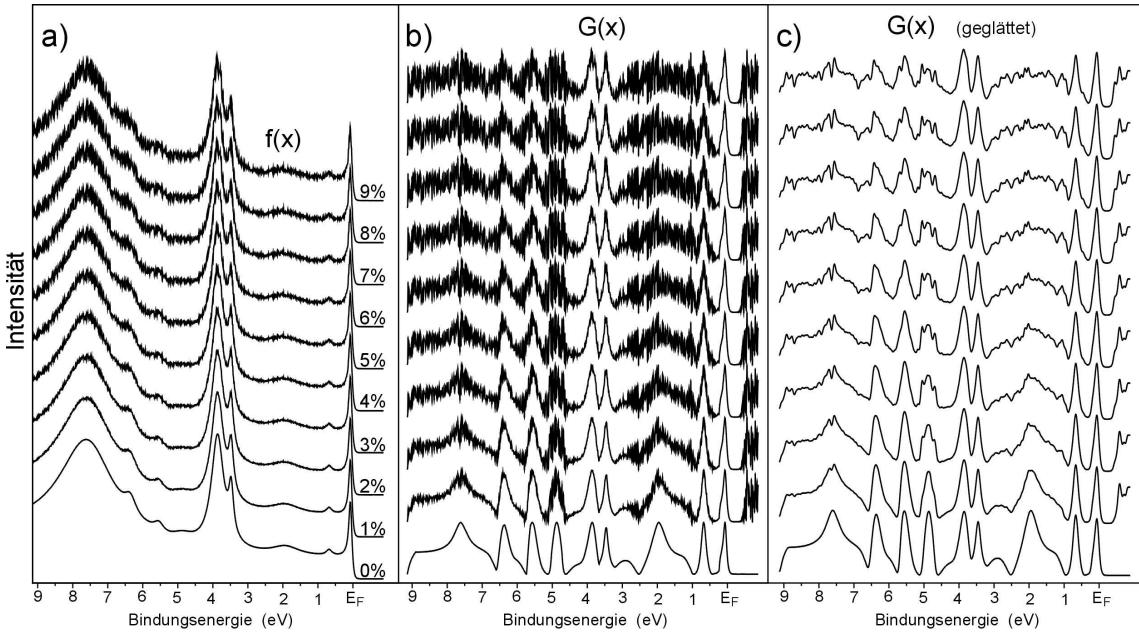


Abbildung 4.5: Test des Algorithmus mit verschiedenen stark verrauschten Testspektren (von unten nach oben). a) Testspektren vor der Verarbeitung, b) aus (a) berechnete Funktionen $G(x_i)$, c) zugehörige, geglättete Funktionen $G(x_i)$.

das Rauschen anschmiegen und weniger durch den Verlauf der kleinen Peaks definiert werden. So ein Effekt tritt in diesem Algorithmus immer dann auf, wenn zwei benachbarte Peaks deutlich weiter auseinander liegen, als es der Suchbereichsparameter n für die Bestimmung von $f_{Min}(x_i)$ und $f_{Max}(x_i)$ vorgibt.

Eine oberflächliche Betrachtung dieses Sachverhaltes könnte den Schluss nahe legen, dass der Algorithmus in diesem Fall nicht mehr sinnvoll wäre, was sämtliche praktische Anwendungen des Algorithmus bei Photoemissionsmessungen verhindern würde, da diese immer einen statistischen Messprozess darstellen.

Lösen lässt sich das Problem mit der Statistik relativ einfach, indem man die berechneten Funktionen $G(x_i)$ nachträglich etwas glättet. Da es sich bei diesem Rauschen um einen hochfrequenten Funktionsanteil handelt, reicht ein geringes Glätten des Signals schon aus, um das verstärkte Rauschen wieder wesentlich zu verringern. Das Ergebnis dieser Glättung kann man an Hand der Abbildung 4.5 c) begutachten. Trotz des Rauschens sehen sich die geglätteten Spektren untereinander doch relativ ähnlich, nur die sehr schwachen Peaks werden bei dieser Methode vom starken Rauschen verdeckt.

Nach diesen theoretischen Betrachtungen an Hand von Testspektren soll der Algorithmus nun mit realen Photoemissionsdaten getestet werden. Dazu werden wieder die YbRh_2Si_2 Messdaten aus Abbildung 3.3 verwendet. An Hand dieser ex-

perimentellen Daten lässt sich dann auch noch eine weitere Methode angeben, um das Problem mit der Statistik der Messdaten in den Griff zu bekommen, die dann am Ende dieses Kapitels genauer beschrieben wird.

Die Abbildung 4.6 zeigt die Intensitätsdarstellungen der Funktionen $G(x_i)$ als Graustufendarstellungen. Hohe Intensitäten von $G(x_i)$ sind weiß und niedrige Intensitäten schwarz eingefärbt. Die Funktionen $G(x_i)$ wurden dafür für alle einzelnen Slices (Spektren bei festem Winkel) separat mit dem gleichen Parameter n (Suchbereich für lokale Maxima und Minima) berechnet. Die Abbildungen 4.6 a)-f) stellen diese Berechnungen für verschiedene Werte des Parameters n dar. In der rechten oberen Ecke jedes Bildes wird jeweils die Größe des Suchbereichs ($= 2 \cdot n + 1$) als Höhe des roten Balkens und als Zahlenwert vermerkt. Die Höhe des Balkens ist damit ein direktes Maß dafür, nach welcher Peakbreite in den einzelnen Spektren gesucht wurde und wächst von Bild zu Bild an. Die Abbildung 4.6 a) zeigt das Bild mit dem kleinsten Suchbereich, der kleiner als die normalen Peakbreiten im Spektrum ist. Das Bild besteht fast vollständig aus Rauschen, da nur das Rauschen solch kleine Peakbreiten im Spektrum erzeugen kann.

In den Abbildungen 4.6 b) und c) nähert sich der Suchbereich der mittleren Liniendicke der Peaks im Spektrum an. In den Bildern 4.6 d) bis e) wächst er deutlich über diese mittlere Peakbreite hinaus. Abbildung 4.6 c) zeigt das Bild mit der fast optimalen Wahl des Parameters n . Hier sind alle Bänder, die auch schon entsprechend der Auswertung der Abbildung 3.3 d) zu erwarten waren, sichtbar. Einige Peaks, die etwas breiter sind, kommen allerdings erst in den Abbildungen 4.6 d) und e) richtig als Bänder zur Geltung, wie beispielsweise das grün gestrichelte Band in Abbildung 4.6 e). Wird der Suchbereich zu groß gewählt [Abbildung 4.6 f)] so verschwinden schmale Peaks komplett aus der Funktion $G(x_i)$, was ein direkter Vergleich der rot gekennzeichneten, elliptischen Bereiche in den Bildern 4.6 c) und f) zeigt. Die optimale Wahl des Parameters n kann aus diesem Grund nicht automatisch vom Computer erfolgen, sondern muss unter Kontrolle der Ergebnisse vom Nutzer des Algorithmus angepasst werden. Bei entsprechenden Erfahrungen mit dem Algorithmus liegt die Auswertungszeit bei den schon erwähnten 5 sec pro Messung. Es muss lediglich die Breite des Suchbereichs im Auswerteprogramm angegeben werden, die eigentliche Berechnungszeit liegt dann unter 1 sec.

In den Abbildungen 4.6 e) und f) sind noch zwei grüne, rechteckige Bereiche gekennzeichnet, in denen es so aussieht, als ob die Funktion $G(x_i)$ unstetig von hoher Intensität auf niedrige Intensität springen würde und so bei einer Bindungsenergie von 0.2 eV eine Stufe erzeugt. Der Grund für diese scheinbare Stufe liegt in diesem Fall in der Funktion $f_{Min}(x_i)$ begründet. Im Suchbereich um die Fermienergie E_F herum findet die Funktion immer nur die Werte mit geringer Intensität oberhalb der Fermienergie. Da die Fermifunktion immer einen sehr steilen Anstieg produziert, wird dieser Anstieg um den Abstand n verschoben auf die Funktion $f_{Min}(x_i)$

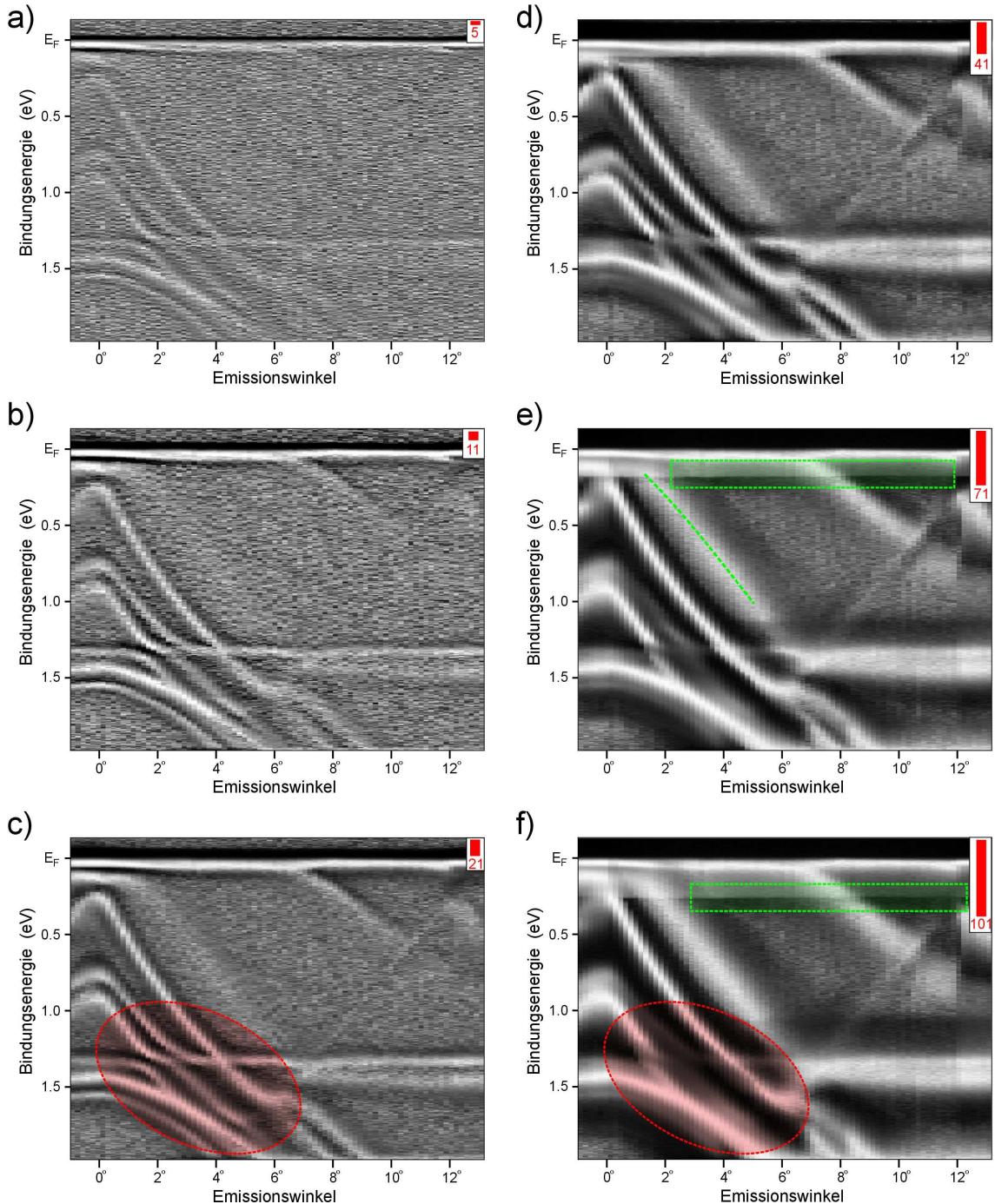


Abbildung 4.6: Anwendung des Algorithmus auf Messdaten von einer einkristallinen YbRh_2Si_2 -Probe in Abhängigkeit von der Größe des Suchbereiches $\Delta x = 2 \cdot n + 1$. Der Suchbereich entspricht der Länge des roter Balkens in den einzelnen Abbildungen. Wichtige Bereiche für die Diskussion möglicher Artefakte des Algorithmus sind farblich hervorgehoben(siehe Text).

übertragen und als Sprung in der Funktion $G(x_i)$ sichtbar. Es handelt sich dabei also um einen Artefakt des Algorithmus und nicht um eine physikalische Bandposition. Die Stufe findet sich auch in den Abbildungen 4.6 a) bis d) wieder, nur liegt sie dort auf Grund des kleineren Suchbereichs dichter an der Fermienergie und überlagert sich mit dem Minimum des ansteigenden Peaks, weshalb sie erst bei genauerer Betrachtung auffällt.

Nach dieser Demonstration der Effizienz des Algorithmus sind noch einige Be trachtungen zur Verringerung des Rauschens sinnvoll. Wie in Abbildung 4.5 c) ge zeigt, ließe sich das Rauschen durch ein nachträgliches Glätten der Funktion $G(x_i)$ verringern. Leider führt aber jegliche Art von Glättung auch zu einer geringfügigen Verschmierung von realen Peaks und nicht nur der hochfrequenten Anteile des Rauschens. Es wäre deshalb sinnvoll, die Verstärkung des Rauschens gleich bei der Berechnung der Funktion $G(x_i)$ zu unterdrücken, damit man es nicht nachträglich durch Glätten entfernen muss. Normalerweise führt eine längere Messzeit bei statistischen Messungen auch immer zu einer besseren Statistik im Messsignal. Für diesen speziellen Fall der Auswertung durch die Funktion $G(x_i)$ ist dies aber ausnahmsweise nicht der Fall, denn eine bessere Statistik in den Ausgangsdaten $f(x_i)$ führt nicht direkt zu einer sichtbaren Verbesserung der Statistik in $G(x_i)$. In den Bereichen der Spektren, in denen es keine Peaks gibt und wo die Spektren flach verlaufen wird auch das kleinste Rauschen durch die Funktionen $f_{Min}(x_i)$ und $f_{Max}(x_i)$ zu 100-prozentigem Rauschen in der Funktion $G(x_i)$ hochskaliert. Die Lösung des Problems zeigt die Abbildung 4.7. Dass die Ausgangsdaten $f(x_i)$ schon eine gute Statistik haben, zeigt das Graustufenbild 4.7 a), in dem man kaum Anzeichen von Rauschen sieht. Die zugehörige Funktion $G(x_i)$ [Abbildung 4.7b)] weist dagegen deutliche Spuren von statistischem Rauschen auf. Die Idee zur Verringerung des Rauschens besteht nun darin, die Funktion $f(x_i)$ nicht ein einziges Mal lang mit guter Statistik zu messen, sondern m-mal kurz mit schlechterer Statistik. Ist man nur an der Funktion $f(x_i)$ interessiert, so kann man nachträglich die m-Einzelmessungen zu einer Gesamtintensität aufaddieren. Das Ergebnis und die Gesamtmesszeit wären für $f(x_i)$ identischen. Für $G(x_i)$ lässt sich dagegen mit den m-Einzelmessungen ein deutlich besseres Ergebnis erzielen, wenn man für jede einzelne Messung m die Funktion $G_m(x_i)$ berechnet und diese erst dann nachträglich aufsummiert:

$$G(x_i) = \sum_m G_m(x_i) \quad (4.6)$$

Jede einzelne Funktion $G_m(x_i)$ hat dann zwar immer noch die selbe schlechte Statistik, die Summe zeigt dann aber eine bessere Statistik, da jede einzelne Messung $f(x_i)$ ein unterschiedliches Rauschsignal besitzt. Dieses wird zwar durch $G_m(x_i)$ auf 100% verstärkt, aber durch das anschließende Aufsummieren mehrerer Funktionen $G_m(x_i)$ zu $G(x_i)$ wieder weggemittelt. Würde man auf diese Art und Weise un

endlich viele Funktionen $G_m(x_i)$ aufsummieren, so bekäme man in einem größeren Gebiet, wo die Funktion $f(x_i)$ bis auf das Rauschen als konstant angesehen werden kann, für $G(x_i)$ einen gemittelten konstanten Funktionswert von 50% ohne Rauschen. Das Bild 4.7 c) zeigt das Ergebnis dieser Mittelung aus $m=8$ Einzelmessungen von $f(x_i)$ mit schlechter Statistik. Deutlich ist erkennbar, dass sich im Vergleich zu Abbildung 4.7 b) der Rauschanteil im Bild verringert hat. Nebenbei bemerkt wurde das Bild 4.7 a) aus diesen 8 Einzelmessungen durch Aufsummieren berechnet. Für eine sinnvolle Auswertung der Daten mit diesem Algorithmus ist es deshalb nicht nur wichtig, was gemessen wird, sondern wie gemessen wird. Will man die

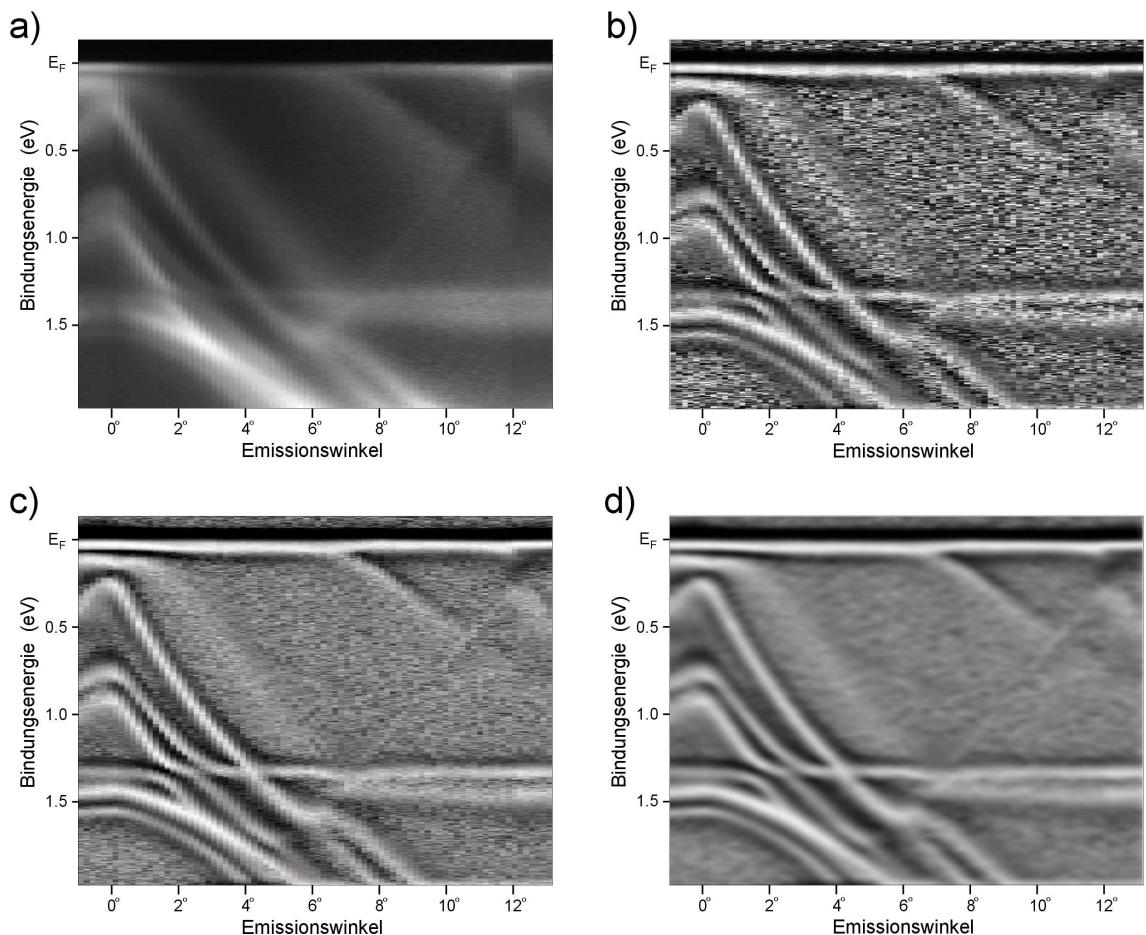


Abbildung 4.7: Möglichkeiten zur Glättung des Ergebnisses durch mehrmalige Einzelmessungen und separates Anwendung des Algorithmus auf jede einzelne Messung. a) Rohdaten, b) Kontrastverstärkung durch den Skalierungsalgorithmus (starkes Rauschen auch bei guter Statistik der Ausgangsdaten sichtbar), c) Summation über kontrastverstärkte Einzelmessungen mit deutlich reduziertem Rauschen, d) nachträglich geglättete Daten aus Abbildung c).

Daten später in dieser Weise auswerten, muss man schon bei der Messung die Auswirkungen des Rauschens berücksichtigen, in dem man viele Einzelmessungen mit schlechterer Statistik durchführt anstatt einer Messung mit guter Statistik, auch wenn das mit einem geringen Mehraufwand und einer größeren Anzahl von entstehenden Datensätzen $f_m(x_i)$ verbunden ist. Die Messzeit steigt durch das häufigere Abspeichern von Messdaten nur geringfügig an. Ist die Statistik von $G(x_i)$ auf diese Art immer noch zu schlecht, so kann man dann immer noch auf die Möglichkeit des nachträglichen Glättens zurückgreifen und würde dann beispielsweise das Bild von Abbildung 4.7 d) erhalten, in dem alle Stellen gleich stark geglättet wurden. Allerdings wäre es noch besser, wenn nur die Stellen mit schlechterer Statistik in $G(x_i)$ stärker geglättet würden als die mit guter Statistik.

Die meisten Glättungsalgorithmen besitzen einen Parameter, mit dem sich einstellen lässt, wie stark ein Spektrum geglättet werden soll. Ist ein solcher Parameter nicht vorhanden, so führt ein mehrmaliges Anwenden des Glättungsalgorithmus auch zu unterschiedlich starker Glättung. Allerdings haben die einfachen Glättungsalgorithmen den gemeinsamen Nachteil, dass der gleiche Parameter immer auf das ganze Spektrum angewendet wird. Um nur die Stellen mit schlechterer Statistik stärker zu glätten, müsste der Parameter innerhalb eines Spektrums variiert werden können. Um entscheiden zu können, wie stark ein Wert der Funktion $G(x_i)$ geglättet werden sollte, braucht man eine weitere Funktion $R(x_i)$, die angibt, wie stark das Rauschen an jeder einzelnen Stelle $G(x_i)$ ist, um dementsprechend unterschiedlich stark lokal zu glätten. Aus den vorangegangenen Betrachtungen zur Funktion $G(x_i)$ lässt sich eine mögliche Funktion $R(x_i)$ leicht konstruieren. Dazu ist noch einmal eine Betrachtung der Abbildung 4.4 d) sinnvoll [siehe auch Abbildung 4.8 a)]. In dieser Abbildung ist der Bereich, den die beiden Funktionen $f_{Min}(x_i)$ und $f_{Max}(x_i)$ miteinander einschließen, als schraffierter Bereich gekennzeichnet. An den Stellen der Funktion, an denen $f(x_i)$ keine Peaks aufweist und konstant verläuft, nähern sich die beiden Funktionen dicht aneinander an und verstärken das Rauschen von $f(x_i)$ an dieser Stelle besonders stark. Es erscheint deshalb sinnvoll, an dieser Stelle auch die daraus berechnete Funktion $G(x_i)$ stärker zu glätten als an anderen Stellen.

Die Abbildung 4.8 b) zeigt den Verlauf der Differenzfunktion $\Delta f(x_i)$:

$$\Delta f(x_i) = \text{Normierung} \cdot [f_{Max}(x_i) - f_{Min}(x_i)] \quad (4.7)$$

Wenn man die Normierung so wählt, dass der Maximalwert der Funktion bei 1.0 liegt, lässt sich daraus die gesuchte Funktion $R(x_i)$ ableiten:

$$R(x_i) = 1 - \text{Normierung} \cdot [f_{Max}(x_i) - f_{Min}(x_i)] \quad (4.8)$$

Die Abbildung 4.8 b) zeigt nun die Funktion $R(x_i)$, die angibt, wie stark die Funktion $G(x_i)$ an jeder einzelnen Stelle geglättet werden sollte. In der Abbil-

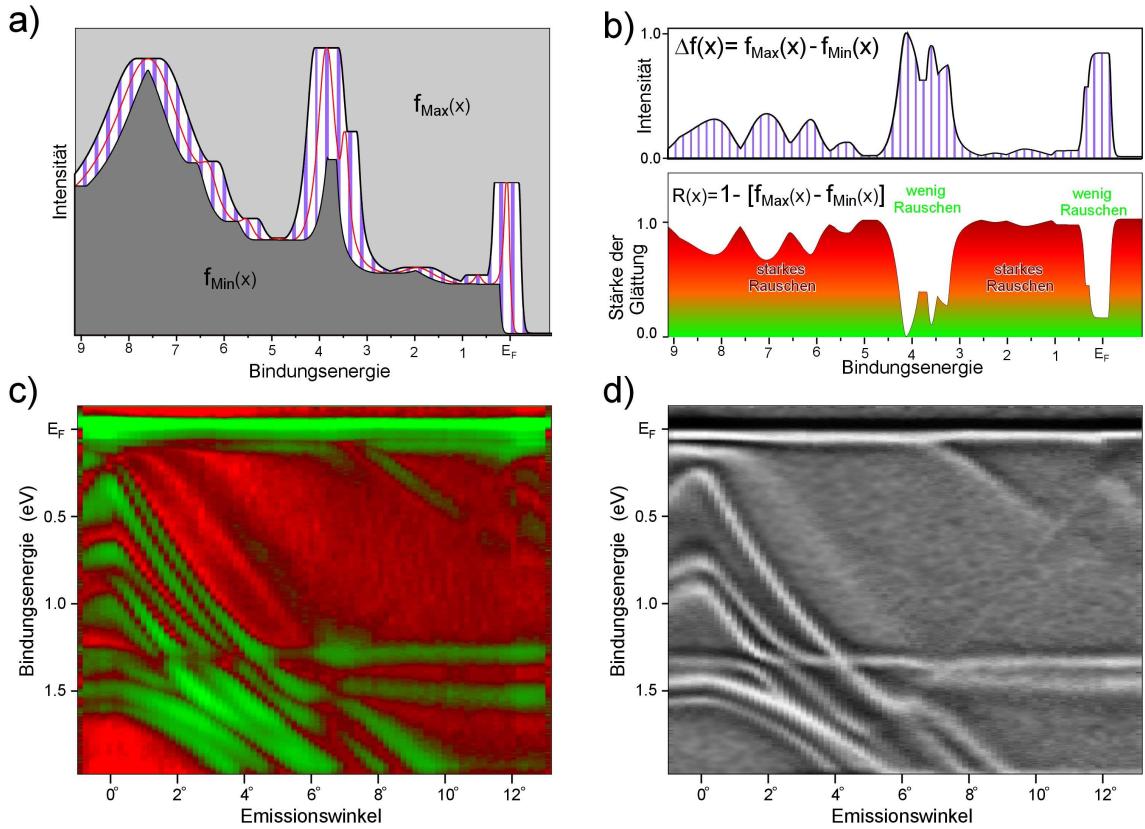


Abbildung 4.8: Optimale Glättung in Abhängigkeit von der Statistik. a) Verlauf der Funktionen f_{\min} und f_{\max} für ein Spektrum $f(x)$, b) Differenzfunktion $\Delta f(x_i)$ und daraus berechnete Rauschanteilsfunktion $R(x)$, c) Rauschanteilsfunktion in Falschfarbendarstellung [rote und grüne Bereiche entsprechen einem hohen bzw. geringen Rauschanteil am Signal der Funktion $G(X)$], d) Entsprechend der Funktion $R(x)$ geglättete Funktion $G(x)$.

dung 4.8 c) wurde diese Funktion $R(x_i)$ benutzt, um den Graustufenplot der Abbildung 4.7 c) so einzufärben, dass stark zu glättende Bereiche rot erscheinen. In den grünen Bereichen ist nur eine schwache Glättung nötig. Verwendet man diesen Wert der Funktion $R(x_i)$ zum lokalen Glätten der Daten $G(x_i)$ aus Abbildung 4.7 c), so erhält man die Abbildung 4.8 d). Für die lokale Glättung der Daten kam dabei folgende, einfache Prozedur zum Einsatz: Jeder Funktionswert wird durch den Mittelwert der benachbarten Funktionswerte ersetzt:

$$G^1(x_i) = \frac{G^0(x_{i-1}) + G^0(x_i) + G^0(x_{i+1})}{3} \quad (4.9)$$

Dadurch erhält man aus der Ausgangsfunktion $G^0(x_i)$ die geglättete Funktion

$G^1(x_i)$. Reicht die Glättung der Daten noch nicht aus, so kann die Prozedur mehrfach wiederholt werden, so dass man iterativ eine immer stärker geglättete Funktion $G^{n+1}(x_i)$ aus der vorhergehenden Glättung $G^n(x_i)$ berechnen kann:

$$G^{n+1}(x_i) = \frac{G^n(x_{i-1}) + G^n(x_i) + G^n(x_{i+1})}{3} \quad (4.10)$$

Die zuvor diskutierte Funktion $R(x_i)$, die das lokale Maß der Glättung angibt, lässt sich nun wie folgt in die Glättungsprozedur integrieren:

$$G^{n+1}(x_i) = R(x_i) \cdot \frac{G^n(x_{i-1}) + G^n(x_i) + G^n(x_{i+1})}{3} + [1 - R(x_i)] \cdot G^n(x_i) \quad (4.11)$$

Ist der Wert von $R(x_i)$ gleich 1, so wird damit maximal geglättet, bei einem Wert von 0 ergibt diese Definition den ungeglätteten Ausgangswert $G^n(x_i)$. Für Werte zwischen 0 und 1 erfolgt eine mehr oder weniger starke Glättung. Die Maximale Anzahl von Iterationen bestimmt dabei weiterhin, wie stark maximal geglättet werden soll und ist damit ein freier Parameter, der dem jeweiligen Maß der notwendigen Gesamtglättung angepasst werden kann. Die hier vorgeschlagene Glättung nach Formel 4.11 ist nur eine von vielen möglichen Methoden, reicht aber für den genannten Zweck vollkommen aus.

Alle bis jetzt gemachten Betrachtungen dienten einzig und allein der besseren Sichtbarmachung der Peakpositionen und damit der Bestimmung der Bandstruktur. Alle Informationen über die absoluten Intensitäten der einzelnen Bänder sind durch den beschriebenen Algorithmus zugunsten der besseren Sichtbarkeit der Bänder verloren gegangen. In gewissen Grenzen kann diese Information einer Darstellung der Funktion $G(x_i)$ nachträglich wieder hinzugefügt werden. Die Abbildungen 4.9 a) und b) zeigen die ursprünglichen Intensitäten der Ausgangsdaten (normiert auf gleiches Integral für alle Slices) in einer Graustufen bzw. Falschfarbendarstellung. Die Abbildung 4.9 c) zeigt die Graustufendarstellung von $G(x_i)$. Beide Bilder lassen sich zu einem Bild zusammensetzen, wenn man die Falschfarben aus Abbildung 4.9 b) benutzt, um dem Graustufenbild 4.9 c), das nur Helligkeitswerte besitzt, die ursprüngliche Intensität in Form des Farbtons aus der Falschfarbendarstellung hinzufügt. Als Ergebnis erhält man die Abbildung 4.9 e), die jetzt Informationen über Bandpositionen und Intensitäten enthält. Der Farbkeil der Abbildung 4.9 d) gibt die zugehörige Farbkodierung der Intensitäten an. Die unterschiedlichen Farben entlang der y-Achse kodieren dabei die ursprüngliche absolute Intensität der Funktion $f(x_i)$, während die Helligkeit der jeweiligen Farbe entlang der x-Achse von Dunkel nach Hell angibt, wie stark die Intensität der Funktion $G(x_i)$ ist, die die Bandpositionen widerspiegelt.

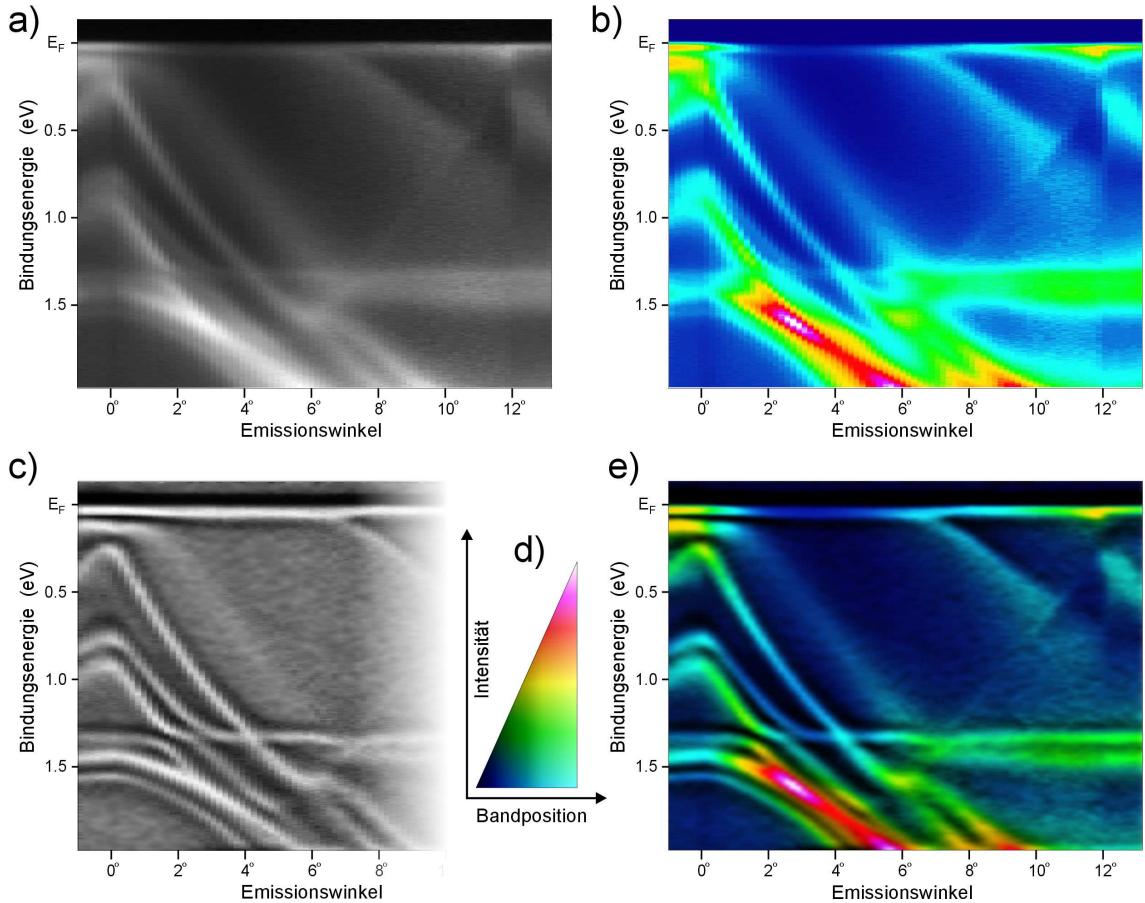


Abbildung 4.9: Einbringung der verloren gegangenen Intensitätsinformationen durch Farbkodierung. a) Ausgangsdaten, b) Falschfarbendarstellung der Intensitäten der Ausgangsdaten, c) Kontrastverstärkte Funktion $G(x)$ mit Intensitäten als Helligkeitswerte, d) Farbkodierung für Bandpositionen und Intensitäten, e) Helligkeitsbild der Funktion $G(x)$ erweitert um Farbton entsprechend der ursprünglichen Intensitäten.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass dieser Algorithmus sehr gut geeignet ist, um Information über den Verlauf von Bändern aus winkelaufgelösten Photoemissionsdaten zu erhalten. Der geringe Rechenaufwand erlaubt auch ein schnelles und effektives Auswerten von großen Datenmengen. Besonders bei der Durchführung solcher Experimente macht sich das positiv bemerkbar, da eine Schnellauswertung der Daten schon während der Messungen am Synchrotron erfolgen kann. Dies macht den Algorithmus zu einem überaus nützlichen Hilfsmittel bei winkelaufgelösten Photoemissionssmessungen.

Neben diesem speziell für diese Arbeit entwickelten Skalierungsalgorithmus existiert noch eine Vielzahl weiterer Verfahren, um die Peakpositionen besser sichtbar

zu machen. Einige davon sollen in den folgenden Unterkapiteln noch kurz auf ihre Wirksamkeit bei den gemessenen Photoemissionsdaten untersucht werden und mit der Effizienz des Skalierungsalgorithmus verglichen werden.

4.4 Peakverstärkung durch Entfaltung

Ein Grund dafür, dass nicht alle Peaks in den Spektren einzeln sichtbar sind, liegt in der Überlagerung der Peaks. Besonders breite Peaks sind bei Überlagerung mit anderen breiten Peaks nicht mehr gut unterscheidbar. Eine Methode, die Peaks besser einzeln sichtbar zu machen, könnte deshalb in der Umwandlung in schmale Peaks, die dann einzeln und getrennt sichtbar sind, liegen. Für die große Breite der Peaks in den Spektren sind mehrere Effekte beim Messprozess in der Photoemission verantwortlich. Der wichtigste Grund liegt in der natürlichen Linienbreite eines Photoemissionspeaks. Im Rahmen der Energie-Zeit-Unschärfe ist die Lebensdauer eines Zustandes Δt mit der Energieunschärfe ΔE gemäß der Beziehung $\Delta t \cdot \Delta t \gtrsim \hbar$ verknüpft, wobei \hbar das Plancksche Wirkungsquantum darstellt, dividiert durch 2π . Angewendet auf die Photoemission besteht die Ursache anschaulich darin, dass neben dem Photoelektron immer auch ein Lochzustand im Festkörper erzeugt wird. Das Photoelektron muss sich von diesem Loch entfernen und benötigt dafür eine Ablöseenergie. Die Lebensdauer des Photolochs ist aber meist so kurz, dass es schon nach kurzer Zeit durch ein anderes Elektron aufgefüllt wird oder aber durch eine Ladungsverschiebung von anderen Elektronen abgeschirmt wird und deshalb nicht mehr voll mit seinem Coulomb-Potential zur Wirkung kommt. Da die Zeit bis zum Abschirmen keine feste Zeit ist, kann auch das emittierte Photoelektron mit leicht unterschiedlichen Endenergien aus dem Festkörper emittiert werden. Aus einer definierten (scharfen) Bindungsenergie und einer scharfen Anregungsenergie des Photons wird so eine unscharfe Energieverteilung des Photoelektronenpeaks. Da das Abschirmverhalten für unterschiedliche Zustände verschieden ist, gibt es auch unterschiedlich breite Peaks in einem Photoemissionsspektrum.

Zu dieser natürlichen Linienverbreiterung kommen die Unschärfen der verwendeten Photonenergie und des Energieanalysators hinzu. Während die endliche Schärfe der Photonenergie zur Überlagerung mehrerer, energetisch gegeneinander verschobener Spektren führt, kann der Energieanalysator nur zwei Elektronen mit einem energetischen Mindestabstand auflösen. Elektronen, die energetisch dichter liegen, verschmieren in der Messung zu einer Energie. Durch Verringerung der Spaltbreite am Monochromator und der Passenergie im Analysator lässt sich diese Verschmierung verringern. Dies ist aber immer mit einer Verringerung der Zählraten und damit auch mit einer Verschlechterung der Statistik oder größeren Messzeiten verbunden. Durch die endliche Lebensdauer der Proben, die durch Kontamination

mit Restgasmolekülen entsteht, gibt es deshalb in der Praxis eine untere Grenze für die Energieauflösung.

Ein weiterer Grund für eine Linienverbreiterung ergibt sich noch durch die thermische Verbreiterung in der Größenordnung von $k_B T$. Durch Verringerung der Probentemperatur T lässt sich diese Verbreiterung verkleinern. Momentan ist es aber mit ausgewählten Messanalagen möglich, Probentemperaturen bis herab zu 1 K zu erreichen [31].

Von den hier aufgeführten Gründen stellt in der Praxis die natürliche Linienbreite und der damit verbundenen Kurvenform eines Peaks das größte, nicht zu umgehende Problem bei der Separierung der einzelnen Peaks dar. Mathematisch kann eine solche Verbreiterung eines ursprünglichen Peaks der Form $f(x)$ durch eine Faltung mit einer zweiten Funktion $g(x)$, die der Verbreiterung entspricht, erzeugt werden. Für zwei Funktionen f und g wird die Faltung von f mit g als $(f * g)$ notiert. Sie ist als das Integral über dem Produkt von f mit der gespiegelten und verschobenen Version von g definiert:

$$(f * g)(t) = \int f(\tau)g(t - \tau) d\tau \quad (4.12)$$

Die Funktion g führt damit zu einer Verschmierung der ursprünglichen Funktion f , was der Verbreiterung der Linien entspricht.

Die mathematische Umkehrung dieser Faltungsoperation wird als Entfaltung bezeichnet. Bei Kenntnis der gefalteten Funktion $(f * g)(t)$ und der Faltungsfunktion $g(t)$ kann so die ursprüngliche Funktion $f(\tau)$ berechnet werden. Die Entfaltung erzeugt demzufolge aus verbreiterten Peaks die schmaleren Peaks der Funktion f . Könnte man auf diese Weise aus den gemessenen Photoemissionsspekten $(f * g)$ die Linienverbreiterung entfernen, hätte man scharfe Peaks, die man leichter trennen könnte. Leider gibt es in der Praxis mindestens zwei Argumente, die gegen eine solche nachträgliche Entfaltung der Messdaten sprechen: Zum ersten besitzt das gemessene Spektrum $(f * g)$ ein gewisses Maß an statistischem Rauschen, das vor der Entfaltung vollständig aus den Spektren entfernt werden müsste. Andernfalls würde jede mathematische Entfaltungsprozedur dieses Rauschen mit entfalten, was in der Funktion f zu einem riesigen Rauschen führen würde, da jedes Rauschen als Peakform noch um ein vielfaches schärfer und damit stärker beim Entfalten ausgeprägt wird. Bei der numerischen Umsetzung einer solchen Entfaltungsprozedur muss deshalb ein gewisses Maß an Glättung bei der Behandlung der Berechnung der Funktion f hinzugefügt werden, um verwertbare Resultate zu erhalten.

Das zweite Argument, das gegen eine Entfaltung spricht, stellt ein gleich großes Problem dar. Jeder einzelne Peak besitzt eine unterschiedliche Peakbreite und Kurvenform und müsste deshalb mit einer anderen Funktion g entfaltet werden. Die Gleichung 4.12 ist deshalb nur eine sehr vereinfachte Näherung für die Interpretati-

on eines gemessenen Photoemissionsspektrums. Mathematisch kann eine Entfaltung aber nur mit einer festen Funktion g erfolgen. Die Funktion g sollte deshalb für eine numerische Entfaltung so gewählt werden, dass sie der mittleren Kurvenform der Peaks im Spektrum entspricht. In jedem Fall wird die auf diese Weise durch Entfaltung entstehende Funktion f nicht exakt dem gesuchten Kurvenverlauf entsprechen. Andererseits ist dies auch nicht unbedingt notwendig, da es für die Bestimmung des Bandverlaufs eigentlich reichen würde, wenn man die einzelnen Peaks mit ihren jeweiligen Positionen deutlicher in der graphischen Darstellung erkennen könnte. In der Abbildung 4.10 wurden deshalb die schon mehrmals zu Testzwecken in diesem Kapitel gezeigten YbRh_2Si_2 Daten mit einer Gaußfunktion:

$$g(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\frac{-x^2}{\sigma^2}} \quad (4.13)$$

entfaltet. Dabei wurde die Breite σ der Gaußfunktion in den einzelnen Bildern variiert. Die Abbildung 4.10 a) zeigt die Daten vor der Entfaltung in einer Falschfarbendarstellung. In den Bildern b) bis f) wurde die Breite der Gaußfunktion schrittweise vergrößert. In der rechten, oberen Ecke jedes dieser Bilder ist das zugehörige Abbild der verwendeten Gaußkurve mit ihrer Breite als grüne Kurve eingezeichnet. In den Abbildungen 4.10 b) und c) werden einige Bänder mit steigender Breite der Gaußfunktion schärfer und damit deutlicher abgebildet. Wird die Breite weiter vergrößert [Abbildung 4.10 d) bis f)], so erscheint um jedes Band ein schwarzer Bereich und es entstehen zusätzliche Strukturen, die keinen wirklichen Bändern entsprechen. Die schwarzen Bereiche in diesen Falschfarbendarstellungen markieren die Stellen, an denen die entfaltete Funktion f eine sehr geringe Intensität besitzt, bzw. sogar eine negative Intensität aufweist. Mathematisch ist diese negative Intensität sinnvoll, da bei einer sehr breiten Faltungsfunktion g nur mit negativen Werten in der Funktion f eine gefaltete Funktion ($f * g$) entstehen kann, die schmalere Strukturen aufweisen kann, als es eigentlich durch die Breite der Faltungsfunktion vorgegeben ist. Physikalisch sind diese negativen Intensitäten allerdings nicht interpretierbar, da sie ja nur mathematisch durch die Entfaltung mit einer falschen Funktion g entstanden sind. In diesem Fall ist die mittlere Peakbreite in den Spektren kleiner als die Breite der zur Entfaltung verwendeten Funktion g .

Ein "leichtes" Entfalten der Spektren, bei der dieses Limit noch nicht überschritten wurde, wie es in den Bildern 4.10 b) und c) zu sehen ist, kann aber in einigen Fällen zu deutlichen Bildverbesserungen führen, so dass die Methode der Entfaltung durchaus ihre Berechtigung besitzt. Ein Beispiel dafür zeigt die Abbildung 4.11. Hierbei handelt es sich ebenfalls um winkelauflöste Photoemissionsdaten, die an einer YbRh_2Si_2 Probe gemessen wurden. Im Unterschied zu den schon gezeigten Daten wurde hier mit einer hohen Energieauflösung ein schmaler Bereich um die Fermienergie herum vermessen. Die Abbildung 4.11 a) zeigt die Daten in einer Grau-

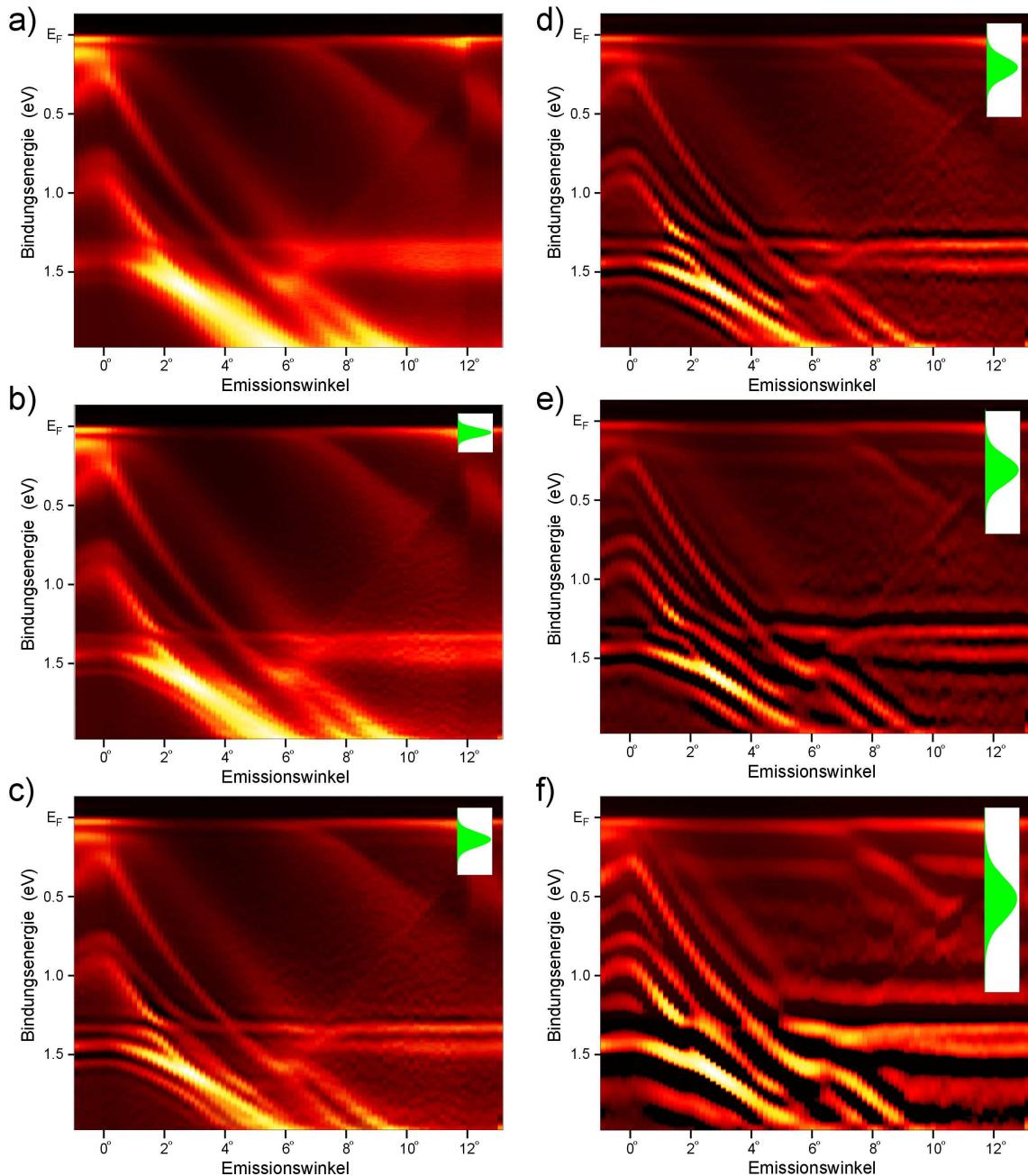


Abbildung 4.10: Entfaltung der YbRh_2Si_2 -Messdaten mit unterschiedlich breiten Gaußfunktionen. Die Abbildung a) zeigt zum Vergleich die Ausgangsdaten ohne Entfaltung. Die Breite der jeweiligen Entfaltungsfunktion $g(x)$ ist in den Bildern b) bis f) zum optischen Vergleich als Gaußfunktion in grün eingezeichnet.

stufendarstellung nach einer Normierung auf ein konstantes Integral der einzelnen Slices. Neben der deutlich sichtbaren Fermikante (Hell-Dunkel-Übergang im Bereich der Fermienergie E_F) ist eigentlich nur ein parabolisch verlaufendes Band in einem Energiebereich von 0.075 eV bis 0.25 eV (im Winkelbereich von -2° bis +2°) deutlich erkennbar. Ob und wie die Bänder im Bereich von E_F bis zu einer Bindungsenergie von 0.05 eV dispergieren, kann dieser Grausurfendarstellung auf Grund des geringen Kontrastunterschiedes in diesem Bereich nicht genau entnommen werden. Der Hauptanteil im Bildkontrast wird hier von der Fermikante selbst erzeugt, um den Intensitätssprung der Fermifunktion darzustellen. Für die schwachen Intensitätsvariationen im restlichen Bild sind dann nicht mehr genügend Abstufungen in den Grauwerten vorhanden, um ein kontrastreiches Bild zu erhalten. Eine Anwendung des zuvor beschriebenen Skalierungsalgorithmus kommt für diese Daten nicht in Frage, da dieser Algorithmus durch den starken Abfall der Intensität an der Fermikante seine Wirksamkeit verliert und nur die Fermikante selbst besser sichtbar machen würde, nicht aber die Bänder, die sich dicht an der Fermienergie bewegen. Die Abbildung 4.11 b) zeigt, wie in diesem Fall die leichte Entfaltung der Spektren zu einer besseren Sichtbarkeit von 2 Bändern im Bereich der Fermienergie (0.0 eV bis 0.05 eV Bindungsenergie, Winkelbereich 0° bis 8°) führt. Die Bänder sind auch schon in den Ausgangsdaten geringfügig zu erkennen, aber in der Abbildung 4.11 b) bleiben sie auch noch nach einem Ausdruck auf einem Printmedium sichtbar, was der Zweck dieser Operation war.

Ein gleich gutes Ergebnis, wie es der Skalierungsalgorithmus für die meisten anderen Fälle ermöglicht, kann die Entfaltungsmethode im Allgemeinen allerdings nicht liefern. Des Weiteren besteht bei einer zu starken Entfaltung nach der beschriebenen Methode immer auch ein höheres Risiko, Artefakte in die Daten einzufügen, so

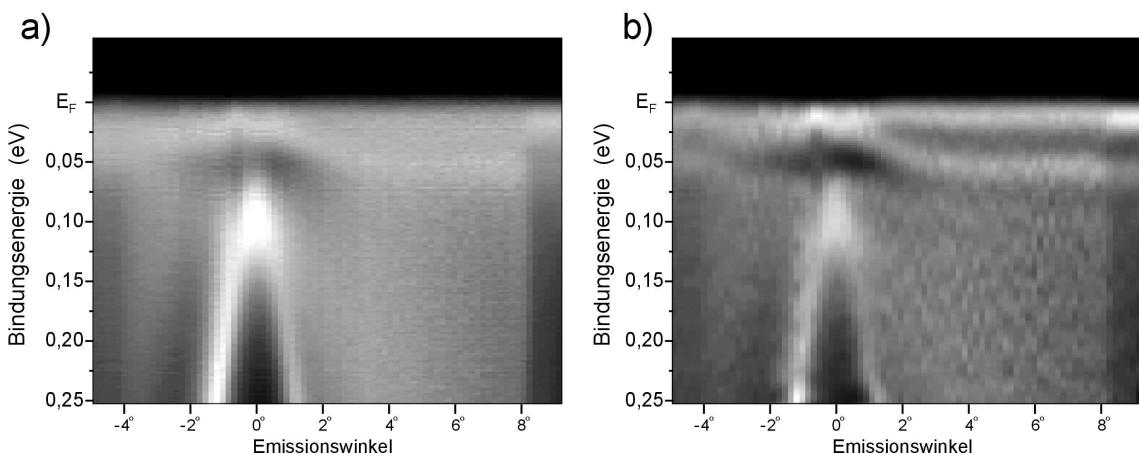


Abbildung 4.11: Entfaltung von YbRh_2Si_2 -Messdaten in einem schmalen Bereich um die Fermienergie herum. a) Ausgangsdaten, b) Entfaltete Daten.

dass diese Methode nur mit Vorsicht angewendet werden darf. Ein weiteres Beispiel für eine gelungene Anwendung der Entfaltungsmethode ist auch in Abbildung 4.12 zu sehen. Diese zeigt gemessene Daten einer EuNi_2P_2 Probe.

Im Energiebereich von 0 bis 0.8 eV befindet sich hier das Eu $4f^7 \rightarrow 4f^6$ Endzustandsmultiplett, dessen Peakstruktur der Graustufendarstellung mit grüner Farbe überlagert wurde [siehe Abbildung 4.12 a)]. In dem rot markierten Bereich wird diese Struktur, die ansonsten keinerlei Dispersion aufweist, von den Valenzbändern beeinflusst. Wie diese Beeinflussung genau aussieht, kann man dieser Darstellung allerdings noch nicht entnehmen, da die natürliche Linienbreite der Peaks zu groß ist, um eine mögliche Dispersion erkennen zu können. Eine Entfaltung der Daten in Abbildung 4.12 b) zeigt eine deutliche Dispersion des Eu $4f$ -Multipletts in diesem

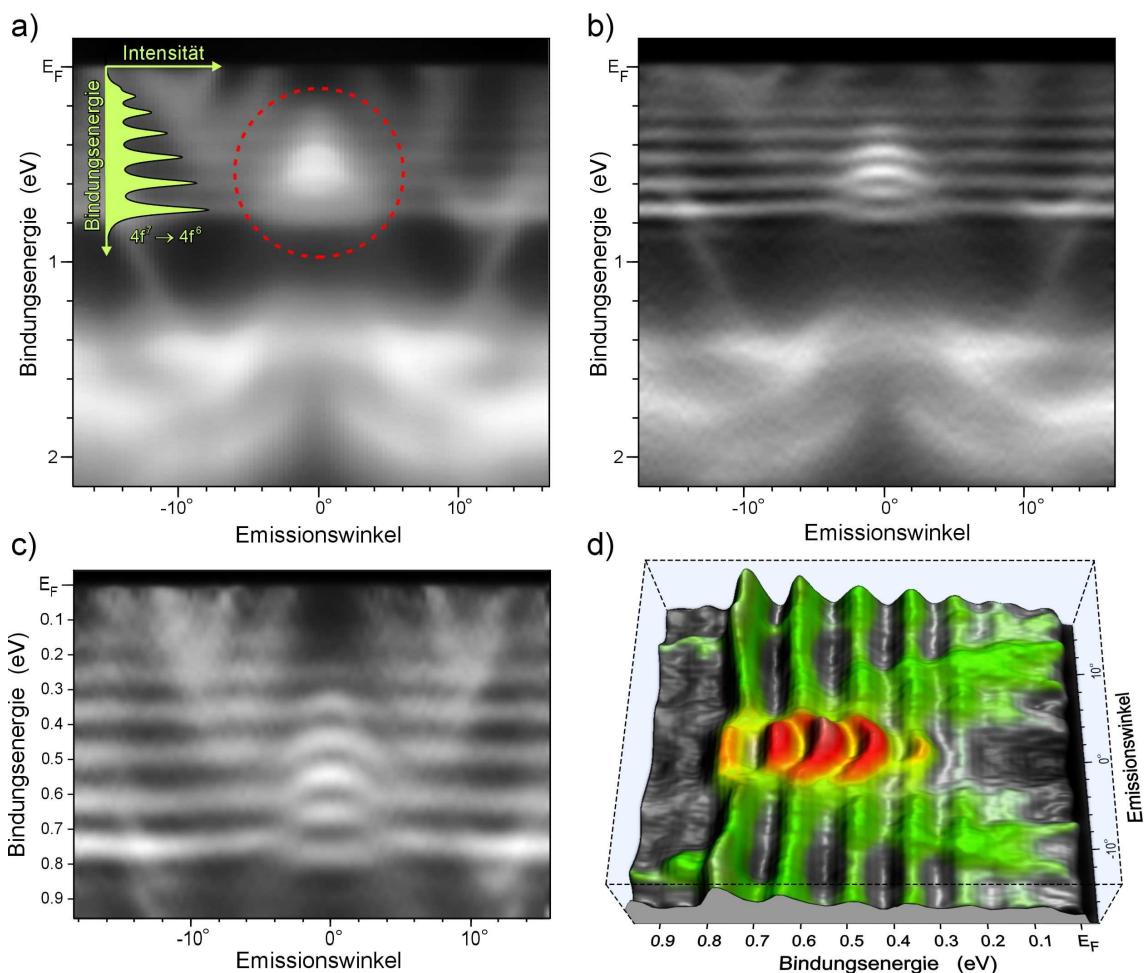


Abbildung 4.12: Entfaltung von EuNi_2P_2 -Messdaten. a) Ausgangsdaten, b) entfaltete Daten, c) und d): entfaltete Daten aus hochauflösten Messungen in einer Graustufendarstellung bzw. in einer 3D-Darstellung.

Bereich, woraus sich die Notwendigkeit einer genaueren Analyse dieser Daten ergibt. Die Abbildungen 4.12 c) und d) zeigen deshalb die entfalteten Daten einer weiteren EuNi_2P_2 Probe in diesem interessanten Energiebereich als Graustufendarstellung und in einer anschaulichen 3D-Darstellung.

An dieser Stelle sei noch angemerkt, dass der Skalierungsalgorithmus mittels lokaler Intensitätsanpassung aus dem vorherigen Kapitel, angewandt auf diese Messdaten, diese Dispersion auch zeigt. Der Vergleich der beiden Algorithmen liefert aber bei der Entfaltung das Bild mit der deutlich besser sichtbaren Dispersion. Dadurch wird schnell klar, dass es kein Patentrezept für eine optimale Datenauswertung gibt und man von Fall zu Fall entscheiden muss, welcher Weg jeweils der beste ist. Man sollte deshalb immer mehrere Algorithmen testen, schon um sicher zu gehen, dass ein bestimmtes Ergebnis der Datenauswertung nicht ein Artefakt der verwendeten Auswertungsmethode ist. Erst wenn mehrere, unterschiedliche Methoden zum gleichen Ergebnis führen, kann man von einem gesicherten Ergebnis sprechen.

4.5 Peakverstärkung durch Differenzbildung zum Mittelwert

Die Abbildungen 4.13 a) und b) zeigen die Photoemissionsdaten einer YbIr_2Si_2 Probe, die bei einer Photonenenergie von 110 eV gemessen wurden, in einer 3D- bzw. in einer Falschfarbendarstellung. Die Photonenenergie wurde dabei so gewählt, dass die 4f-Elektronen der Yb-Atome hauptsächlich zur Intensität im Spektrum beitragen. Der Wirkungsquerschnitt für die Anregung der eigentlichen Valenzbandzustände ist bei dieser Photonenenergie gering. Die Bestimmung der Banddispersion gestaltet sich deshalb schwieriger, da die gering dispergierenden Yb-4f-Elektronen die Spektren dominieren. In diesem speziellen Fall kann die Banddispersion verstärkt werden, indem aus allen Spektren ein gemitteltes Spektrum [Abbildung 4.13 c)] berechnet wird und dieses dann von allen Spektren einzeln abgezogen wird. Die Abbildung 4.13 d) zeigt das Resultat dieser Operation. Alle Strukturen, die eine vom Emissionswinkel unabhängige (konstante) Intensität aufweisen, wurden so aus dem Bild entfernt. Die übrig gebliebenen Intensitätsanteile weisen nun eine deutlich sichtbare Dispersion in Abhängigkeit vom Emissionswinkel auf. Ob es sich bei diesen Intensitätsvariationen um echte Banddispersionen oder nur um Intensitätsvariationen handelt, kann nach dieser Subtraktion des konstanten Mittelwertes (Untergrundes) allerdings nicht mehr eindeutig entschieden werden. Allerdings sollten Banddispersionen, falls sie tatsächlich in den Spektren enthalten sind, auf jeden Fall durch diese Operation sichtbar gemacht werden. Somit kann die Abbildung 4.13 d) auf jeden Fall als Anhaltspunkt für eine mögliche Banddispersion benutzt werden. Ein Vergleich dieser Daten mit einer Bandstrukturrechnung könnte hier einen weiteren Aufschluss

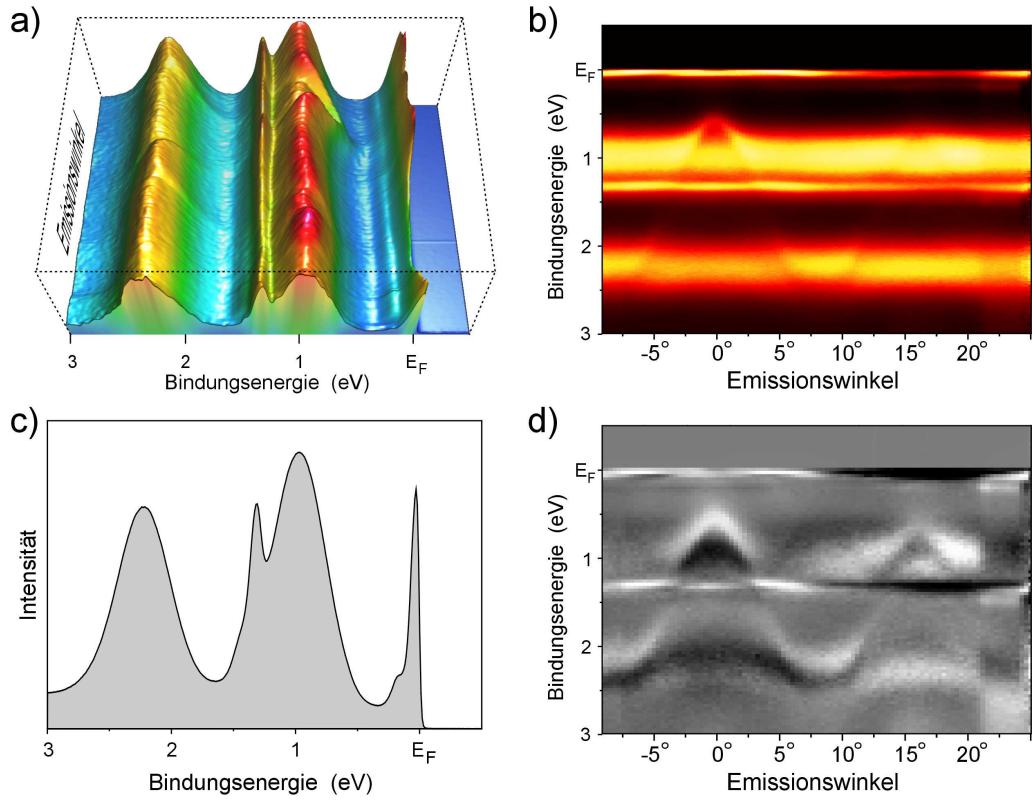


Abbildung 4.13: Verstärkung des Bandverlaufs durch Abzug eines gemittelten Spektrums am Beispiel einer Photoemissionsmessung an der Substanz YbIr_2Si_2 . a) Ausgangsdaten in einer 3D-Darstellung, b) Ausgangsdaten in einer Falschfarbendarstellung, c) Über alle Emissionswinkel gemitteltes Spektrum, d) Graustufendarstellung der Spektren nach Abzug des gemittelten Spektrums, positive Werte nach der Differenzbildung sind als helle, negative Werte als dunkle Stellen zu sehen, grau entspricht keiner Abweichung zum Mittelwert.

über die genaue Dispersion der Bänder geben.

4.6 Peakverstärkung durch 2. Ableitung

Eine weitere Methode zur besseren Visualisierung der Banddispersion besteht in der Berechnung der negativen 2. Ableitung $A(x)$ der einzelnen Spektren $f(x)$:

$$A(x) = -f''(x) = -\frac{d^2 f}{dx^2} \quad (4.14)$$

Da es sich bei der Funktion $f(x_i)$ um eine diskrete Funktion handelt, lässt sich der Differentialquotient näherungsweise als Differenzenquotient einer 2. Ableitung wie

folgt numerisch berechnen:

$$A(x_i) = -f''(x_i) = -\frac{f(x_{i-1}) - 2f(x_i) + f(x_{i+1})}{1^2} \quad (4.15)$$

Da der Wert der 2. Ableitung einer Funktion im Peakmaximum auch extremal wird, besteht die Hoffnung, in dieser Funktion $A(x_i)$ die Peakmaxima besser erkennen zu können. Die Stellen, an denen die Funktion $f(x_i)$ mit konstantem Anstieg verläuft, werden in der Funktion $A(x_i)$ zu Null und somit ausgeblendet. Die lokalen Minima von $f(x_i)$ treten in $A(x_i)$ als extrem negative Werte in Erscheinung. Interessiert man sich also nur für die Peakmaxima, so reicht es aus, nur die Punkte der Funktion $A(x_i)$ zu betrachten, an denen diese Funktion positive Werte annimmt. Die Abbildung 4.14 a) zeigt für das schon mehrfach verwendete Testspektrum [in grau, siehe dazu auch Abbildung 4.2 a) auf Seite 66] die positiven Werte der Funktion $A(x_i)$ (schwarz). Alle Peaks, die in diesem Testspektrum enthalten sind, werden auch als Peaks in der Funktion $A(x_i)$ sichtbar. Allerdings erscheinen schmale Strukturen als deutlich größere Peaks in $A(x_i)$, da die 2. Ableitung von einem schmalen Peak einen größeren Wert liefert. Schmale Peaks werden also deutlich überbewertet. Um diese Überbewertung etwas zu reduzieren, kann die Gleichung 4.15 etwas modifiziert werden: Durch die zusätzliche Einführung einer Wurzelfunktion, die auf die positiven Werte von $A(x_i)$ angewendet wird, lässt sich der Unterschied von schmalen zu breiten Peaks in der neuen Funktion $B(x_i)$ verringern:

$$B(x_i) = [A(x_i)]^{\frac{1}{n}} = [2f(x_i) - f(x_{i-1}) - f(x_{i+1})]^{\frac{1}{n}} \quad (4.16)$$

Die Abbildung 4.14 b) zeigt am Beispiel für den Fall: $n = 8$ die Funktion $B(x_i)$. Alle Peaks erscheinen jetzt mit einer Intensität in der gleichen Größenordnung und erlauben einen Vergleich der Funktion $B(x_i)$ mit dem Idealbild der Abbildung 4.2 d). Zu Vergleichszwecken wurden die einzelnen Peaks in Abbildung 4.14 b) analog zum Idealbild (siehe Abbildung 4.2 d), Resultat des "idealen" Algorithmus eingefärbt. Dieser Vergleich mit dem Idealbild zeigt, dass alle Peaks von der Funktion $B(x_i)$ einzeln abgebildet werden, was die Definition 4.16 sinnvoll erscheinen lässt. Allerdings hat diese Definition auch einen Schwachpunkt, der sich zeigt, wenn man die Funktion $B(x_i)$ auf experimentelle Daten mit einer Statistik anwendet. Zu diesem Zweck wurde dem Testspektrum ein Rauschanteil von nur 1% hinzugefügt und dann erst die Funktion $B(x_i)$ berechnet [siehe Abbildung 4.14 c)]. Da in die Berechnung von $B(x_i)$ nur die Differenzen der Funktion $f(x_i)$ zu den beiden benachbarten Funktionswerten $f(x_{i-1})$ und $f(x_{i+1})$ eingehen, wird schon ein kleiner Rauschanteil in der Funktion $f(x_i)$, der in der Größenordnung der Differenz benachbarter Werte von $f(x_i)$ liegt, dazu führen, dass $B(x_i)$ nur noch aus der 2. Ableitung des Rauschens gebildet wird und keine Information mehr über die eigentlichen Peaks von

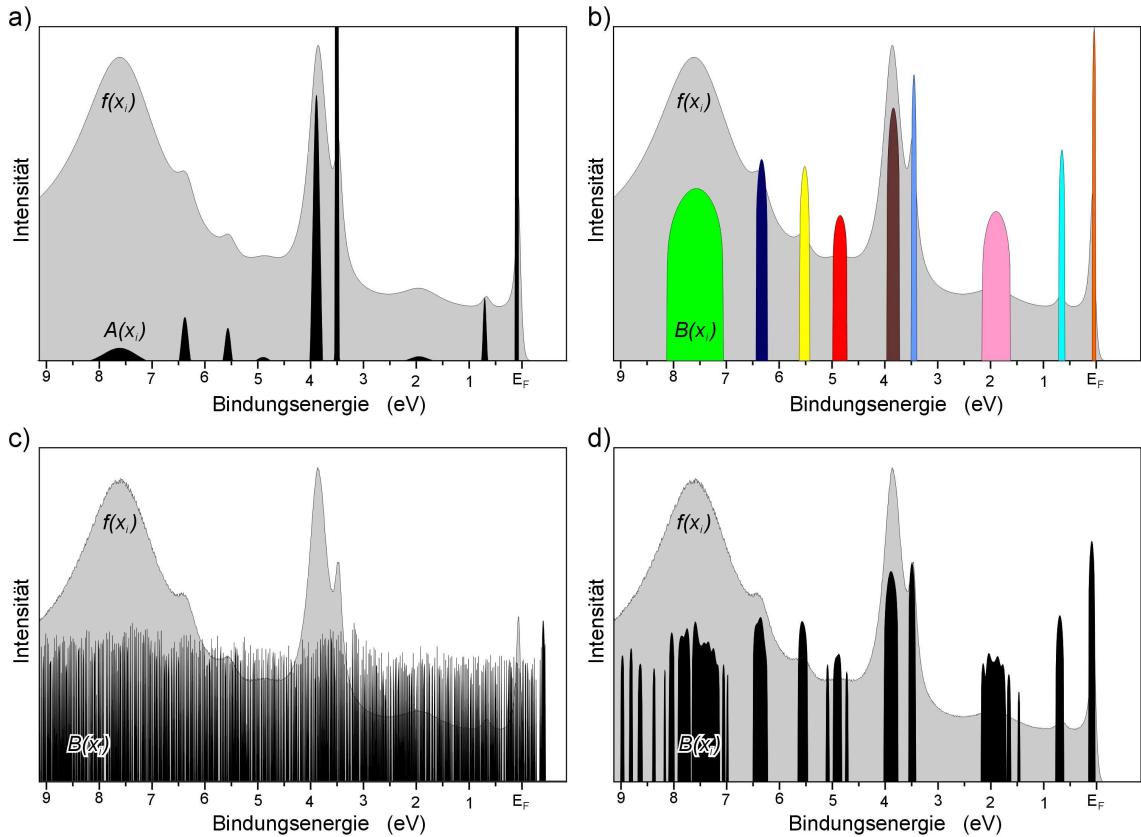


Abbildung 4.14: Bildung der 2. Ableitungsfunktionen $A(x_i)$ und $B(x_i)$ (siehe Gleichung 4.15 und 4.16) für ein Testspektrum zur Verstärkung der Peaks. a) und b) ohne statistisches Rauschen, c) und d) mit Rauschen (siehe Text).

$f(x_i)$ enthält. Ein nachträgliches Glätten der Funktion $B(x_i)$ erzielt hier nicht das gewünschte Ergebnis. Es ist deshalb ratsam, das Glätten schon vor der Berechnung von $B(x_i)$ auf die Funktion $f(x_i)$ anzuwenden, um das hochfrequente Rauschen der Statistik soweit zu verringern, dass es deutlich kleiner ist als die durchschnittliche Differenz zweier benachbarter Funktionswerte $f(x_i)$ und $f(x_{i+1})$. Das Ergebnis einer vorhergehenden Glättung der Daten zeigt die Abbildung 4.14 d). Einzelne Peaks können jetzt wieder zugeordnet werden, aber etwas Rauschen ist noch übrig geblieben, so das immer noch zusätzliche, unerwünschte Peaks sichtbar sind.

Das Problem mit der Statistik stellt deshalb auch für diese Methode der Peakverstärkung ein grundsätzliches Problem dar, das die Qualität des Ergebnisses wesentlich beeinflusst. Erst bei der Anwendung des Algorithmus auf reale Messdaten zeigt sich, ob dieser Algorithmus praxistauglich ist. Aus diesem Grund zeigen die Abbildung 4.15 b) bis f) die Werte der Funktion $B(x_i)$ für die zuvor verschieden stark geglätteten YbRh_2Si_2 Messdaten [Abbildung 4.15 a)], die auch schon in den

vorangegangenen Unterkapiteln zu Testzwecken zum Einsatz kamen.

In Abbildung 4.15 b) wurden die Messdaten keiner Glättung unterzogen, bevor $B(x_i)$ berechnet wurde. $B(x_i)$ besteht nur noch aus Rauschen, die Peaks sind nicht mehr erkennbar. In den Bildern 4.15 c) bis f) wurden die Daten vor der Berechnung schrittweise stärker geglättet. Die gesuchte Bandstruktur wird damit auch schrittweise besser sichtbar. Allerdings hat auch das Glätten seine Grenzen. Wird zu stark geglättet, so verschwindet nicht nur das Rauschen, sondern auch kleine und schmale Peaks, die ja eigentlich sichtbar gemacht werden sollten. In der Abbildung 4.15 f) erkennt man deutlich (siehe gelb markierten Bereich), dass hier schon schmale Peaks und damit Bänder verschwunden sind, die beispielsweise in Abbildung 4.15 d) noch sichtbar sind. Wie stark jeweils geglättet wurde erkennt man auch daran, wie das Rauschen der Funktion $B(x_i)$ (innerhalb der einzelnen, senkrechten Slices) von Bild zu Bild schrittweise niederfrequenter wird.

Um diesen Algorithmus zur Peakverstärkung mit Hilfe der Funktion $B(x_i)$ automatisch auf viele unterschiedliche Messdaten anwenden zu können, muss nun noch ein Weg gefunden werden, wie man automatisiert entscheiden kann, wie stark ein Spektrum vor der Berechnung von $B(x_i)$ geglättet werden muss. Als brauchbare Methode zur Lösung dieses Problems hat sich folgender empirischer Ansatz bewährt. Man bildet zuerst alle einzelnen Differenzen $D(x_i)$ benachbarter Funktionswerte $f(x_i)$:

$$D(x_i) = f(x_{i+1}) - f(x_i) \quad (4.17)$$

Bei starkem Rauschen sollte man in 50% aller benachbarten Funktionswerte von $D(x_i)$ einen Vorzeichenwechsel erwarten. Besitzt die Funktion $f(x_i)$ überhaupt kein Rauschen, so kommen solche Vorzeichenwechsel in $D(x_i)$ nur sehr selten vor (nur dort, wo ein lokales Minimum bzw. Maximum existiert). Die Zahl der Vorzeichenwechsel von $D(x_i)$ liegt so beispielsweise im Testspektrum ohne Rauschen unter 2%. Als sinnvolle Abbruchgrenze für das Glätten eines Spektrums kann deshalb der prozentuale Anteil von Vorzeichenwechseln in den Funktionen $D(x_i)$, die aus unterschiedlich stark geglätteten Funktionen $f(x_i)$ berechnet wurden, herangezogen werden. Liegt der Anteil der Vorzeichenwechsel bei unter 10%, so hat sich in der Praxis gezeigt, dass eine Berechnung von $B(x_i)$ schon sinnvolle Ergebnisse liefern kann. Ein stärkeres Glätten bis auf unter 2% führt dagegen schon zu deutlichen Informationsverlusten bezüglich der gesuchten Peaks. Der prozentuale Anteil sollte also sinnvollerweise zwischen 2% und 10% liegen.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass diese Methode der Datenaufbereitung auch keine wesentlich besseren Ergebnisse liefert, als die zuvor schon beschriebenen Algorithmen. Durch das notwendige Glätten der Spektren gehen schon vor der eigentlichen Berechnung der 2. Ableitung viele Informationen über die genauen Peaklagen der einzelnen Peaks verloren.

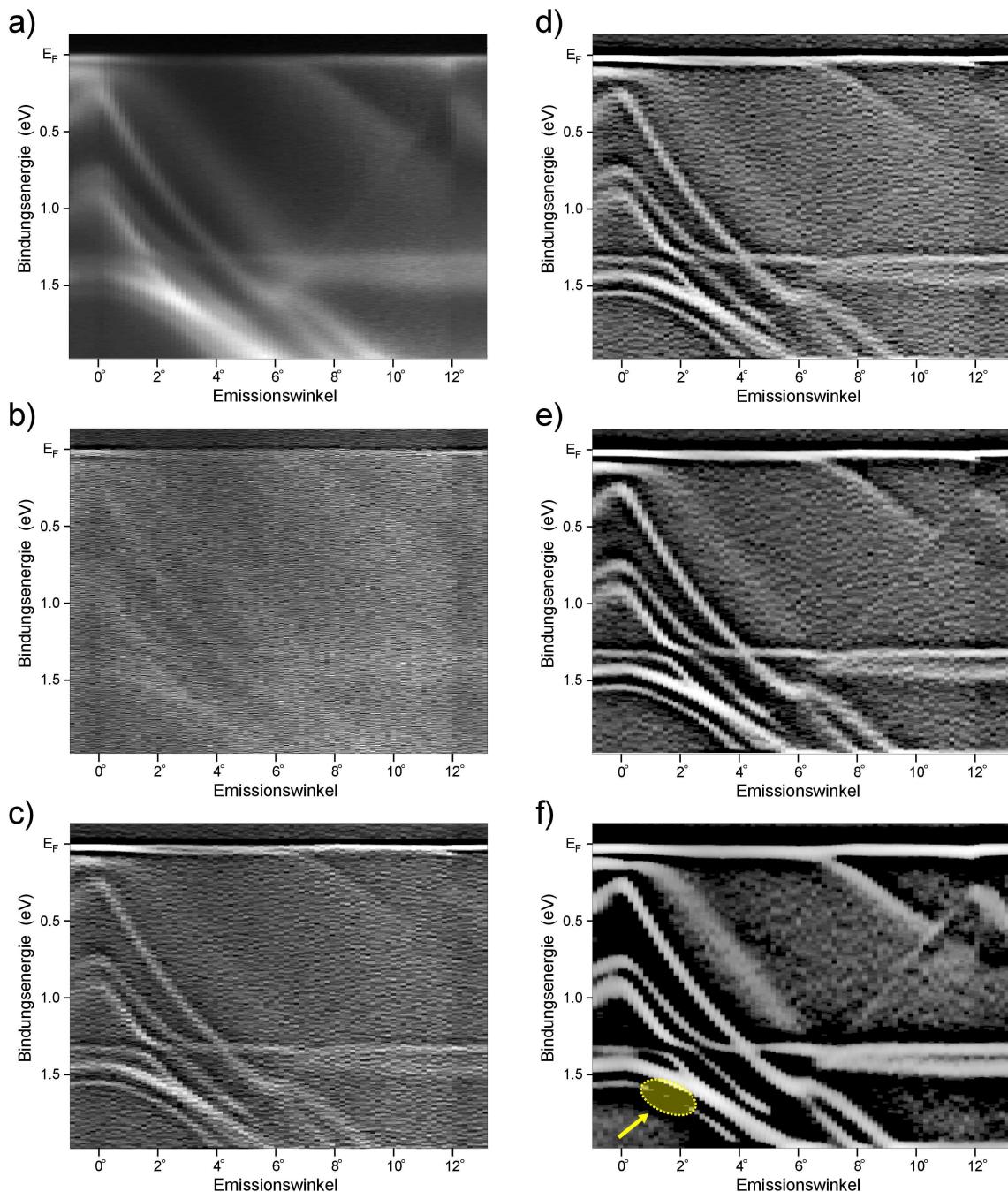


Abbildung 4.15: Verstärkung des Bandverlaufs in einer Graustufendarstellung der 2. Ableitung [Bilder b) bis f)] mit zuvor unterschiedlich stark geglätteten YbRh_2Si_2 Ausgangsdaten aus Abbildung a). Im gelb markierten Bereich der Abbildung f) ist durch zu starkes Glätten der Bandverlauf nicht mehr sichtbar.

4.7 Zusammenfassung

Ziel dieses Kapitels war es, verschiedene Datenauswertungsalgorithmen zu testen, um zu sehen, wie man damit die Aussagekraft der gemessenen Photoemissionsspektren für die Datenanalyse zum Vergleich mit Bandstrukturrechnungen oder für Präsentationszwecke sinnvoll erhöhen kann und wie man sich möglichst schnell einen Überblick über eine Vielzahl gemessener Daten verschaffen kann. Dabei wurde schnell klar, dass es kein Patentrezept für eine optimale Datenauswertung gibt und man für jeden Fall neu entscheiden muss, welchen Weg man einschlagen muss. Auch zeigt sich, dass bei genauerer Betrachtung jeder Algorithmus nicht nur seine Stärken, sondern auch seine Schwächen hat, was zu Artefakten in der Datenauswertung führen kann. Aus diesem Grund sollte man sich niemals nur auf einen Algorithmus verlassen, sondern immer möglichst viele Algorithmen parallel testen, um festzustellen, ob die gewonnenen Ergebnisse konsistent sind und nicht von der Wahl der Auswertungsmethode oder der verwendeten Parameter abhängen. Erst wenn man mit mehreren Methoden zum gleichen Ergebnis kommt, kann man halbwegs sicher sein, ein sinnvolles Ergebnis erhalten zu haben.

Des Weiteren besteht auch die Möglichkeit, mehrere Algorithmen hintereinander auf die Messdaten anzuwenden, um zu noch besseren Ergebnissen zu gelangen. In diesem Fall hängt die Qualität des Endergebnisses dann auch noch von der Reihenfolge der angewendeten Algorithmen ab. Man sollte es aber auch nicht mit der Anwendung von "Verbesserungsmethoden" übertreiben, da sonst die Glaubwürdigkeit des Ergebnisses zu stark darunter leiden könnte. Auf der anderen Seite darf man natürlich immer jede Analysemethode für die Datenauswertung einsetzen, die in Frage kommt. Allerdings sollte man in diesem Fall immer genau darlegen, mit welchen Algorithmen man zu dem jeweiligen Ergebnis gelangt ist, damit sich der Leser der Arbeit im Zweifelsfall selbst ein Bild von der Glaubhaftigkeit der Daten und der durchgeföhrten Analyse machen kann.

5 Erläuterungen zum eigenen Beitrag ausgewählter Publikationen

Dieses Kapitel soll der Darstellung der für diese Habilitation ausgesuchten eigenen Arbeiten dienen. Um die eigene Leistung entsprechend bewerten zu können, gliedert sich dieses Kapitel in drei Abschnitte. Im ersten Teil wird kurz auf den schon vorhandenen Kenntnisstand vor den durchgeführten Untersuchungen eingegangen. Im anschließenden Teil wird dann zusammenfassend dargelegt, welche neuen Erkenntnisse im Rahmen dieser Arbeit gewonnen werden konnten und im letzten Teil wird dann konkret der eigene Anteil zu jeder einzelnen Arbeit beschrieben.

5.1 Kenntnisstand zum Beginn der Arbeiten

Aus der Vielzahl der in den vergangenen Jahren durchgeführten Untersuchungen wurden einige wesentliche Arbeiten ausgewählt, die eines gemeinsam haben: Sie beschäftigen sich mit Materialien, die ihre interessanten physikalischen Eigenschaften den enthaltenen Elementen der Gruppe der "Seltenen Erden" verdanken. Diese Elemente zeichnen sich durch die sukzessive Auffüllung der $4f$ -Schale aus, wobei die $4f$ -Zustände räumlich weitgehend innerhalb der abgeschlossenen $5p$ -Schalen liegen und damit nicht direkt zur chemischen Bindung beitragen. Als Folge verhalten sich die 14 Seltenerdelemente untereinander chemisch sehr ähnlich, unterscheiden sich aber stark in ihren magnetischen Eigenschaften auf Grund der unterschiedlichen Anzahl der $4f$ -Elektronen. Im Festkörper können die individuellen magnetischen Momente durch indirekte Austauschwechselwirkung oder Polarisation der Leitungselektronen (RKKY-Wechselwirkung) miteinander koppeln, was zu einem breiten Spektrum der magnetischen Eigenschaften führt. Zunehmende Polarisation der Leitungselektronen kann zu einer Abschirmung der magnetischen Momente führen (Kondo-Effekt), was im Rahmen des Anderson-Modells durch "Hopping"-Prozesse zwischen $4f$ - und Valenzbandzuständen beschrieben werden kann. Im Fall großer

”Hopping”-Matrixelemente beschreibt dieses Modell gemischtvalentes Verhalten.

Bei allen hier untersuchten Substanzen handelte es sich um kristalline Festkörper, bei denen die Seltenerdelemente auf periodischen Gitterplätzen sitzen. Eine solch periodische Anordnung von Kondo-Zentren (Kondo Gitter) kann zur Ausbildung schwach dispersiver $4f$ -Hybridbänder führen. Wenn diese Hybridbänder die energetische Lage der Fermienergie schneiden, entstehen Quasiteilchen mit effektiven Massen der Ladungsträger, die das Tausendfache der freien Elektronenmasse annehmen können (Schwer-Fermion-Verhalten), was entsprechende Auswirkungen auf die thermodynamischen Eigenschaften der betreffenden Materialien hat [32, 33].

Interessanterweise tritt in solchen Schwer-Fermion-Systemen nicht selten Supraleitung auf, wobei magnetisch geordnete, Schwer-Fermionen und supraleitende Bereiche in den Phasendiagrammen durch Quantenphasenübergänge getrennt sind und die unterschiedlichen Phasen am absoluten Nullpunkt an so genannten Quantenkritischen Punkten koexistieren können [34–37]. Das Zusammenspiel der unterschiedlichen Wechselwirkungen ist dabei zum Großteil noch nicht verstanden, so dass diese Systeme seit Jahren einen Forschungsschwerpunkt der modernen Festkörperphysik bilden. Die bei entsprechenden Untersuchungen zum Einsatz kommenden experimentellen Methoden nutzen traditionell niederenergetische Anregungsphänomene, wie spezifische Wärme, elektrische bzw. thermische Leitfähigkeit und Magnetisierung, die das über alle elektronischen Zustände gemittelte makroskopische Verhalten der Materialien wiedergeben, aber keinen direkten Einblick auf atomarem Niveau in die Wechselwirkungen erlauben. Das leistet dagegen die winkelaufgelöste Photoemission, bei der durch Einstrahlung monochromatischen Lichtes die wechselwirkenden Elektronen unter Energie-, Impuls- und Drehimpulserhaltung ins Vakuum transferiert und dort nachgewiesen werden können, wobei durch Berücksichtigung der Photoionisationsmatrixelemente auch unterschiedliche Bahndrehimpulse unterschieden werden können.

Da die Breite der $4f$ -abgeleiteten Hybridbänder bei einigen 10 meV liegt, die Coulomb-Korrelationsenergie aber 8 eV beträgt und die atomaren Multiplettaufspaltungen von gleicher Größenordnung sind, können Photoemissionsspektren der $4f$ -Zustände im Gegensatz zu denen der Valenzbänder nicht im Einteilchenbild interpretiert werden. Am besten untersucht ist hier das Verhalten des Cer, das in der so genannten γ -Phase bei Raumtemperatur eine paramagnetische $[\text{Xe}] 4f^1(5d6s)^3$ Konfiguration zeigt, bei tiefen Temperaturen aber einen Volumenkollaps um 20% erleidet und in dieser so genannten α -Phase sein paramagnetisches Verhalten verliert. Während man aus diesem makroskopischen Verhalten auf einen Übergang des $4f$ -Elektrons ins $5d$ -Band schließen könnte, zeigen Photoemissionsspektren für beide Phasen eine charakteristische, aus ” $4f^0$ “- und ” $4f^1$ “-Zuständen bestehende Doppelstruktur, die sich in den jeweiligen Phasen nur durch ihr Intensitätsverhältnis unterscheiden. Dieses ”Cer-Problem“ konnte Anfang der 80er Jahre von Gunnarsson und

Schönhammer im Rahmen des "Single-Impurity"-Anderson-Modells (SIAM), das den Grundzustand und die angeregten Zustände als f - d -Hybride beschreibt, gelöst werden [15, 38, 39]. Der im Photoemissionsprozess formal erzeugte $4f^0$ -Zustand ist damit kein Eigenzustand des Systems, sondern ergibt sich aus der Linearkombination von Hybridzuständen, die näherungsweise $4f^0$ - bzw. $4f^1$ -Charakter haben und das Auftreten der Doppelstruktur in den Photoemissionsspektren erklären. Das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten spiegelt die Stärke der f - d -Hybridisierung wieder und zeigt, dass der γ - α -Phasenübergang offenbar nicht durch Ladungstransfer, sondern durch Zunahme der f - d -Hybridisierung verursacht wird.

Noch interessanter wird der Sachverhalt, wenn man einkristalline Proben betrachtet, die bei winkelauflöster Messung eine Beobachtung energiedispersiver Phänomene erlauben. In diesem Fall muss zusätzlich eine Wechselwirkung der $4f$ -Zustände mit dem periodischen Gitter berücksichtigt werden.

Aus der Literatur [40–45] waren zum Beginn der vorliegenden Arbeit bereits einige winkelauflöste Photoemissionssmessungen an solchen Systemen bekannt, die erste Hinweise auf ein k -abhängiges, dispergierendes bzw. intensitätsvariierendes Verhalten der $4f$ -Emissionen lieferten. Die Erklärung für ein solches Verhalten erfolgte in diesen Arbeiten aber immer nur qualitativ mit einem Hinweis auf das für praktische Fälle ungelöste Periodische Anderson-Modell (PAM). Eine quantitative Beschreibung der beobachteten Effekte, die auf einer Wechselwirkung der $4f$ -Zustände mit einer realistischen Bandstruktur beruhen, war aber noch nicht möglich.

Da im Falle von Ce die $4f$ -Schale noch fast leer ist, lassen sich diese $4f$ -Zustände nur schwer mittels Photoemission untersuchen, da man nur die Ausläufer der größten Teils über der Fermienergie liegenden Zustände (Kondo Resonanz) messen kann. Eine Suche nach möglichen Dispersionen von $4f$ -Zuständen in Substanzen mit Elementen, die eine höhere $4f$ -Besetzung aufweisen, sollte deshalb interessante Ergebnisse erwarten lassen.

Ausgehend von diesem Erkenntnisstand sollen nun die Ergebnisse eigener Untersuchungen diskutiert werden.

5.2 Neue Erkenntnisse auf Grund eigener Untersuchungen

Erste eigene winkelauflöste Photoemissionsuntersuchungen an einkristallinen Proben (Kapitel 7.1 und 7.2) zeigten, dass in verschiedenen Ce-Systemen das " $4f^1/4f^0$ "-Verhältnis als Funktion des Emissionswinkels variiert und im Bereich bestimmter Emissionswinkel zusätzliche Aufspaltungen des $4f^0$ -Endzustands auftreten (siehe Kapitel 7.2).

Dieses Verhalten konnte in Zusammenarbeit mit Dr. Yuri Kucherenko quantitativ durch eine Erweiterung des Gunnarsson-Schönhammer-Ansatzes im Sinne eines genäherten PAM erklärt werden [46, 47]. Für das ursprüngliche PAM gibt es bisher keine befriedigenden Lösungen für reale Systeme, da die im Ortsraum lokal wirkende Coulomb-Wechselwirkung bei Transformation in den k -Raum zu einer komplizierten Mischung der Einteilchenwellenfunktionen führt, wodurch eine einfache Lösung des Problems nicht mehr möglich ist. Durch Vernachlässigung der Doppelbesetzung von $4f$ -Zuständen (Grenzfall $U_{ff} \rightarrow \infty$) konnte aber eine einfache Näherungslösung gefunden werden, die in ihrer Form dem SIAM ähnelt, sich von diesem aber dadurch unterscheidet, dass an Stelle einer Wechselwirkung der $4f$ -Zustände mit einer Valenzbandzustandsdichte jetzt Wechselwirkungen mit diskreten, aus realistischen Bandstrukturrechnungen bestimmten Valenzbandzuständen unter Erhaltung des Wellenvektors (k -Vektors) betrachtet werden. Zu diesem Zweck wird der zunächst unhybridisierte $4f$ -Zustand als dispersionsloses Band beschrieben, das an den einzelnen k -Punkten lokal mit den entsprechenden Valenzbandzuständen wechselwirkt. Die Größe der Wechselwirkung wird dabei proportional zum f -Charakter der einzelnen Valenzbandzustände angesetzt und die Proportionalitätskonstante als Anpassungsparameter Δ behandelt. Der lokale f -Charakter des Valenzbandes ergibt sich hierbei aus dem Koeffizienten der Entwicklung der jeweiligen Valenzbandzustände nach Kugelflächenfunktionen am Ort des Seltenerdatoms.

Als weiterer Parameter geht nur noch die energetische Lage ϵ_F der vor der Hybridisierung dispersionslos angesetzten $4f$ -Zustände mit ein, die sich aber mit thermochemischen Argumenten weitgehend eingrenzen lässt.

Eine wesentliche Aufgabe der vorgestellten Arbeit bestand nun darin, die Gültigkeit dieses Näherungsansatzes zum PAM an unterschiedlichen Substanzen nachzuweisen. Wie sich zeigte, führte eine Anpassung der beiden Parameter ϵ_F und Δ zu sehr guten Übereinstimmungen zwischen dem Modell und den gemessenen Photoemissionsspektren. Bei Annäherung eines Bandes an einen $4f^n$ -Zustand beobachtet man zunächst eine Energieverschiebung des letzteren und bei zunehmender energetischer Entartung eine Aufspaltung in Hybridzustände, die aus einer symmetrischen bzw. antisymmetrischen Linearkombination der beiden Zustände bestehen.

Nach der Überprüfung der Anwendbarkeit des Modells auf Ce-Systeme wurde in einem zweiten Schritt getestet, ob es sich auch auf Yb-Systeme übertragen lässt, indem man den $4f^{13}$ -Zustand des dreiwertigen Yb unter Nutzung der Elektron-Loch-Symmetrie als h^1 -Lochzustand betrachtet (siehe Kapitel 2.4.2) und fortan in Elektronlöchern statt Elektronen rechnet. Im Unterschied zu Ce ist Yb als reines Metall zweiseitig und wird im Photoemissionsendzustand durch einen Spin-Bahn-aufgespaltenen $4f^{13}$ -Zustand wiedergegeben. Gemischvalente Yb-Systeme zeichnen sich dagegen durch die Koexistenz von $4f^{13}$ - und $4f^{12}$ -Endzuständen im Photoemissionsspektrum aus, wobei ersterer wegen seiner Entartung mit dem Grundzustand

an der Fermienergie liegt und letzterer zu einem 10 eV breiten Multiplett aufspaltet und wegen des großen Wertes von U_{ff} bei ca. 5 eV Bindungsenergie zu finden ist. Für eine vollständige Beschreibung des Spektrums, wie es z.B. zur Bestimmung der mittleren Valenz notwendig ist, kann die Doppelbesetzung mit zwei Löchern nicht vernachlässigt werden und eine theoretische Beschreibung ist damit nur innerhalb des SIAM möglich. Da andererseits die $4f^{12}$ -Zustände energetisch sehr weit von den entarteten $4f^{13}$ - und $4f^{14}$ -Zuständen entfernt sind, können $4f^{12}$ -Beimischungen bei letzteren vernachlässigt werden, und so ist zumindest eine näherungsweise Beschreibung des dispersiven Verhaltens in der Nähe der Fermikante im Rahmen des vereinfachten PAM möglich. Dies wird intensiv an Hand der Untersuchungen an YbIr_2Si_2 - und YbRh_2Si_2 -Proben in den Kapiteln 7.3 bis 7.6 dargestellt. Auch hier zeigte sich, dass die vorgeschlagene Näherung zum PAM eine hervorragende Übereinstimmung zum Experiment liefert, wobei der Hybridisierungsparameter Δ infolge der Lanthanidenkontraktion über die Serie der Seltenerdelemente abnimmt und bei isostrukturellen Verbindungen des Yb nur noch 10-20% seines Wertes in Ce-Verbindungen haben sollte.

Das letzte hier in dieser Arbeit dargestellte Kapitel 7.7 widmet sich der Frage, ob sich diese Überlegungen auch dahingehend verallgemeinern lassen, dass sie sich prinzipiell auf alle $4f$ -Systeme anwenden lassen. Die untersuchten Ce- und Yb-Systeme erlauben anscheinend eine "Vernachlässigung" des U_{ff} -Wechselwirkungsterms im Hamiltonoperator bei der Anwendung des periodischen Anderson-Modells und der Wahl einer angepassten Beschreibung im Elektronen- bzw. Lochbild.

An Hand der Verbindung EuNi_2P_2 konnte erstmalig experimentell gezeigt werden, dass es auch in einem solchen System zu starken Hybridisierungen von lokalisierten $4f$ -Zuständen mit Valenzzuständen kommen kann, die zu ähnlich dispergierenden $4f$ -Bändern führen. Diese lassen sich in analoger Weise zu den vorher untersuchten Ce- und Yb-Systemen durch ein einfaches Hybridisierungsmodell beschreiben, in dem die Zustände mit unterschiedlichem Wellenvektor nicht mehr miteinander mischen und man die Matrix des Hamiltonoperators für jeden k -Punkt einzeln diagonalisieren kann.

5.3 Eigener Anteil an den Untersuchungen

Da alle durchgeföhrten Arbeiten nur im Team möglich waren, soll an dieser Stelle im Einzelnen der eigene Beitrag zu den jeweiligen Arbeiten dargelegt werden.

Alle Messungen wurden an einkristallinen Proben durchgeführt, die entweder in Form epitaktischer Dünnschichten selbst präpariert wurden oder in Form von Volumeneinkristallen im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 463 ("Seltenerd - Übergangsmetallverbindungen: Struktur, Magnetismus und Transport") vom Teilbereich

B14 ("Präparation und Untersuchung der thermodynamischen und Transporteigenschaften von Ce-, Yb- und Eu-Verbindungen") in der Arbeitsgruppe von Dr. C. Geibel im Max-Planck-Institut für chemische Physik fester Stoffe (MPI CPfS) in Dresden gezüchtet und auch dort vor den Photoemissionsuntersuchungen charakterisiert wurden.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Tatsache, dass die experimentellen Untersuchungen an verschiedenen Synchrotronstrahlungsquellen dieser Welt durchgeführt wurden, an denen Messzeiten in nur sehr begrenztem Umfang beantragt werden können, die dann in Form von zusammenhängenden Blöcken von 1-2 Wochen vergeben werden. Die Messungen erfolgen dann im Allgemeinen im 24-Stunden-Schichtbetrieb an 7 Tagen in der Woche. Aus Sicherheitsgründen müssen die Experimente dabei immer von mindestens 2 Personen gleichzeitig betreut werden, so dass für die Durchführung dieser Experimente meist bis zu 4 Mitarbeiter benötigt werden. Somit beträgt der eigenen Anteil an der Durchführung der Messungen rein rechnerisch teilweise nur 25%. Da es sich bei den weiteren Mitarbeitern aber teilweise auch um Studenten in der Ausbildung aus dem Institut handelte, kann der eigenen Anteil deutlich höher angesetzt werden. Die Hauptverantwortung für das Gelingen der Untersuchungen kann nicht auf die Schultern der studentischen Mitarbeiter abgewälzt werden, da diese erst langsam an die eigentlichen Untersuchungsmethoden im Rahmen solcher Messzeiten herangeführt werden müssen und es sich bei den Apparaturen an den Synchrotronstrahlungsquellen im Allgemeinen um sehr teure und empfindliche Großgeräte handelt, deren Betrieb ein hohes Maß an Erfahrungen benötigt.

Der eigene Anteil erhöht sich weiter durch das Verfassen der Messzeitanträge und -berichte, was durchaus Arbeit kostet, da Antrag und Bericht durch ihre Qualität die für die Messzeitverteilung verantwortlichen Gutachter überzeugen müssen.

Die Erstellung des Textes für die entsprechenden Veröffentlichungen war wiederum Teamarbeit, die hauptsächlich von Dr. Molodsov, Dr. Vyalikh, Prof. Laubschat, Dr. Kucherenko und mir in gemeinsamen Diskussionen erfolgte.

Die Ausarbeitung der theoretischen Modelle und der zugehörigen Berechnungen erfolgte in enger Kooperation mit Dr. Kucherenko von der Akademie der Wissenschaften der Ukraine, Kiev. In vielen Fällen kam mir aber auch die Aufgabe der optimalen Visualisierung der von Dr. Kucherenko berechneten Daten zu, um sie mit den ebenfalls von mir ausgewerteten Messdaten anschaulich vergleichen zu können. Dies erforderte eine enge und konstruktive Zusammenarbeit auf theoretischer Basis, die weit über eine reine experimentelle Arbeit hinausging.

Als weiterer Schwerpunkt der eigenen Arbeiten muss an dieser Stelle noch die Entwicklung adäquater Auswerte- und Analysemethoden für die Photoemissionsdaten erwähnt werden, die über die Jahre hinweg von mir immer weiter verfeinert und verbessert wurden. Einen kleinen Einblick in diese Arbeiten gibt das Kapitel 4.

In den nachfolgenden Abschnitten wird nun jede der ausgewählten Veröffentlichung konkret hinsichtlich ihrer Bedeutung und des eigenen geleisteten Anteils beschrieben:

- 1.) **S. Danzenbächer**, Yu. Kucherenko, M. Heber, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov, V.P. Servedio, C. Laubschat, Phys. Rev. B **72** (2005) 033104, "Wave-Vector Dependent Intensity Variations of the Kondo Peak in Photoemission from CePd₃"

Diese erste Untersuchung zu der oben genannten Problematik der Winkelabhängigkeit der 4f-Emissionen in der Photoemission beschäftigt sich mit einkristallinen, rund 100 Å dicken Schichten von CePd₃, die ich auf einer W(110)-Oberfläche epitaktisch aufgewachsen habe. Durch anschließende LEED-Messungen konnte ich die Struktur und die Qualität meiner CePd₃-Oberflächen vor den eigentlichen Photoemissionsmessungen charakterisieren. Um in der Photoemission den Wirkungsquerschnitt für die 4f-Emission beim Ce deutlich zu erhöhen und damit diese Zustände von der restlichen Bandstruktur unterscheiden zu können, wurde in der 4d → 4f Resonanz von Ce bei einer Photonenergie von $h\nu = 121$ eV gemessen. Bei dieser Energie ist man gleichzeitig auch im Cooper-Minimum der Pd 4d-Zustände, so dass die Photoemissionsspektren zum größten Teil durch die Ce-4f-Zustände bestimmt werden und diese so unabhängig vom restlichen Valenzband untersucht werden konnten.

Neben der Vorbereitung des Experiments und der Präparation aller Schichten wurden auch alle Daten aus den LEED- und Photoemissionsmessungen von mir ausgewertet. Die notwendigen Berechnungen zur Bandstruktur und die Entwicklung des theoretischen Beschreibungsmodells erfolgte anschließend in enger Kooperation mit Dr. Kucherenko.

Als Ergebnis dieser Untersuchung konnte hier erstmalig die Anwendbarkeit der von uns entwickelten Näherung zum PAM unter Verwendung einer realistischen Bandstruktur experimentell an einer realen Substanz nachgewiesen werden. Dadurch wurde es möglich, neben einer qualitativen auch eine quantitative Beschreibung der k -Abhängigkeit des Photoemissionssignals von 4f-Emissionen zu liefern.

- 2.) D.V. Vyalikh, Yu. Kucherenko, **S. Danzenbächer**, Yu.S. Dedkov, C. Laubschat, S.L. Molodtsov, Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 0026404, "Wave-Vector Conservation upon Hybridization of 4f and Valence-Band States Observed in Photoemission Spectra of a Ce Monolayer on W(110)"

Um das in der vorhergehenden Arbeit entwickelte theoretische Modell zur Beschreibung der Hybridisierungsphänomene von $4f$ -Zuständen mit Valenzbandzuständen hinsichtlich quantitativer Aussagen genauer überprüfen zu können, wurde in dieser Arbeit ein sehr spezielles Modellsystem zur experimentellen Analyse ausgewählt. Dabei handelte es sich um einen Monolage von Ce, die epitaktisch auf einer W(110)-Unterlage unter UHV-Bedingungen aufgewachsen wurde. Anschließende LEED-Untersuchungen wiesen auf eine hexagonale Struktur dieser Monolage hin. Das zweidimensionale hexagonale Ce-Gitter ist dabei inkohärent zur pseudohexagonalen (110)-Oberfläche des Wolframsubstrats und kann deshalb in guter Näherung als zweidimensionales Elektronensystem beschrieben werden, für das $k_{\perp} = 0$ gilt.

Winkelauflöste Photoemissionsuntersuchungen dieser Ce-Schicht in der $4d \rightarrow 4f$ Resonanz von Ce, in der die Spektren von der Ce $4f$ -Emission dominiert werden und Substratmissionen durch ein Cooperminimum des W- $5d$ -Wirkungsquerschnitts unterdrückt sind, zeigten im Gegensatz zu der Verbindung CePd₃ keine Intensitätsvariation des $4f^1$ -Hybridisierungspeaks an der Fermienergie. Dafür konnte aber hier bei einem Emissionswinkel von 3° eine Aufspaltung des $4f^0$ -Ionisationspeaks bei einer Bindungsenergie von 2 eV beobachtet werden.

Anschließende Simulationen der gemessenen Spektren im Rahmen des vorgeschlagenen Modells durch Dr. Kucherenko zeigten eine hervorragende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die $4f$ -Hybridisierung wurde dabei wieder proportional zum lokalen f -Charakter der Valenzbandzustände am Ort der Ce-Atome angesetzt. Die im Experiment beobachtete konstante Intensität des $4f^1$ -Peaks ergab sich dabei automatisch im Rahmen des Modells daraus, dass sich das Verhalten der Valenzbänder in der Nähe der Fermikante nicht wesentlich als Funktion von k verändert. Im Gegensatz dazu ergab sich die erwähnte Aufspaltung des Ionisationspeaks aus einer Kreuzung des $4f^0$ -Zustands mit einem Ce-6s-abgeleiteten Band, wobei sich infolge der Hybridisierung symmetrische und antisymmetrische Linear kombinationen ergeben und so die Energieentartung aufgehoben wird.

Die Experimente zu dieser Arbeit wurden hauptsächlich von Dr. Vyalikh durchgeführt, mein Beitrag zu dieser Arbeit beschränkte sich hauptsächlich auf die Analyse und Diskussion der Daten und der Erstellung der graphischen Abbildungen für die Veröffentlichung. Des Weiteren war ich an der Diskussion und Erstellung des Textes für die Veröffentlichung beteiligt. Auch wenn hier der eigene Anteil etwas geringer als bei den anderen Arbeiten anzusetzen ist, war der Erfolg dieser Arbeit doch wegweisend für die sich daran anschließenden weiteren Untersuchungen an anderen Substanzen, so dass diese Arbeit in die Habilitation mit aufgenommen wurde. Ähnliche Experimente wurden später von Yu. Dedkov [48] in analoger Weise mit dünnen Yb-Schichten auf W(110) durchgeführt. Auch dort konnten entsprechende Energieaufspaltungen und Dispersionen der Yb- $4f$ -Emissionen experimentell nachgewiesen und mit einem ähnlichen theoretischen Ansatz erfolgreich beschrieben werden.

- 3.) **S. Danzenbächer**, Yu. Kucherenko, C. Laubschat, D.V. Vyalikh, Z. Hos-sain, C. Geibel, X.J. Zhou, W.L. Yang, N. Mannella, Z.-X. Shen, S.L. Molodtsov, Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 106402, "Energy dispersion of 4f-derived emissions in photoelectron spectra of the heavy-fermion compound $YbIr_2Si_2$ "

Im Rahmen dieser Untersuchung sollte geklärt werden, ob es auch in Yb-Systemen zu Hybridisierungen der lokalisierten 4f-Elektronen mit Valenzbandzuständen kommen kann. Während in Ce-Systemen die k -abhängigen Energieverschiebungen der 4f-Emissionen durch Hybridisierungseffekte nur maximal 30 meV betragen [40–45], konnten in den ersten eigenen Messungen an dem System $YbIr_2Si_2$ Dispersio-nen und Aufspaltungen von bis zu 250 meV beobachtet werden. So große Hybridisierungseffekte waren in diesem System bis zu diesem Zeitpunkt noch vollständig unbekannt.

Die zugehörigen Photoemissionsmessungen an den einkristallinen Proben, die aus der Probenpräparation der Arbeitsgruppe von Dr. C. Geibel (MPI CPfS in Dresden) stammten, wurden von Dr. S. Molodtsov und mir an der Advanced Light Source (ALS) in Berkeley, Kalifornien, gemeinsam durchgeführt. Die Aufgabe der Auswertung und der Aufbereitung der Messdaten für die Veröffentlichung lag dann vollständig in meiner Zuständigkeit. In Zusammenarbeit mit Dr. Kucherenko konnten diese Hybridisierungen dann erstmalig auch für ein Yb-System mit dem zu testenden Modell erfolgreich simuliert werden. Durch die Verwendung von Ergebnissen aus Slab-Rechnungen konnten die gefundenen Effekte sogar für Oberflächen- und Volumenbeiträge separat analysiert und korrekt beschrieben werden. Zum Einsatz kam dabei ein 9-Lagen Slab, bei dem die Yb-Oberflächenatome durch 2-wertiges Ba und die Yb-Volumenatome durch 3-wertiges La ersetzt wurden, um in den Berechnungen die Wechselwirkungen mit den 4f-Elektronen auszuschalten. Dies war notwendig, da in den Bandstrukturberechnungen mit Hilfe der LDA die 4f-Elektronen sonst falsch beschrieben und bezüglich ihrer energetischen Lage falsch berechnet wurden.

Mit diesem Trick konnten nun die restlichen Valenzbandzustände sehr gut durch LDA-Bandstrukturberechnungen beschrieben werden. Diese Daten wurden dann erfolgreich für die weiteren Simulationsexperimente verwendet.

Es zeigte sich, dass hier eine Beschreibung in einem einfachen Single Impurity-Anderson Model (SIAM) nicht ausreichend ist und nur die von uns verwendete Simulation in einem vereinfachten Periodic-Anderson Model sinnvolle Ergebnisse liefert, da diese die Auswirkungen der Kristallsymmetrie auf das System angemesen berücksichtigt. Der Vergleich von Experiment und Simulation zeigte weiterhin, dass Aufspaltungen und Dispersionen der 4f-Zustände auch nur dort auftreten, wo man sie nach unserem Modell erwarteten würde, wo also die Bänder mit der richti-

gen Symmetrie die $4f$ -Zustände schneiden und das Hoppingmatrixelement von Null verschieden ist. Dies trifft gleichermaßen auf $4f$ -Emissionen in der Nähe der Fermienergie (die aus tiefer liegenden, 3-wertigen Yb- $4f$ -Zuständen des Volumens gebildet werden) als auch für die vollständig 2-wertigen Oberflächenemissionen bei größeren Bindungsenergien zu. Diese Ergebnisse können somit als eine weitere Bestätigung für das vorgeschlagene Beschreibungsmodell gewertet werden, das hier erstmalig in modifizierter Form für $4f$ -Löcher zum Einsatz kam, wie es in Kapitel 2.4.2 beschrieben wurde (bei gleichzeitiger Vernachlässigung der Doppelbesetzung mit Löchern im Grenzfall: $U_{ff} \rightarrow \infty$).

- 4.) **S. Danzenbächer**, Yu. Kucherenko, D.V. Vyalikh, M. Holder, C. Laubschat, A.N. Yaresko, C. Krellner, Z. Hossain, C. Geibel, X.J. Zhou, W. Yang, N. Mannella, Z. Hussain, Z.-X. Shen, M. Shi, L. Patthey, S.L. Molodtsov, Phys. Rev. B **75** (2007) 045109, "Momentum Dependence of $4f$ -Hybridization in Heavy-Fermion Compounds: Angle-Resolved Photoemission Study of YbIr_2Si_2 and YbRh_2Si_2 "

Bei diesem Projekt handelt es sich um eine konsequente Weiterführung der zuvor mit der Untersuchung der Verbindung YbIr_2Si_2 begonnenen Arbeiten. Die Untersuchungen wurden dabei auf die weitgehend isoelektronische Verbindung YbRh_2Si_2 ausgedehnt und beide Substanzen miteinander verglichen. Die Photoemissionsmessungen wurden gemeinsam mit Dr. Vyalikh, Dr. Molodtsov und M. Holder an der Swiss Light Source (SLS) und am Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY) durchgeführt. Die Proben wurden ebenfalls durch die Arbeitsgruppe von Dr. C. Geibel zur Verfügung gestellt. Neben der Dispersion der $4f$ -Oberflächenkomponente, die in der Verbindung YbRh_2Si_2 eine ähnliche Dispersion wie in YbIr_2Si_2 aufweist, wurde in dieser Studie auch das Dispersionsverhalten der restlichen Bänder genauer analysiert, indem für die Messungen erstmalig speziell ausgesuchte Probenstellen vermessen wurden, die sich durch eine ausgeprägte Si-Terminierung der Oberfläche auszeichneten. Dadurch fehlte in den Spektren die Yb- $4f$ -Oberflächenkomponente, wodurch sich die restlichen Valenzbänder in diesem Energiebereich genauer analysieren ließen, da sie nicht mehr durch diese Komponente verdeckt wurden.

Diese Vorgehensweise war allerdings mit einem deutlich größeren Zeitaufwand bei den Messungen verbunden, da erst eine geeignete Probenstelle bei den jeweils untersuchten Proben gefunden werden musste. Im Rahmen dieser Untersuchungen entstanden so eine Vielzahl von Messungen mit sehr unterschiedlich ausgeprägten Yb-Oberflächenkonzentrationen, von fast vollständiger Yb-Bedeckung bis hin zu fast

reiner Si-Bedeckung, die kein messbares Signal von Yb-Atomen an der Oberfläche aufwiesen. Die Analyse und die Auswertung dieser Datenmengen lag vollständig in meinem Aufgabenbereich. Dabei zeigte sich, dass die Bandstrukturen der untersuchten Substanzen einen stark ausgeprägten zweidimensionalen Charakter besitzen, der durch die ausgeprägte Schichtstruktur des Kristallgitters hervorgerufen wird.

Die große Menge an Daten erforderte eine umfangreichere Veröffentlichung, in der auch der theoretische Aspekt der Untersuchungen nicht zu kurz kommen durfte. Dr. Kucherenko übernahm deshalb die theoretische Beschreibung der Ergebnisse in dieser Arbeit, die ihm die Möglichkeit gab, das vorgeschlagene Modell zur Beschreibung der gefundenen 4f-Dispersion ausführlich darzulegen.

Bei dieser Hybridisierung von *d*-artigen Valenzbandzuständen mit lokalisierten 4f-Zuständen kommt es im Allgemeinen zu einer Mischung der Zustände. Anschaulich kann man diese Mischung durch die Ausbildung von symmetrischen und anti-symmetrischen Linearkombinationen der beiden beteiligten Wellenfunktionen deuten. Dadurch ändert sich auch der Drehimpulscharakter der Zustände als Funktion des *k*-Vektors, so dass es zu starken Intensitätsschwankungen der Zustände als Funktion des Emissionswinkels im Photoemissionsexperiment kommt. Dieser Aspekt wurde in dieser Arbeit ebenfalls gemeinsam mit Dr. Kucherenko untersucht, in dem die Photoemissionswirkungsquerschnitte bei den Messungen als Funktion der jeweiligen Polarisation des verwendeten Synchrotronlichtes und der gewählten experimentellen Geometrie des Versuchsaufbaus analysiert wurden. Damit ließen sich dann in weiteren Experimenten die beobachteten Intensitätsschwankungen in einfacher Weise erklären.

- 5.) D.V. Vyalikh, **S. Danzenbächer**, A. N. Yaresko, M. Holder, Yu. Kucherenko, C. Laubschat, C. Krellner, Z. Hossain, C. Geibel, M. Shi, L. Patthey, and S. L. Molodtsov, Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 056402, "Photoemission Insight into Heavy-Fermion Behavior in YbRh_2Si_2 "

Für das Verständnis der thermodynamischen und elektronischen Transporteigenschaften der Festkörper ist hauptsächlich der genaue Verlauf der Bandstruktur in der Nähe der Fermienergie von Bedeutung. Aus diesem Grund konzentrierten sich die Untersuchungen hier hauptsächlich auf das Dispersionsverhalten der Yb^{2+} -Volumenkomponente in der Nähe der Fermienergie im Photoemissionsspektrum der Verbindung YbRh_2Si_2 . Am $\bar{\Gamma}$ -Punkt kommt es hier zu einer Wechselwirkung von einem parabolischen Valenzband mit den 4f-Zuständen, wodurch es zu einer deutlichen Dispersion der ansonsten lokalisierten 4f-Zustände kommt.

Ziel dieser Untersuchung war es nun experimentell nachzuweisen, dass es sich

hierbei tatsächlich um eine Wechselwirkung von Zuständen mit ähnlicher Symmetrie handelt, so wie es die vorgeschlagene Beschreibung in unserem vereinfachten PAM vorsieht. Als Erweiterung zu den früheren Untersuchungen an dieser Substanz kam dabei die Methode des zirkularen Dichroismus zum Einsatz.

Diese Methode, bei der die Anregung mit zirkular polarisiertem Licht erfolgt, wird normalerweise für die Untersuchung magnetischer Systeme eingesetzt. Zirkular polarisiertes Licht kann man dabei als Überlagerung von zwei senkrecht zueinander stehenden linear polarisierten elektromagnetischen Wellen beschreiben, die eine Phasenverschiebung von $\pm\pi/2$ zueinander aufweisen. Dabei hat das Vorzeichen der Phasenverschiebung Auswirkungen auf die Größe der zugehörigen Wirkungsquerschnitte beim Photoemissionsprozess mit links- bzw. rechts-zirkularem Licht.

Für nichtmagnetische Proben erfordert ein solcher Dichroismuseffekt eine spezielle Symmetrie im Experiment. Der k -Vektor des einfallenden Photons, des ausgelösten Elektrons und der Oberflächenvektor der Probe dürfen nicht komplanar sein, damit dieser Effekt auch an nichtmagnetischen Proben nachweisbar ist. Auf diese Weise können Zustände mit ähnlicher Symmetrie durch ihr ähnliches Intensitätsverhalten beim Wechsel von links- auf rechts-zirkularem Licht in der Photoemission identifiziert werden.

Mit dieser Untersuchung konnte gezeigt werden, dass die beteiligten Zustände, die miteinander hybridisieren, tatsächlich ein gleiches Dichroismusverhalten aufweisen, es also zu einer Wechselwirkung von Zuständen mit ähnlicher Symmetrie kommt.

Durch eine enge Kooperation mit Dr. Yaresko konnten diese experimentellen Ergebnisse auch mit entsprechenden Rechnungen für das Dichroismusverhalten verglichen werden, die zu übereinstimmenden Ergebnissen kamen.

Der eigene Anteil an der Arbeit lag dabei hauptsächlich in den gemeinsamen Vorbereitungen, der Durchführung der Experimente an der Swiss Light Source (SLS), der Erstellung und der Diskussion des Textes für die Veröffentlichung mit Dr. Vyalikh, Dr. Molodtsov und M. Holder. Die Auswertung aller Messdaten und die Erstellung aller graphischen Abbildungen für die Veröffentlichung fiel dabei wieder vollständig in meinen Aufgabenbereich. Die verwendeten YbRh_2Si_2 -Proben wurden wie zuvor von der Arbeitsgruppe von Dr. C. Geibel gezüchtet, charakterisiert und zur Verfügung gestellt.

- 6.) D.V. Vyalikh, **S. Danzenbächer**, Yu. Kucherenko, C. Krellner, C. Geibel, C. Laubschat, M. Shi, L. Patthey, R. Follath, and S.L. Molodtsov, Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 137601, "Tuning the Hybridization at the Surface of a Heavy-Fermion System"

Diese Veröffentlichung beschäftigt sich mit der Idee, das Hybridisierungsverhalten zwischen Valenzbändern und lokalisierten $4f$ -Elektronen im Bereich der Oberfläche der Substanz YbRh_2Si_2 künstlich zu beeinflussen, um damit das vorgeschlagene Beschreibungsmodell der Hybridisierung noch genauer überprüfen zu können. Um das zu realisieren, wurde schrittweise eine Adsorbatschicht aus Silberatomen auf eine Si-beckte Substratoberfläche von YbRh_2Si_2 aufgedampft und der Einfluss dieser Ag-Atome auf die Banddispersionen und Hybridisierungen mittels winkelauflöster Photoemission untersucht.

Wie unsere Untersuchungen zeigen, bilden die Silberatome auf der Oberfläche eine strukturell geordnete physisorbierte Schicht, ohne wesentlich mit ihr chemisch zu reagieren. Es kommt lediglich zu einem geringfügigen Ladungstransfer vom Silber zum Substrat, wobei aus Gründen der Ladungsneutralität die transferierten Elektronen im Bereich der YbRh_2Si_2 -Oberfläche verbleiben.

Wird eine geschlossene Ag-Schicht auf das Substrat aufgebracht, so bilden sich zusätzlich zu den Valenzbändern des Substrates noch Quantentrogzustände und Oberflächenzustände in der Silberschicht aus, die für nichtreaktive Silberschichten charakteristisch sind und für eine gute Homogenität ohne eine chemische Reaktion der aufgedampften Schicht sprechen.

Durch das Aufbringen der Ag-Atome verschieben sich einige Rh-Bänder energetisch, während andere nicht beeinflusst werden. Von Dr. Kucherenko durchgeführte Bandstrukturberechnungen an Slabs dieser Verbindung, die in gewisser Weise das Oberflächenverhalten berücksichtigen, bestätigten unseren Verdacht, dass die Bänder, die aus oberflächennahen Zuständen gebildet werden, stärker vom Aufbringen einer Adsorbatschicht beeinflusst werden als tiefer liegende Lagen, was gut mit dem experimentell beobachteten Verhalten übereinstimmt. Das erklärt auch, warum sich ein Vergleich der von uns gemessenen Banddispersionen mit den Berechnungen einer Volumenbandstruktur von YbRh_2Si_2 nicht deckt. Die Lage der Valenzbänder an der Oberfläche der Proben spiegeln demnach nicht das Volumenverhalten der Proben wider, sondern sind stark durch die jeweilige Oberfläche beeinflusst.

Bei der schrittweisen Aufbringung von Silberatomen auf die Oberfläche im Experiment vergrößert sich der energetische Abstand der Valenzbänder zu den $4f$ -Zuständen, so dass die Hybridisierung zwischen beiden Zuständen stetig abnimmt, was sehr gut mit den Vorhersagen im Rahmen unseres vereinfachten PAM übereinstimmt. Gleichzeitig stellt diese Methode der Beeinflussung der Hybridisierungsstärke auch einen neuen und einfachen Weg zur systematischen Untersuchung von stark korrelierten Elektronensystemen dar und erweitert damit die schon existierenden Methoden, die mit statischem oder chemischem Druck oder mit dem Anlegen von Magnetfeldern an Proben arbeiten, um das Korrelationsverhalten zu beeinflussen.

Auch bei diesen Untersuchungen wurden die Proben vom MPI CPfS in Dresden zur Verfügung gestellt. Allerdings erfolgte die Bedampfung der Oberfläche mit Sil-

beratomen direkt bei den Photoemissionsmessungen und stellen somit einen eigenen Präparationsschritt dar, der gemeinsam mit Dr. Vyalikh durchgeführt wurde. Die Erstellung und die Diskussion des Textes für die Veröffentlichung erfolgte dann im Wesentlichen wieder gemeinsam mit Dr. Vyalikh und Dr. Kucherenko.

- 7.) **S. Danzenbächer**, D.V. Vyalikh, Yu. Kucherenko, A. Kade, C. Laubschat, N. Caroca-Canales, C. Krellner, C. Geibel, A.V. Fedorov, D.S. Dessau, R. Follath, W. Eberhardt, and S.L. Molodtsov, Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 026403, "Hybridization Phenomena in Nearly Half-Filled *f* Shell Electron Systems: Photoemission Study of EuNi_2P_2 "

Um das vorgeschlagene Modell zur Beschreibung der Hybridisierung von $4f$ -Elektronen mit Valenzbandzuständen auf seine Allgemeingültigkeit zu testen, reicht es nicht aus, es nur an Ce- oder Yb-Systemen zu überprüfen. Prinzipiell sollte es auf alle $4f$ -Systeme anwendbar sein. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit erstmalig versucht, eine gemischvalente Eu-Verbindung zu analysieren. Da in diesem Fall das Endzustandsmultiplett in der Photoemission eine kompliziertere Multiplettstruktur aufweist, ist eine solche Untersuchung deutlich schwieriger. Für ein besseres Verständnis der Hybridisierungsvorgänge in Festkörpern ist sie aber von relevanter Bedeutung.

Eine genaue Analyse der winkelaufgelösten Photoemissionsdaten der EuNi_2P_2 -Proben zeigte, dass es tatsächlich Wechselwirkungen des $4f$ -Endzustandsmultipletts mit Valenzbändern gibt. Allerdings konnte diese Wechselwirkung experimentell nur in einem bestimmten Punkt der Brillouin-Zone beobachtet werden. Bandstrukturrechnungen von Dr. Kucherenko lieferten schnell eine Erklärung für dieses ungewöhnliche Verhalten: Nur in diesem speziellen Punkt in der Brillouin-Zone besitzen die Ni $3d$ -Bänder die richtige Symmetrie und auch die richtige Bindungsenergie, um überhaupt im Rahmen unseres Modells mit den $4f$ -Elektronen wechselwirken zu können. Des Weiteren zeigte sich, dass dieses Hybridisierungsverhalten des Endzustandes in der Photoemission stark von der Polarisationsrichtung des verwendeten Lichtes abhängt. Im Experiment konnte die Hybridisierung nur mit vertikal polarisiertem Licht in diesem Punkt der Brillouin-Zone nachgewiesen werden, da nur dieses Licht eine Anregung in einen Zustand mit der richtigen Symmetrie erlaubt.

Die Untersuchungen beweisen damit eindeutig, dass unser vorgeschlagenes Beschreibungsmodell prinzipiell auf beliebige $4f$ -Systeme anwendbar sein sollte, wenn man jede $4f$ -Multiplettkomponente einzeln mit dem Valenzband wechselwirken lässt und dann anschließend alle einzelnen Beiträge zu einem Spektrum aufsummiert.

Die einkristallinen Proben für diese Untersuchungen wurden wieder durch die

Arbeitsgruppe von Dr. C. Geibel zur Verfügung gestellt. Die Photoemissionsmessungen erfolgten gemeinsam durch Dr. Vyalikh, Dr. Molodtsov und mich. Die Aufgabe der Auswertung der Messdaten und der Erstellung der graphischen Darstellungen für die Veröffentlichung habe ich übernommen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Habilitationsschrift befasst sich mit Seltenerdverbindungen, bei denen elektronische Korrelationsphänomene wie magnetische Ordnung, Supraleitung und Schwer-Fermion-Eigenschaften in Konkurrenz zueinander stehen oder miteinander koexistieren. Schlüssel zum Verständnis dieser Phänomene ist das Verhalten der $4f$ Elektronen, die einerseits räumlich stark an den Seltenerdionen lokalisiert sind und dadurch einen Großteil ihrer atomaren magnetischen Eigenschaften im Festkörper bewahren, andererseits aber ganz offensichtlich mit Valenz- und Leitungselektronen in Wechselwirkung treten und mittels dieser Wechselwirkung auch untereinander koppeln können. Infolge der Lokalisierung der $4f$ -Zustände entzieht sich diese Wechselwirkung weitgehend einer Beschreibung im Rahmen der Bandstrukturtheorie, doch hat sich in den letzten 20 Jahren das Anderson-Modell als theoretischer Zugang bewährt, in dem die Wechselwirkung durch "Hopping"-Prozesse zwischen $4f$ - und Valenzbandzuständen beschrieben wird. Dabei ist in der Vergangenheit allerdings fast ausschließlich das "Single Impurity Anderson Model" (SIAM) zum Einsatz gekommen, bei dem nur die Wechselwirkung isolierter $4f$ -Zustände mit der Valenzbandzustandsdichte betrachtet wird, da die theoretische Behandlung des allgemeineren "Periodic Anderson Model" (PAM) bisher wie die Bandstrukturrechnungen am Problem der Transformation lokaler Wechselwirkungen in den Impulsraum scheiterte. Experimentell erlaubt die Photoelektronenspektroskopie an Hand direkter Spektroskopie der $4f$ -Zustände die Voraussagen des SIAM zu überprüfen. Die Beobachtung dispersiver $4f$ -Emissionen bei winkelaufgelöster Photoemission (ARPES) zeigt dabei klar die Grenzen dieses Modells. Es war daher das Ziel der vorliegenden Arbeit, nach einfachen Näherungen zur Behandlung des PAM zu suchen und mit Hilfe hochauflösender ARPES-Messungen an einkristallinen Proben die physikalische Relevanz dieser Näherungen zu überprüfen.

Ein entsprechendes Näherungsverfahren wurde in enger Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. Yuri Kucherenko von der Akademie der Wissenschaften der Ukraine, Kiev, entwickelt, das darauf basiert, die $4f$ - und Valenzelektronen zunächst unabhängig von einander mit einer atomaren Multiplett-Theorie beziehungsweise Bandstrukturtheorie zu behandeln und die Wechselwirkung nachträglich als eine

Art "Störung" einzuführen. Dieses Modell wurde dabei ursprünglich zur Behandlung von Ce-Systemen entwickelt und anschließend auf Yb-Verbindungen ausgedehnt, indem für die $4f^{14}$ - und $4f^{13}$ -Konfigurationen eine Darstellung als $4f$ -Lochzustände gewählt wurde.

Die Kernaussagen dieses Näherungsverfahrens können wie folgt zusammengefasst werden:

- Dem unhybridisierten $4f^1$ -Zustand wird zunächst formal eine k -Abhängigkeit der Energie über die Beziehung $\epsilon(k) = \epsilon_f = \text{konst.}$ zugeordnet, wobei ϵ_f ein im Prinzip freier Parameter ist, der auf Grund der atomaren Bindungsenergien und thermochemischer Argumente für die jeweilige Verbindung weitgehend festgelegt werden kann.
- Die Berechnung der unhybridisierten Blochwellen des Valenzbands erfolgt im Rahmen von LDA-Bandstrukturrechnungen, bei denen die $4f$ -Zustände als Rumpfelektronen behandelt werden oder wahlweise das Seltenerdelement durch eines der Elemente Sr, Y, Ba, La oder Lu ersetzt wird, bei denen die $4f$ -Zustände weit oberhalb bzw. (bei Lu) weit unterhalb der Fermienergie liegen.
- Um der Oberflächensensitivität des Photoemissionsexperiments gerecht zu werden, können Rechnungen in "Slab"-Geometrie durchgeführt werden, um eventuelle Änderungen der elektronischen Struktur an der Oberfläche zu berücksichtigen.
- Um das Problem starker lokaler Wechselwirkungen U_{ff} zwischen zwei $4f$ -Elektronen am gleichen Gitterplatz zu umgehen, beschränkt sich die Näherung im Grenzwert $U_{ff} \rightarrow \infty$ auf die Betrachtung von nur zwei $4f$ -Konfigurationen, die sich durch einfache Transformationen auf effektive $4f^0$ - und $4f^1$ -Konfigurationen abbilden lassen.
- Die Hybridisierung kann jetzt für jeden k -Vektor einzeln und unabhängig von anderen k -Vektoren betrachtet werden und wird proportional zum Überlapp der Wellenfunktionen angesetzt, gewichtet mit dem f -Charakter der Valenzbandzustände am Ort des Seltenerdatoms.
- Als Proportionalitätskonstante wird ein Hybridisierungsparameter Δ eingeführt, der als einziger echter freier Parameter an die experimentellen Daten angepasst wird und innerhalb einer Verbindungsserie im Rahmen der Lanthanidenkontraktion mit der Ordnungszahl monoton von $\Delta \cong 0.9$ bei Ce auf $\Delta \cong 0.35$ bei Eu und $\Delta \cong 0.2$ bei Yb abnimmt. Multipliziert man Δ mit dem

Überlapp der Wellenfunktionen am Ort des Seltenerdatoms, erhält man die Hybridisierungsenergie im Rahmen des Modells.

- Die Diagonalisierung des parametrisierten Hamiltonoperators ergibt den Verlauf der Hybridbänder am jeweiligen k -Vektor.
- Die Verwendung von Zustandsdichten anstelle der k -dispersiven Valenzbänder erlaubt zusätzliche Rechnungen im SIAM, wobei mit endlichem U_{ff} auch effektive $4f^n$ -Zustände zugelassen sind und damit auch die im Experiment bei höheren Bindungsenergien auftretenden $4f$ -Endzustandskonfigurationen simuliert werden können.

Als besonderes Highlight dieser Arbeit konnte erstmals gezeigt werden, dass eine Dispersion auch beim $4f$ -Multiplett von Eu auftritt und in der Modellrechnung korrekt reproduziert wird. Dies zeigt, dass das Beschreibungsmodell für alle Seltenen Erden einsetzbar sein sollte. Die durchgeführten Untersuchungen stellen damit einen soliden Startpunkt für weiterführende Arbeiten auf diesem Gebiet dar, die auch nach dem Abschluss dieser Habilitationsarbeit in der Arbeitsgruppe fortgesetzt werden. Einige dieser Untersuchungen befinden sich gerade in der Bearbeitung und müssen noch vollständig ausgewertet werden, einige sind aber schon weitgehend abgeschlossen. Von diesen Arbeiten soll zum Abschluss dieser Habilitationsschrift nur eine Untersuchung [49] kurz beschrieben werden.

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. B. Büchner vom IFW Dresden konnte bei Bessy II das "1³-ARPES"-Instrument (siehe Abbildung 6.1) aufgebaut werden, das bei Probentemperaturen von unter 1 K winkelauflöste Photoemissionsmessungen mit Auflösungen bis zu 1 meV erlaubt.

Mit diesem Instrument ist es in jüngsten Experimenten gelungen, bei der Verbindung YbRh₂Si₂ die Kristallfeldaufspaltung des $4f^{7/2}$ Zustandes mittels Photoemission experimentell zu beobachten und die individuellen Dispersionen der einzelnen Zustände nachzuweisen. Da es sich dabei um 4 einzelne Zustände in einem sehr schmalen Energienbereich von 50 meV in der Nähe der Fermi-Energie handelt, konnten diese Zustände bis vor kurzen mittels Photoemission nicht einzeln aufgelöst werden.

Die Abbildung 6.2 zeigt die ersten Ergebnisse solcher Messungen für verschiedene Polarisationen des einfallenden Lichtes bei einer Photonenenergie von $h\nu = 45$ eV. Zwei Rh-4d-Bänder (1) und (2) erreichen am $\bar{\Gamma}$ -Punkt die Fermi-Energie und wechselwirken mit den 4 kristallfeldaufgespaltenen Zuständen I, II, III, und IV. Dadurch kommt es am $\bar{\Gamma}$ -Punkt zu Dispersionen und Wechselwirkungen dieser $4f$ -Zustände untereinander. Der Zustand "IV" wird dabei sogar komplett über die Fermi-Energie gedrückt und kreuzt zuvor einen weiteren $4f$ -Kristallfeldzustand

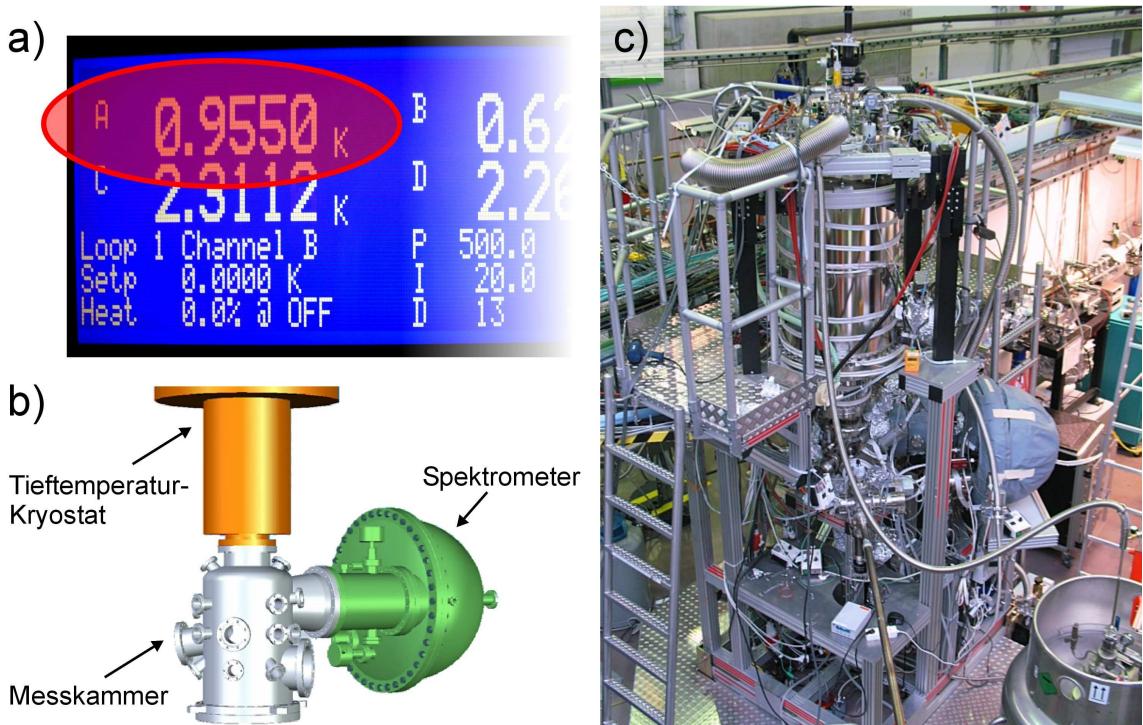


Abbildung 6.1: End-Station der 1^3 -Messapparatur bei Bessy II. a) Temperaturanzeige der Probentemperatur während der Messungen. b) Schematischer Aufbau der Anlage. c) Photo der Messapparatur.

(II), wodurch es im Kreuzungsbereich zu einer weiteren Energieaufspaltung kommt. Lokale Intensitätsvariationen als Funktion der Lichtpolarisation erlauben hierbei Aussagen über die Symmetrie einzelner Zustände.

Als erster Schritt einer Analyse wurde die Valenzbandstruktur berechnet, wobei die $4f$ -Zustände als Rumpfniveaus behandelt wurden. Abbildung 6.3 a) zeigt den Verlauf der berechneten Bänder aus einer "Slab"-Rechnung mit ihrem entsprechenden Rh- $4d$ -Drehimpulsanteil, der als Größe der Punkte dargestellt wurde. In diesem Bild erkennt man ein lochartiges Valenzband, das am $\bar{\Gamma}$ -Punkt im unhybridisierten Fall die Fermi-Energie und damit auch die (in den Rechnungen nicht enthaltenen) $4f$ -Niveaus schneidet. Durch das Einführen der $4f$ -Zustände und Einschalten der Hybridisierung sollte diese energetische Entartung aufgehoben werden und das Band unter die Fermi-Energie gedrückt werden, wie es die Messungen der Abbildung 6.2 zeigen.

Führt man eine Simulationen ihm Rahmen des entwickelten Modells aus, wobei man die mittlere energetische Lage der einzelnen Kristallfeldzustände aus Neutronenstreudaten [50] entnimmt und bei der Hybridisierung auch die unterschiedlichen m_j berücksichtigt, so erhält man eine "Dispersion" der $4f$ -Zustände, wie es Abbil-

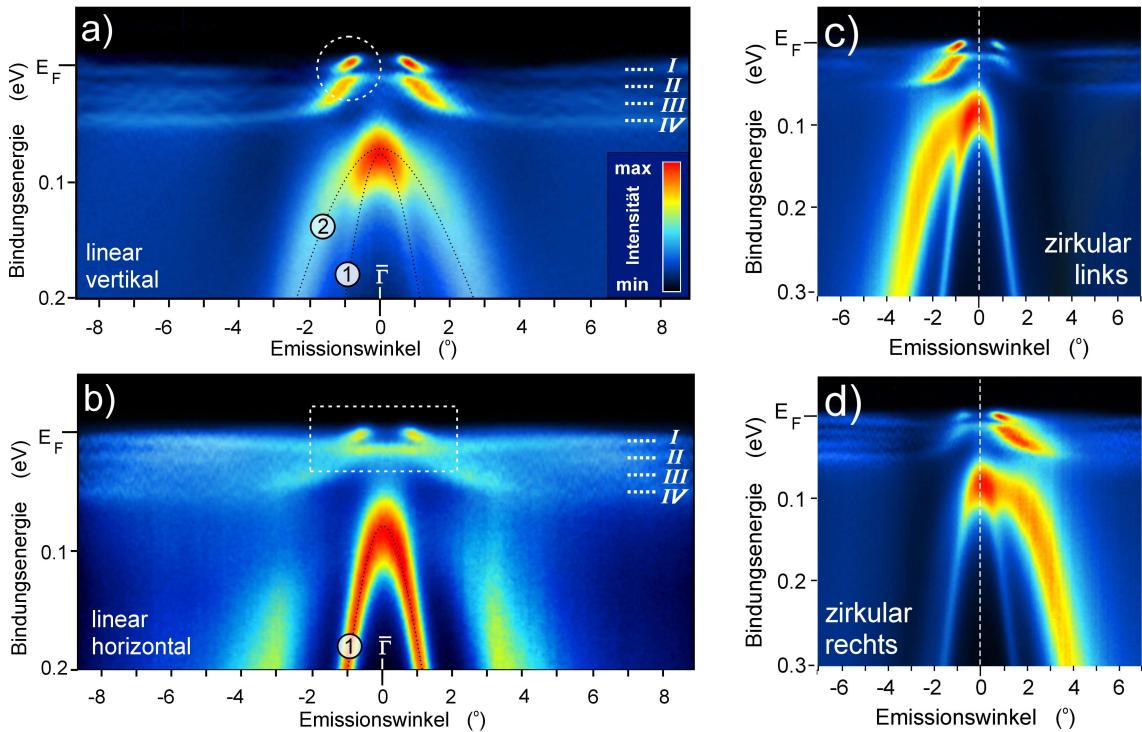


Abbildung 6.2: Winkelauflöste Photoemissionsmessungen der Verbindung YbRh_2Si_2 entlang der $\bar{\Gamma}$ - \bar{X} -Richtung der Oberflächenbrillouinzone bei einer Photonenenergie von 45 eV mit a) linear vertikaler, b) linear horizontaler und zirkularer Polarisation [c) und d)].

dung 6.3 b) zeigt. Der Zustand "IV" wird nach "oben" gedrückt, kreuzt den Zustand "II" und spaltet dabei auf. Der Zustand "I" wird dagegen durch einen Valenzbandzustand, der sich oberhalb der Fermi-Energie befindet, leicht nach "unten" gedrückt. Bei genauer Betrachtung der experimentellen Daten aus Abbildung 6.2 b) fällt auf, dass dort ein sehr ähnliches Verhalten beobachtet wird. Die Simulationen sind also in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Auch der Verlauf des hybridisierten Valenzbandes ändert sich erwartungsgemäß, wie es die Ergebnisse der Simulationen in der rechten Abbildung 6.4 a) zeigen. Alle Valenzbänder liegen jetzt unterhalb der Fermienergie.

Wenn sich darüber hinaus auch die Lage des Valenzbandes relativ zu den $4f$ -Niveaus verschiebt, so sollte sich erwartungsgemäß auch die Stärke der sichtbaren Wechselwirkung ändern.

Sowohl experimentell als auch in der Theorie lässt sich eine solche Verschiebung realisieren, in dem man die Dispersion nicht längs der Hauptsymmetrie, sondern um ein Δk verschoben parallel zur Hauptsymmetrie untersucht. Entsprechende Ergebnisse der Messungen und Simulationen sind in den linken bzw. rechten Abbildungen

gen 6.4 b) und c) dargestellt. Auch hier stimmen die Ergebnisse der Simulationen mit den experimentellen Resultaten sehr gut überein.

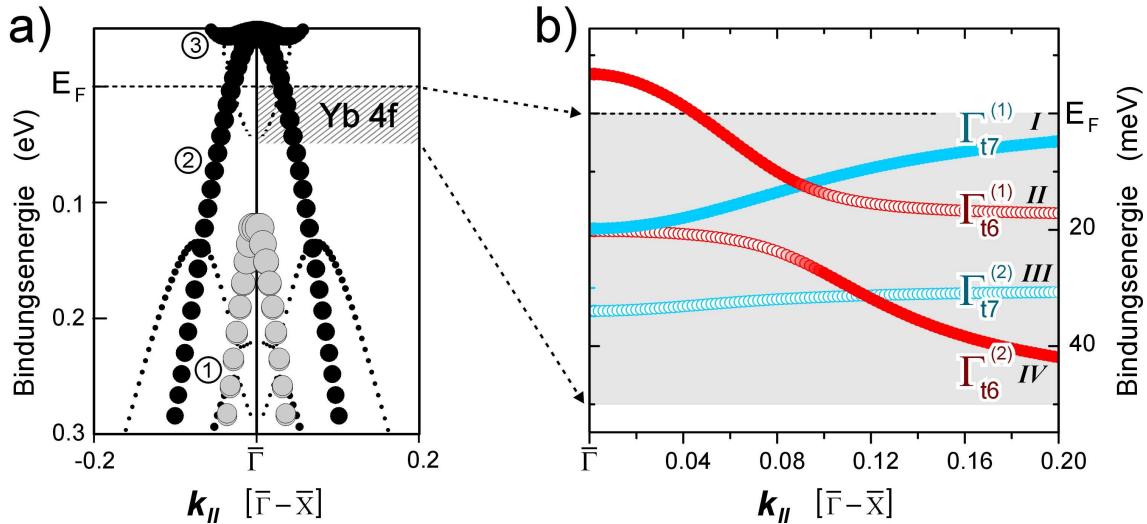


Abbildung 6.3: a) Berechnete Valenzbandstruktur für einen Si-terminierten „Slab“ von YbRh_2Si_2 entlang der $\overline{\Gamma}\text{-}\overline{X}$ -Richtung der Oberflächenbrillouinzone. Die $4f$ -Elektronen wurden dabei als lokalisierte Rumpfelektronen behandelt. Die Punktgröße entspricht dabei dem Rh- $4d$ -Beitrag der Bänder. b) Simulation der Dispersion der kristallfeldaufgespaltenen Yb $4f$ -Zustände im Rahmen des Hybridisierungsmodells.

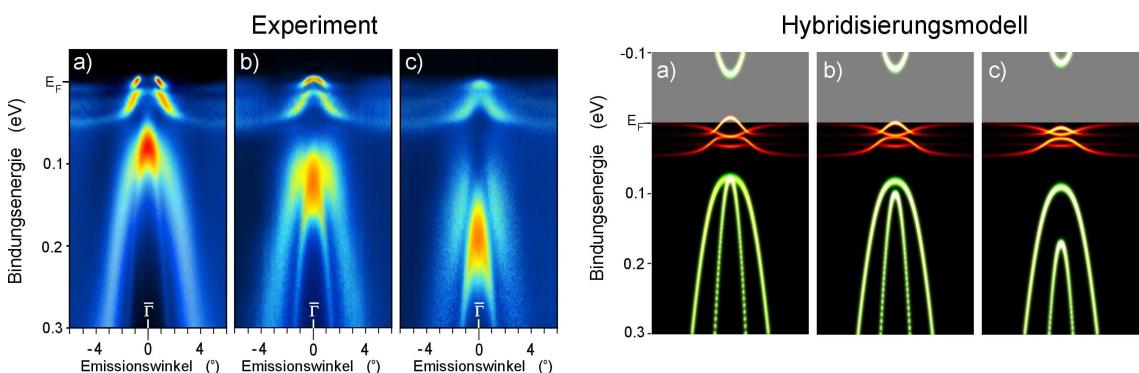


Abbildung 6.4: Links: a): Experimentelle ARPES-Spektren der Si-terminierten Oberfläche von YbRh_2Si_2 entlang der $\overline{\Gamma}\text{-}\overline{X}$ -Richtung. b) und c): Messungen parallel zur $\overline{\Gamma}\text{-}\overline{X}$ -Richtung mit einem Abstand von 0.03 bzw. 0.06 des $[\overline{\Gamma}\text{-}\overline{X}]$ -Abstandes. Rechts: Simulierte Spektren im Rahmen des Hybridisierungsmodells.

Weitere, zurzeit laufende Untersuchungen beschäftigen sich mit den Auswirkungen der Hybridisierung auf die Gestalt der Fermifläche dieser Verbindung. Zu diesem Zweck muss der gesamte k -Raum mittels Photoemission vermessen und die Daten analysiert werden. Dies ist notwendig, um sich ein möglichst komplettes Bild vom Elektronensystem in dieser Substanz zu verschaffen und auch das quantenkritische Verhalten dieser und ähnlicher Verbindungen zu verstehen.

Zusammenfassend bilden die abgeschlossenen und sehr erfolgreichen Untersuchungen eine Motivation für weitere Forschungen auf diesem interessanten Gebiet, das noch viel Freiraum für weitere experimentelle und theoretische Arbeiten lässt. Dazu gehört zum Beispiel die Anwendung der entwickelten Näherungsmethode auf magnetische Systeme. Die am Beispiel von YbRh_2Si_2 beobachtete Dispersion der Kristallfeldzustände sollte auch an solchen Systemen auftreten und Anlass zu Anomalien bei magnetischen Anregungen bieten. Ein experimenteller Zugang mittels Photoemission ist dabei in der Regel leider nicht möglich, da die betreffenden Systeme durch eine stabile ganzzahlige Valenz im Grundzustand ausgezeichnet sind und es damit keine $4f$ Photoemissionsendzustände gibt, die an der Fermikante erscheinen und mit dem Grundzustand entartet sind. Das hindert aber nicht daran, das Modell auf diese Substanzen anzuwenden, wobei geeignete Werte für den Δ -Parameter aus Messungen an analogen gemischtvalenten Verbindungen anderer Seltenerdelemente abgeschätzt werden können.

7 Publications

7.1 CePd₃

PHYSICAL REVIEW B **72**, 033104 (2005)

Wave-vector dependent intensity variations of the Kondo peak in photoemission from CePd₃

S. Danzenbächer,¹ Yu. Kucherenko,² M. Heber,^{1,*} D. V. Vyalikh,¹
S. L. Molodtsov,¹ V. D. P. Servedio,^{1,†} and C. Laubschat¹

¹Institut für Festkörperphysik, TU Dresden, D-01062 Dresden, Germany

²Institute of Metal Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, UA-03142 Kiev, Ukraine

(Received 6 May 2005; published 13 July 2005)

Strong angle-dependent intensity variations of the Fermi-level feature are observed in the $4d \rightarrow 4f$ resonant photoemission spectra of CePd₃(111), that reveal the periodicity of the lattice and largest intensity close to the $\bar{\Gamma}$ points of the surface Brillouin zone. In the framework of a simplified periodic Anderson model the phenomena may quantitatively be described by a wave-vector dependence of the electron hopping matrix elements caused by Fermi-level crossings of non-4f-derived energy bands.

DOI: 10.1103/PhysRevB.72.033104

PACS number(s): 71.20.Eh, 71.27.+a, 79.60.-i

In Ce compounds, interaction of localized 4f states with itinerant valence-band (VB) states may lead to a number of fascinating phenomena ranging from valence instabilities to heavy-fermion and even non-Fermi-liquid behavior [51]. Although part of physical properties of these compounds may be understood in the framework of local-density approximation (LDA) band-structure calculations, the latter are not able to account properly for the correlated nature of the f electrons. For the latter, localized approaches are applied based on the Kondo or Anderson hamiltonians. Particularly in electron spectroscopies, where hybridization of f and VB states leads to the appearance of different 4f configurations in the final states, application of the single-impurity Anderson model (SIAM) [14] was very successful allowing a

quantitative correlation of spectroscopic data with the thermodynamic and magnetic properties of the materials (see, for example, Ref. [15, 38]). A shortcoming of this model, however, is its restriction to an isolated f impurity that ignores any influence of the periodicity of the lattice on the f state and its interaction with the VB. Taking into account these effects leads to the periodic Anderson model (PAM) for which, however, realistic approaches are presently still missing [52, 53].

Experimentally, in particular angle-resolved photoemission (PE) has been used to search for inconsistencies of SIAM that make use of PAM necessary. In PE spectra, the Ce $4f$ emissions reveal a characteristic double peak structure consisting of a spin-orbit split Fermi-level feature related to the Kondo resonance and a broad peak at about 2 eV binding energy (BE) that corresponds roughly to the $4f^0$ final state expected for photoionization of a $4f^1$ ground state. In the light of PAM, BE and intensity variations of these features as a function of electron wave vector \mathbf{k} are expected being particularly strong for the Fermi-level peak. Respective experiments are difficult to perform, since single-crystalline surfaces are needed and a proper discrimination of $4f$ and VB emissions must be performed. Additionally, energy dispersions are expected to be of the order of only 10 meV, and their analysis is complicated by the vicinity of the Fermi energy (E_F). In fact, in a few cases energy dispersions [40–45] and \mathbf{k} -dependent intensity variations [43, 45, 54] were reported and qualitatively interpreted in the light of PAM. A quantitative description of the phenomena in relation to the VB structure however is still lacking.

In the present Letter we report on an angle-resolved resonant PE study of CePd₃(111) performed at the $4d \rightarrow 4f$ absorption threshold in order to enhance contributions of $4f$ states to the PE signal. While BE variations of the individual spectral $4f$ components are found to be not larger than 30 meV, strong \mathbf{k} -dependent intensity variations with respect to the intensity of the ionization peak are observed for the Fermi-level feature. These variations reflect the periodicity of the lattice and reveal largest intensity close to the $\bar{\Gamma}$ points of the surface Brillouin zones (BZ). The phenomenon is analyzed in the framework of a simplified PAM where less probable on-site double-occupation of $4f$ states is neglected in order to achieve \mathbf{k} conservation upon interaction. In this case, the intensity of the Fermi-level feature is directly related to the dispersive properties of the VB states and becomes particularly large at those points of \mathbf{k} space where the BE of the VB states approaches E_F . Taking VB dispersions from LMTO-slab calculations good agreement between theory and experiment is achieved.

Angle-resolved resonant PE experiments at the $4d \rightarrow 4f$ absorption threshold were performed with synchrotron radiation provided by the U49/2-PGM-1 undulator beamline of BESSY II. A hemispherical Thermo-VG CLAM-IV analyzer tuned to an energy resolution of 25 meV (FWHM) and an angular resolution better than 1° was used. Epitaxial CePd₃ films with thicknesses of approximately 100 Å were grown

on a clean W(110) substrate by thermal deposition of stoichiometric amounts of Pd and Ce and subsequent annealing [55]. The resulting LEED pattern revealed a sharp (2×2) overstructure with respect to the spots of a pure Pd(111) film as expected for the (111) surface of CePd₃ (cubic AuCu₃ structure) [55]. During vapor deposition as well as for the PE experiments the substrate temperature was held below 90 K. The base pressure in the ultra-high vacuum system was in the upper 10⁻¹¹-mbar range and raised only shortly to 1×10⁻⁹ mbar during sample preparation. Oxygen and carbon contaminations were checked monitoring the respective VB signals and found to be negligible.

Fig. 7.1 shows a three dimensional plot of a series of on-resonance PE spectra taken at 121 eV photon energy and different emission angles corresponding to a variation of the parallel component of the \mathbf{k} vector along the $\overline{\Gamma} - \overline{K} - \overline{M} - \overline{K} - \overline{\Gamma}$ direction in the surface BZ. At this photon energy the 4f photoemission cross section is strongly enhanced by a Fano resonance, while contributions from the VB emissions are negligibly small due to a Cooper minimum of the Pd 4d cross section. The

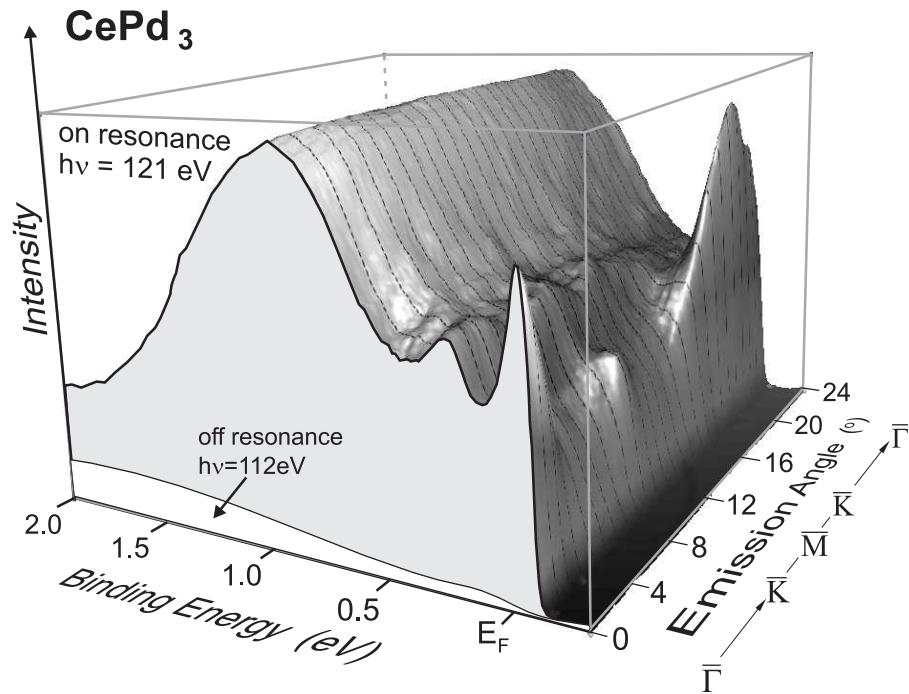


Figure 7.1: Experimental on-resonance PE spectra of CePd₃ taken at the 4d → 4f excitation threshold ($h\nu = 121$ eV) at different emission angles (Θ) and normalized to maximum intensity of the ionization peak. The subspectrum illustrates valence-band contributions as observed off resonance at 112 eV photon energy, normalized to the same photon flux as the corresponding on-resonance spectrum ($\Theta = 0^\circ$).

latter is illustrated in Fig. 7.1 by the blank subspectrum area, that shows the VB signal in normal emission geometry observed at the Fano off resonance ($h\nu=112$ eV) normalized to the same photon flux as the corresponding on-resonance spectrum. The on-resonance spectra are normalized to maximum intensity of the ionization peak. The Fermi-level peak reveals large intensity close to the $\bar{\Gamma}$ point. Upon leaving the $\bar{\Gamma}$ -point region, the intensity decreases strongly and arrives again at a small local maximum in the region of the \bar{M} point. The spin-orbit split side-band at about 300 meV BE, on the other hand, reveals almost constant intensity and increases its BE by about 30 meV when going from $\bar{\Gamma}$ to \bar{M} . Thus, the intensity variation of the Fermi-level peak cannot be ascribed to photoelectron diffraction effects but reflects an intrinsic electronic property. Similar, although less dramatic effects have been reported for CePt_{2+x} [43, 54] and CeBe₁₃ [45] where the intensity variations were tentatively ascribed to a dispersing band that crosses the Fermi energy [54] or a \mathbf{k} -vector dependence of hybridization [43].

Starting point of our analysis of the measured PE spectra is the PAM:

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_{\mathbf{k},\sigma} \varepsilon(\mathbf{k}) d_{\mathbf{k}\sigma}^+ d_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k},\sigma} \varepsilon_f(\mathbf{k}) f_{\mathbf{k}\sigma}^+ f_{\mathbf{k}\sigma} \\
 &\quad + \sum_{\mathbf{k},\sigma} V_{\mathbf{k}}(\varepsilon) (d_{\mathbf{k}\sigma}^+ f_{\mathbf{k}\sigma} + f_{\mathbf{k}\sigma}^+ d_{\mathbf{k}\sigma}) \\
 &\quad + \frac{U_{ff}}{2} \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma}^f n_{i,-\sigma}^f \\
 &= \sum_{\mathbf{k}} h_0(\mathbf{k}) + u,
 \end{aligned} \tag{7.1}$$

where the extended VB states $|\mathbf{k}\sigma\rangle$ have a dispersion $\varepsilon(\mathbf{k})$ and are described by creation (annihilation) operators $d_{\mathbf{k}\sigma}^+$ ($d_{\mathbf{k}\sigma}$). The operator $f_{\mathbf{k}\sigma}^+$ creates a f electron with momentum \mathbf{k} , spin σ , and energy $\varepsilon_f(\mathbf{k})$. We assume that a non-hybridized f band has no dispersion: $\varepsilon_f(\mathbf{k}) = \varepsilon_f$. The two electron subsystems (VB and f states) are coupled via a hybridization $V_{\mathbf{k}}(\varepsilon)$, and finally U_{ff} is the Coulomb repulsion between two f electrons localized on the same lattice site. The transformation of the latter term to a \mathbf{k} representation leads to a mixing of states with different \mathbf{k} values, which makes the problem difficult to handle quantitatively. However, if U_{ff} is sufficiently large with respect to $|\varepsilon_f|$ and $V_{\mathbf{k}}$, contributions of the $4f^2$ configuration to the ground and excited states become negligibly small as compared to contributions of the $4f^0$ and $4f^1$ configurations. In fact, this condition is roughly fulfilled for Ce transition-metal compounds. In these systems U_{ff} amounts to 7 eV, while $|\varepsilon_f|$ is of the order of 1 eV and the hybridization parameter is even less than $|\varepsilon_f|$ [15, 18, 38]. For $U_{ff} \rightarrow \infty$ the probability to find two f electrons localized on the same site becomes zero, and the problem could be solved by diagonalizing the hamiltonian

$h_0(\mathbf{k})$ that describes a coupling of a f electron with the energy ε_f to VB states with a specific wave vector \mathbf{k} . In this way the problem formally reduces to the one of SIAM with the only difference that the density of states (DOS) used in SIAM is now replaced by a \mathbf{k} -dependent energy distribution of states [18]. Since results of SIAM are usually not strongly affected by the neglecting of $4f^2$ contributions, one may expect that at least qualitatively our model leads to a correct description of the experimental data.

As a first step of our theoretical treatment we performed calculations of the VB structure of CePd₃ by means of the LMTO method [21]. In the calculations Ce was replaced by La in order to suppress contributions of Ce $4f$ states to the VB DOS. The second step was the calculation of the spectral function using the simplified PAM as described above. Values taken directly from the band-structure calculations were the energies of the valence bands $\varepsilon(\mathbf{k})$ as well as the coefficients $c_l(\varepsilon, \mathbf{k})$ of the l -projected local expansion of the Bloch functions at the La site. Due to symmetry requirements the localized $4f$ states couple only to those VB states that reveal non-negligible local f contributions inside the rare-earth atomic sphere. Consequently, the hybridization matrix element was chosen to be proportional to the respective coefficients:

$$V_{\mathbf{k}}(\varepsilon) = \Delta \cdot c_f(\varepsilon, \mathbf{k}) \quad (7.2)$$

whereby Δ (like ε_f) is treated as a constant, but adjustable parameter.

In the kinetic energy range of the experiment (~ 115 eV) the mean free path of the photoelectrons amounts to only ~ 4.5 Å (Ref. [56]). In order to account for surface effects in the VB DOS, we calculated the electronic structure of a five-layer slab constructed from (111) atomic planes. Then, the PE spectral functions were simulated as superposition of weighted contributions from different atomic layers where the third atomic layer (in the middle of the slab) was considered as bulk. The weights were estimated to be equal to 0.41 for the surface layer, 0.24 for the second layer, and 0.35 for the bulk assuming an exponential dependence of the photoelectron escape probability.

Fig. 7.2 shows the f contributions to the local DOS of LaPd₃(111) along the $\overline{\Gamma} - \overline{K} - \overline{M}$ direction in the surface BZ for the outermost atomic layer. Near the $\overline{\Gamma}$ point energy bands crossing E_F are mainly derived from Pd p states with noticeable admixture of La and Pd d states. At the La site, these bands reveal finite f character. On a half way between $\overline{\Gamma}$ and \overline{K} no bands are found just below E_F . In the vicinity of the BZ borders, however, bands appear again in this energy region. Near the \overline{K} point as well as between the \overline{K} and \overline{M} points weak f contributions to the local DOS are visible. The respective bands are mainly derived from La d as well as Pd p and d states. Strong peaks below 2 eV BE are related to Pd $4d$ derived bands that also show finite f character at the La sites.

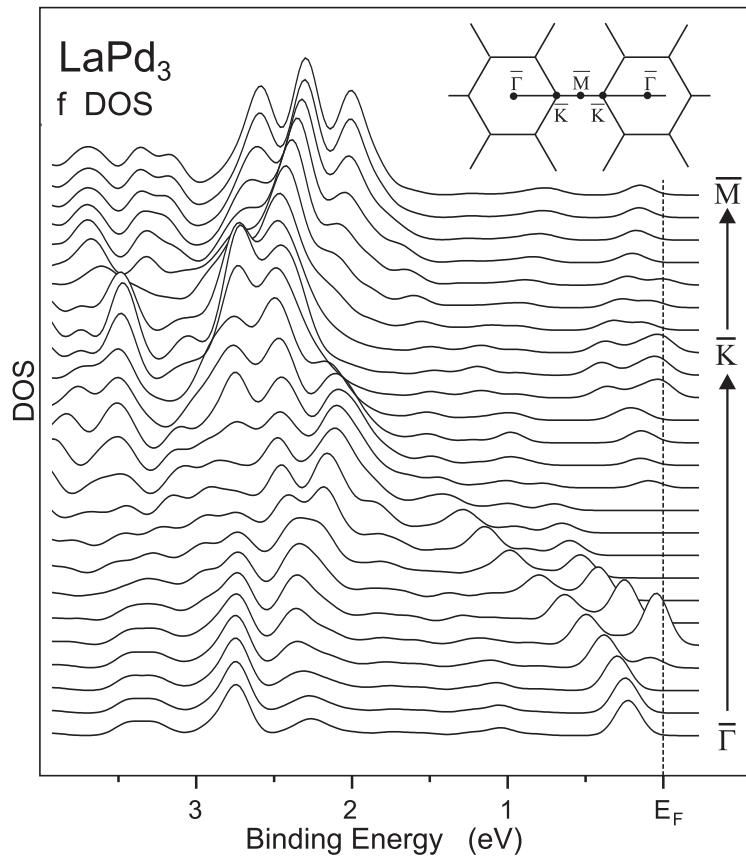


Figure 7.2: Local f DOS ($|c_f(\varepsilon, \mathbf{k})|^2$ values broadened by a Gaussian of 0.2 eV FWHM) inside the La atomic sphere for the $\text{LaPd}_3(111)$ surface layer calculated for different points along the $\bar{\Gamma} - \bar{K} - \bar{M}$ direction of the surface BZ. The results are almost independent from the actual choice of the wave vector component perpendicular to the surface, since the dispersion of energy bands is found to be negligible small in this direction.

Calculated $4f$ spectral functions for the $\bar{\Gamma}$ and \bar{K} points are presented in Fig. 7.3 in comparison with the experimental data. The spectral functions were obtained using similar parameter values as in SIAM [18, 19]: $\varepsilon_f = 1.30$ eV and $\Delta = 0.86$ eV (for the surface atomic layer, ε_f was assumed to be shifted by 0.20 eV to higher BE). An energy-dependent life-time broadening parameter in the form $\Gamma_L(E) = 0.01$ eV $+0.12E$ was used, where E denotes the BE with respect to E_F . The calculated spectra were additionally broadened with a Gaussian ($\Gamma_G = 0.03$ eV) to simulate finite instrumental resolution and an integral background was added to take into account inelastic scattering events. Close to the $\bar{\Gamma}$ point the strong VB f contributions near E_F lead to a large (spin-orbit split) peak at E_F whereas in the spectra at the \bar{K} point only two shoulders are obtained in this energy region due to the reduced f

character of the respective VB states. For \mathbf{k} points, where the VB f contributions near E_F are negligible, this spectral structure disappears.

As evident from Fig. 7.2 there is a Fermi-level crossing of a second band at about 25% of the $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ distance that should lead to even larger Fermi-level peak at this \mathbf{k} point than around the $\bar{\Gamma}$ point. Apart from the fact that the respective angular deviation (1.5° at $h\nu=121$ eV) is in the order of the accuracy of our experiment, a rigid shift of E_F by 0.2 eV to lower or higher BE would dispose this discrepancy. Energy shifts of this order of magnitude may be caused by variations of the potential in the rare-earth atomic sphere caused, e.g. by substitution of Ce by La in the electronic structure calculations.

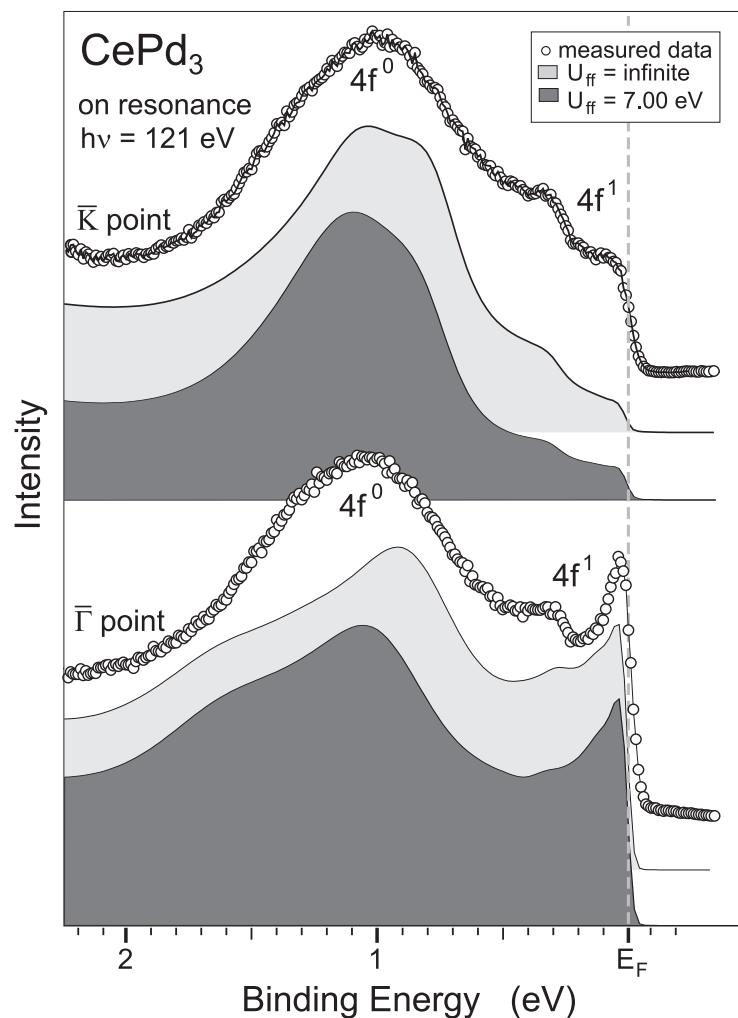


Figure 7.3: Calculated $4f$ spectral functions (light-shadowed subspectra: $U_{ff} = \infty$, $\Delta = 0.86$ eV; dark-shadowed subspectra: $U_{ff} = 7.00$ eV, $\Delta = 0.76$ eV) for the $\bar{\Gamma}$ and \bar{K} points in comparison with the experimental data (open circles).

In the calculated spectra dispersive substructures appear in the region of the ionization peak are not observed in the experimental data. The substructures reflect interactions of the ionized $4f$ -state with VB states of the same BE and are only weakly related to the ground state properties of the system. At least part of the observed discrepancy is caused by the neglecting of the f - f correlation term: First, a finite value of U_{ff} would lead to a certain integration over \mathbf{k} space and a smearing-out of substructures. The same mechanism would also cause the appearance of finite Fermi-level features even at \mathbf{k} points, where no VB states are found close to E_F , in agreement with the experiment. Second, neglecting of the correlation term leads to an overestimation of Δ , since contributions to the Fermi-level peak, that are due to direct $4f^2 \rightarrow 4f^1$ photoemission processes, are attributed to $4f^0 - 4f^1$ configuration interactions. A smaller value of Δ , however, would immediately reduce the dispersion of the ionization-peak substructures. This is illustrated by the dark-shadowed curves in Fig. 7.3, where a correlation energy, $U_{ff} = 7.00$ eV, was introduced in the same way as in SIAM [18] neglecting, off course, the effect of integration over \mathbf{k} -space.

In conclusion, intensity variations of the Fermi-energy PE peak could be related for the first time to properties of a realistic band structure of non- $4f$ derived states in the light of PAM. This method may be used in future to predict similar effects in other Ce systems and their implications to the Fermi surface. Additionally, it becomes clear why many properties of Ce systems are correctly described within LDA: there, largest f hybridizations are predicted for those regions of \mathbf{k} space, where VB states approach the f bands. This however occurs in the vicinity of E_F where the presence of VB states leads also to large hybridizations in PAM.

Acknowledgement

This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft, SFB 463, projects B2, B4, B11, and B16. Expert assistance by R. Follath and other staff members of BESSY is acknowledged.

7.2 Ce/W(110)

PRL 96, 026404 (2006)

PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending
20 JANUARY 2006

Wave-Vector Conservation upon Hybridization of $4f$ and Valence-Band States Observed in Photoemission Spectra of a Ce Monolayer on W(110)

D. V. Vyalikh,^{1,*} Yu. Kucherenko,^{1,2} S. Danzenbächer,¹ Yu. S. Dedkov,¹ C. Laubschat,¹ and S. L. Molodtsov¹¹*Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Dresden, D-01062 Dresden, Germany*²*Institute of Metal Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, UA-03142 Kiev, Ukraine*

(Received 30 September 2005; published 19 January 2006)

Angle-resolved resonant photoemission data for a hexagonally ordered monolayer of Ce on W(110) are presented. The spectra reveal a splitting of the $4f^0$ ionization peak around a point in \mathbf{k} space where a degeneracy with a valence-band state is expected. The phenomenon is described within a simple approach to the periodic Anderson model. It is found that the Ce $4f$ state forms a band and hybridization predominantly occurs between the $4f$ and the valence-band states at the same wave vector.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.026404

PACS numbers: 71.20.Eh, 79.60.Dp

The interaction of localized $4f$ states with itinerant conduction-band states leads to a series of correlation phenomena that have attracted considerable interest in the last decades. Apart from spin-polarization effects that cause magnetic coupling via the RKKY interaction, hybridization may lead to non-integer f occupations, to heavy Fermion behavior or even to a breakdown of Fermi-liquid properties [57–59]. These effects are particularly strong at the beginning and the end of the rare-earth series as well as for Sm and Eu, where the energy differences between adjacent $4f^n$ configurations are relatively small as compared to magnetically ordered systems like Gd metal.

A typical and well studied system is Ce metal where hybridization of the trivalent $4f^1(5d6s)^3$ with $4f^0(5d6s)^4$ and $4f^2(5d6s)^2$ configurations is responsible for the isostructural $\alpha - \gamma$ phase transition related to a volume collapse of 15% and a quenching of the magnetic moment at low temperatures [60]. This hybridization is reflected in photoemission (PE) by a characteristic double-peaked structure of the $4f$ spectral function, where in addition to the ionization peak at around 2 eV binding energy (BE) expected for an unhybridized $4f^1$ ground state ("4 f^0 " peak), a second feature appears at the Fermi energy (E_F) reflecting the Kondo-Suhl resonance with a final-state f occupancy close to 1. For the α -phase the relative intensity of the latter with respect to the ionization peak is much larger as for the γ -phase reflecting the increased hybridization of the ground state [61]. This effect may quantitatively be described in the light of the Gunnarsson-Schönhammer approach [15, 38] to the single-impurity Anderson model [14] (SIAM) that considers the interaction of an isolated $4f^1$ impurity at energy ε_f with surrounding valence-band (VB) states

via hopping processes characterized by a hybridization parameter Δ . Consideration of $4f^2$ configurations is possible introducing the on-site Coulomb correlation energy U_{ff} . This approach allows to relate electron spectroscopic data to results of low energy experiments like specific heat, conductivity, and magnetization measurements and was successfully applied to many rare-earth systems [62]. A natural weakness of SIAM is, however, that it ignores completely the effects of translation symmetry of structurally ordered solids. Consideration of the latter leads to the periodic Anderson model (PAM), for which, however, realistic theoretical approaches are still not available.

In PE such phenomena should be reflected by changes of the f signal as a function of wave vector (\mathbf{k} vector), and in fact weak dispersion [45, 63] and strong \mathbf{k} -dependent intensity variations of the Kondo resonance [43, 46, 54, 64] have been observed in a few cases. Recently, respective effects in CePd₃ have been discussed [46] within a simple approach, that introduces a \mathbf{k} dependence considering the discrete energy distribution of VB states at each \mathbf{k} point as obtained from the band-structure calculation instead of a VB density of states obtained by integration over all \mathbf{k} points in the Brillouin zone. In the light of this approach, large f hybridization is expected at points in \mathbf{k} space where valence bands approach the Fermi energy, and in fact good agreement between the observed intensity variations of the Kondo peak and properties of the band structure were obtained. This approach may be derived from PAM if the double occupation of the $4f$ states is ignored and \mathbf{k} conservation upon hybridization is assumed. Unfortunately, the latter is not trivial since due to the local character of the on-site Coulomb interactions the electron states with different \mathbf{k} may be coupled.

A possibility to check the validity of such an assumption is to study the behavior of the spectral function at points in \mathbf{k} space where the unhybridized f state is energetically degenerate with a VB state. Here, the model predicts a splitting of the ionization peak into two components corresponding to symmetric and antisymmetric linear combinations of the electron states. Respective effects are known from SIAM and lead, e.g. in angle-integrated PE spectra of Pr and Nd transition-metal compounds to huge splittings of the $4f$ PE signal [19, 20]. In contrast to SIAM, however, the approach to PAM predicts such splittings to be restricted to the neighborhood of the \mathbf{k} points where degeneracy occurs. Ce transition-metal compounds, however, are not suitable candidates to demonstrate this effect, since the weak dispersion of the d -bands leads to similar conditions at most points of \mathbf{k} space, and different $4f$ binding energies at the surface and in the bulk lead to a further smearing-out of the effect. An ideal candidate for such an experiment, however, is a Ce monolayer on W(110): As was shown by O. Gu *et al.* [65], Ce atoms form an ordered hexagonal overlayer on W(110) with interatomic distances shrinking continuously as Ce is added from 9% larger than that in γ -Ce to 3% smaller than that in the α -phase.

PE spectra reveal a respective increase of the Kondo-peak intensity with decreasing interatomic distances as expected for a $\gamma - \alpha$ transition. Since the overstructure is incommensurate and reveals a different symmetry as compared to the substrate surface (centered rectangular), only weak electron interactions with the substrate without a pronounced \mathbf{k} dependence are expected, and the spectra will be governed by the intrinsic properties of the two-dimensional Ce layer.

In the present contribution we show by means of angle-resolved resonant PE experiments at the Ce $4d \rightarrow 4f$ excitation threshold, that the $4f$ -derived spectral function reveals a splitting of the ionization peak just around a point in \mathbf{k} space where a band of sd character crosses the BE position, ε_f , of the unhybridized $4f^1$ state. The data are analyzed within the mentioned approach to PAM [46], and excellent agreement between the theory and the experiment is obtained. The results show, that in fact \mathbf{k} is conserved upon hybridization and confirms the validity of the respective assumption.

The experiments were performed at the Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY) using radiation from the U125/1-PGM-1 undulator. PE spectra were acquired with a VG CLAM-IV electron-energy analyser. The overall-system energy resolution accounting for the thermal broadening was set to 150 meV (FWHM) and an angular resolution better than 1° was used. A structurally ordered monolayer of Ce metal was grown on a W(110) substrate kept at room temperature. Prior to the deposition of Ce, the W(110) substrate was carefully cleaned by repeated cycles of heating up to 1300°C in oxygen atmosphere for 15 min each (with a partial pressure of 5×10^{-8} mbar) and subsequent flashing at 2300°C . The samples prepared in this way exhibit a high crystalline quality as monitored by low-energy electron diffraction (LEED). The thickness of the deposited Ce was monitored with a calibrated quartz oscillator. All PE spectra were taken at $h\nu = 121$ eV, corresponding to the Ce $4d \rightarrow 4f$ resonance, where the electron emission from Ce $4f$ states considerably dominates over that from $5d$ states of tungsten that are close to a Cooper minimum of the photoionization cross-section at this photon energy.

The lower panel in Fig. 7.4 shows PE spectra taken in normal emission geometry for two different surface densities of Ce atoms on the W(110) substrate. In both cases the corresponding LEED patterns indicate a hexagonal structure of the Ce layer. The spectrum denoted as A corresponds to the lowest Ce coverage where a hexagonal overstructure in the LEED pattern related to a respective arrangement of Ce atoms is still observed. The shape of this PE spectrum is typical for γ -like Ce (in this case the interatomic spacing is slightly larger than that in bulk γ -Ce). Further Ce deposition leads to decreasing spacings between Ce atoms, and the shape of the PE spectrum is changed to that of α -like Ce, with strongly enhanced intensity of the peak near E_F . The spectrum denoted as B corresponds to a Ce monolayer with interatomic spacing close to that of bulk α -Ce. To this point our results are in good

agreement with those reported in Ref. [65].

The upper panel in Fig. 7.4 shows a set of angle-resolved PE spectra recorded along the $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ direction of the surface Brillouin zone for the hexagonal α -Ce monolayer. One can see, that the peak at E_F , indicating large hybridization of the system, remains practically unchanged in both intensity and lineshape. However, the same is not true for the ionization peak. When going away from normal emission, it splits in, at least, two components. This energy splitting is maximal for polar emission angles between 2° and 3° . For polar angles larger than 5° this splitting

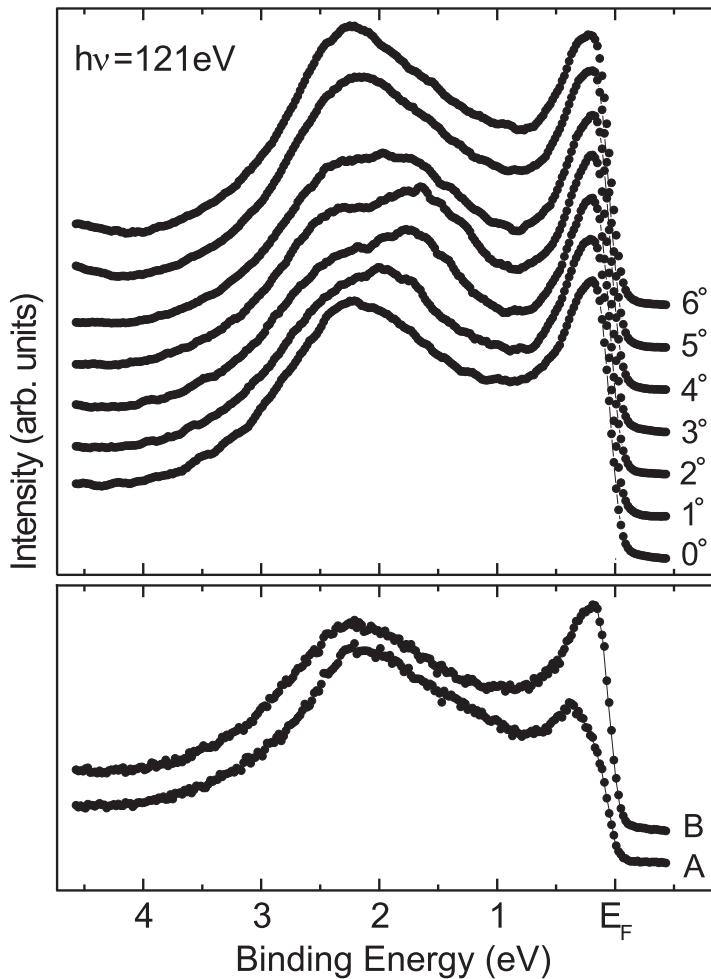


Figure 7.4: Experimental on-resonance PE spectra of a Ce monolayer on a W(110) substrate taken at the Ce $4d \rightarrow 4f$ excitation threshold ($h\nu = 121$ eV). Lower panel: normal emission PE spectra obtained for different Ce coverages, γ -like Ce (A) and α -like Ce (B). Upper panel: angle-resolved PE spectra for α -like Ce taken along the $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ direction of the surface Brillouin zone (Θ is the polar emission angle relative to the normal to the sample surface).

disappears and the shape of the PE spectra shows no significant differences to the one of normal emission.

For interpretation of the obtained experimental data we consider first the valence-band structure of the hexagonal α -Ce(111) monolayer. Assuming that the incommensurate hexagonal Ce overlayer undergoes only weak interactions with the W(110) substrate [65], we have calculated the electronic structure of a free atomic monolayer with interatomic distances of 3.42 Å that are equal to those in bulk α -Ce. Thereby, Ce atoms were substituted by La in order to suppress contributions of the $4f$ orbitals. The calculations were performed by the LMTO method [21] using a supercell approach. A partial-wave expansion of the VB Bloch functions in the atomic spheres was performed up to $l_{\max} = 3$ in order to determine the VB components allowed for hybridization with the $4f$ orbitals according to the symmetry requirements.

The results of the calculations for the $\Gamma - K$ direction are shown in the inset in Fig. 7.5. As follows from the geometry of our PE experiment, for an excitation

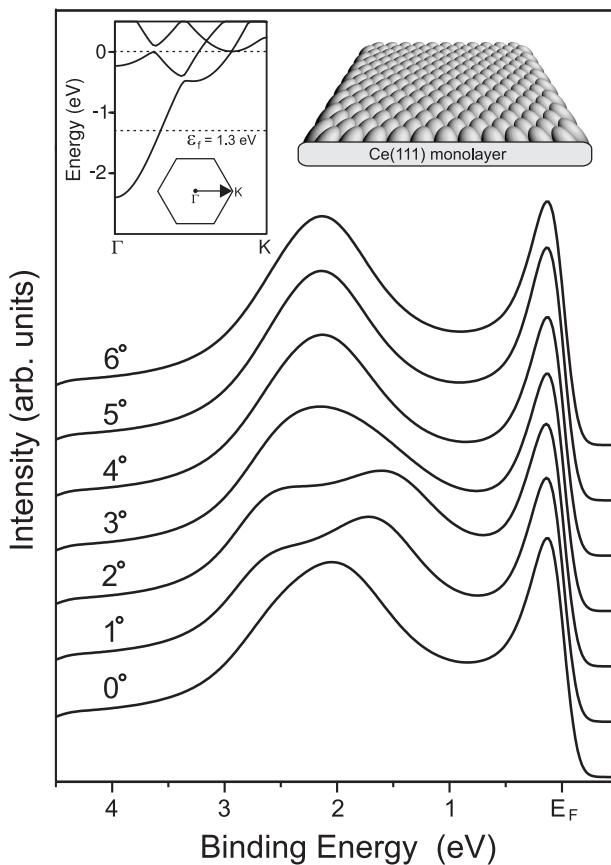


Figure 7.5: Calculated PE spectra of an α -Ce(111) monolayer for different emission angles (given in the figure). Inset: the energy-band structure for the $\Gamma - K$ direction.

energy of 121 eV the \bar{K} point is reached at a polar emission angle of 12.6° . Thus, the \mathbf{k} points in the given symmetry direction could be characterized by respective polar angles. The bottom of the VB is found at the Γ point at a BE of 2.4 eV (with respect to E_F). The respective Bloch wave function reveals mainly s and d character: 62% and 34%, respectively. Contributions of p and f character are negligible. About 4% of the charge density is distributed outside the La atomic spheres. When going away from the Γ point (off normal emission) the valence band shows a parabolic dispersion, and its angular momentum character becomes smoothly changed. At a \mathbf{k} point that corresponds to 5° emission angle the s component decreases to 38%, the d component slightly increases to 38%, and p and f states contribute by 12% and 8.5%, respectively. Other energy bands are close to E_F and have a strong d character (about 60%), but also significant f contribution (up to 20%). The f contribution is derived from tails of p and d orbitals of surrounding atoms, which are reexpanded by partial waves around the new center.

The energy position of the unhybridized $4f$ level in Ce metal is about 1.5 eV [66]. Therefore, assuming the $4f$ states to create a dispersionless band at this energy, this f band should cross the parabolic VB close to a \mathbf{k} point corresponding to 3° . In the region of this point hybridization effects between $4f$ and VB states are expected. Starting point of our analysis, how these effects influence the $4f$ emission, is the approach based on a simplified PAM applied recently to CePd₃ [46].

We consider the Anderson Hamiltonian:

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_{\mathbf{k},\sigma} \varepsilon(\mathbf{k}) d_{\mathbf{k}\sigma}^+ d_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k},\sigma} \varepsilon_f(\mathbf{k}) f_{\mathbf{k}\sigma}^+ f_{\mathbf{k}\sigma} \\
 &\quad + \sum_{\mathbf{k},\sigma} V_{\mathbf{k}}(\varepsilon) (d_{\mathbf{k}\sigma}^+ f_{\mathbf{k}\sigma} + f_{\mathbf{k}\sigma}^+ d_{\mathbf{k}\sigma}) \\
 &\quad + \frac{U_{ff}}{2} \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma}^f n_{i,-\sigma}^f \\
 &= \sum_{\mathbf{k}} h_0(\mathbf{k}) + u,
 \end{aligned} \tag{7.3}$$

where the VB states $|\mathbf{k}\sigma\rangle$ have a dispersion $\varepsilon(\mathbf{k})$ and are described by creation (annihilation) operators $d_{\mathbf{k}\sigma}^+$ ($d_{\mathbf{k}\sigma}$). The operator $f_{\mathbf{k}\sigma}^+$ creates a f electron with momentum \mathbf{k} , spin σ , and energy $\varepsilon_f(\mathbf{k})$. We assume that a non-hybridized f band has no dispersion: $\varepsilon_f(\mathbf{k}) = \varepsilon_f$. The two electron subsystems (VB and f states) are coupled via a hybridization $V_{\mathbf{k}}(\varepsilon)$, and finally U_{ff} is the Coulomb repulsion between two f electrons localized on the same lattice site.

The main problem to treat the PAM is due to the term describing the local Coulomb interaction U_{ff} . The transformation of this term to a \mathbf{k} representation leads to a mixing of states with different \mathbf{k} values, that makes the problem difficult

to handle quantitatively. Neglecting weak contributions of $4f^2$ configurations to the initial and final state configurations results in \mathbf{k} conservation and allows to diagonalize the Hamiltonian for each particular \mathbf{k} point of the surface Brillouin zone. This approximation corresponds to $U_{ff} \rightarrow \infty$.

For the \mathbf{k} -dependent hybridization matrix element $V_{\mathbf{k}}(\varepsilon)$ we use the calculated respective f -projected local expansion coefficients $c_f(E, \mathbf{k})$ of the Bloch functions around the rare-earth sites:

$$V_{\mathbf{k}}(E) = \Delta(c_f(E, \mathbf{k}) + b(E)), \quad (7.4)$$

where Δ (like ε_f) is a constant, adjustable parameter. In order to take into account the influence of the W(110) substrate we have introduced into the hybridization matrix element also a smooth parabolic function $b(E)$ that starts at 4 eV BE and slowly increases to E_F . It describes the electron-charge density of W atoms outside the uppermost W layer. Due to the incommensurate Ce overlayer, this charge density is seen by the average Ce atom as a weak smooth background. The integral contribution of $b(E)$ to the hybridization function does not exceed 10%. It has no qualitative effect on the shape of the calculated PE spectra, but increases the linewidths in agreement with the experiment.

Diagonalizing the Hamiltonian matrix for the initial and final (electron-removal) states, we can calculate the spectral function for the $4f$ emission. This stage to solve the simplified PAM problem is formally similar to the one encountered in SIAM (as described in detail in Ref. [18]) with the difference, however, that now the shape of PE spectra is changed as a function of \mathbf{k} . A series of calculated spectral functions are shown in Fig. 7.5 for the same direction in \mathbf{k} space, for which the experimental data in Fig. 7.4 were taken. The spectral functions were obtained using the parameters $\varepsilon_f = -1.3$ eV and $\Delta = 0.9$ eV. These parameters deviate by about 10% from those obtained from an analysis of the bulk $4f$ spectra of α -Ce in the framework of SIAM [66] due to the neglecting of $4f^2$ admixtures and the different distribution of VB states applied. Note, that ε_f and Δ represent the only free adjustable parameters of the fit and are fully determined from the simulation of one particular PE spectrum. An energy-dependent life-time broadening parameter of the form $\Gamma_L = 0.03$ eV + $0.09E$ was used, where E denotes the BE with respect to E_F . The calculated spectral functions were additionally broadened with a Gaussian ($\Gamma_G = 0.08$ eV) to simulate finite instrumental resolution and an integral background was added to take into account inelastic scattering events.

The calculated PE spectra change their shape with increase of the emission angle. The ionization peak is splitted into two maxima that diverge from each other by up to about 1 eV. This behavior is in excellent agreement with that observed in the experimental PE spectra. Thus, the splitting of the peak at 2 eV BE in the angle-resolved spectra of the Ce monolayer on the W(110) may be ascribed to the

interaction of the $4f$ states with the parabolic VB that leads to the typical picture of two hybridized energy bands.

Our calculations show that in the system of γ -like Ce atoms (a hexagonal monolayer with larger interatomic distances) the dispersion of the valence bands is similar to that of α -like Ce atoms discussed above. In the γ -like Ce layer the bottom of the VB is, however, shifted downward in energy (to 2.7 eV) and reveals more s character while less d character (67% and 26%, respectively). The d character of the bands near E_F (over 70%) is stronger than in the α -phase. This indicates decreasing of $s-d$ mixing in the chemical bonding, or, in other words, less bonding contributions of d states. With increasing interatomic distance the f part of the Bloch-function expansion in the Ce sphere also decreases leading to decreased hybridization strength. Nevertheless, in the γ -like Ce monolayer the $4f$ band will also cross the parabolic VB. Thus, similar hybridization effects should exist, although the splitting in the PE spectra will be smaller due to the reduced hybridization strength. In order to observe these effects experimentally also for γ -like Ce, PE spectra with higher resolution should be recorded. We believe that finite energy and angular resolutions were the reason why the described hybridization effects were not observed earlier by the authors of Ref. [65].

In conclusion, we have shown that \mathbf{k} -dependent splittings of the $4f$ ionization peak of Ce/W(110) are correctly described in the framework of the simplified periodic Anderson model. Our results show that the wave vector is conserved upon hybridization.

Acknowledgement

This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft, SFB 463, projects TP B4 and TP B16 and the BMBF project 05-SF8OD1/4. We are grateful to R. Follath for expert operation of the U125/1-PGM-1 undulator beamline.

7.3 YbIr_2Si_2

PRL 96, 106402 (2006)

PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending
17 MARCH 2006

Energy Dispersion of 4f-Derived Emissions in Photoelectron Spectra of the Heavy-Fermion Compound YbIr_2Si_2

S. Danzenbächer,¹ Yu. Kucherenko,^{1,2} C. Laubschat,¹ D. V. Vyalikh,¹ Z. Hossain,^{3,4} C. Geibel,³ X. J. Zhou,^{5,6} W. L. Yang,^{5,6} N. Mannella,^{5,6} Z. Hussain,⁶ Z.-X. Shen,⁵ and S. L. Molodtsov¹

¹Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Dresden, D-01062 Dresden, Germany

²Institute of Metal Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, UA-03142 Kiev, Ukraine

³Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Nöthnitzer Straße 40, D-01187 Dresden, Germany

⁴Department of Physics, Indian Institute of Technology, Kanpur-208016, India

⁵Department of Physics, Applied Physics and Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, Stanford University, Stanford, California 94305, USA

⁶Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California 94720, USA

(Received 15 July 2005; published 17 March 2006)

Angle-resolved photoemission spectra of the heavy-fermion system YbIr_2Si_2 are reported that reveal strong momentum (\mathbf{k}) dependent splittings of the 4f¹³ bulk and surface emissions around the expected intersection points of the 4f final states with valence bands in the Brillouin zone. The obtained dispersion is explained in terms of a simplified periodic Anderson model by a \mathbf{k} dependence of the electron hopping matrix element disregarding clearly interpretation in terms of a single-impurity model.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.106402

PACS numbers: 71.27.+a, 71.20.Eh, 75.30.Mb, 79.60.-i

Heavy-fermion (HF) systems are characterized by quasi-particle bands of large effective masses close to the Fermi energy (E_F) that govern the thermodynamic, transport and in part magnetic properties of these materials [57–59, 67]. In case of rare-earth (RE) compounds, the quasi-particle states arise from many-body interactions of valence states with the strongly localized 4f states. Here, particularly the single-impurity Anderson model (SIAM) has successfully been applied in many cases for the description of HF properties [14, 15, 38]. Nevertheless the question as to whether it is sufficient to treat the f states as localized impurities or the crystal symmetry has to be considered like in the periodic Anderson model (PAM) [52] remains a subject of extensive debates until now.

A possible momentum (\mathbf{k}) dependence of hybridization may have severe consequences on the material properties [68]. Unfortunately, a satisfactory solution of PAM that takes into account a realistic band-structure of non-f derived states is still missing. Most direct experimental insight into this problem may be expected from angle-resolved photoemission (PE) experiments that reflect the momentum resolved response of the electronic system to a single 4f excitation, while transport, specific heat, and magnetization measurements integrate over many different excitations and large areas in \mathbf{k} space. Yb compounds are well suited for particularly this purpose, since due to the almost occupied Yb 4f shell the Kondo resonance is found below

the Fermi energy and fully accessible to PE experiments.

High-resolution PE experiments on single-crystalline samples of HF systems like YbAl₃ [69–71], YbCu₂Si₂ [69, 70, 72], YbB₁₂ [73–76], and YbInCu₄ [77–83] were reported. However, controversial conclusions were derived about the applicability of the SIAM to the description of position, shape, and temperature dependence of the Kondo resonance. A possible \mathbf{k} dependence of the 4f emission has not been observed so far for Yb systems. For Ce systems, intensity changes of the Kondo peak were reported in a few cases that were attributed to a \mathbf{k} dependent variation of the hybridization [46]. Dispersion, however, if present at all, was found to be not larger than 30 meV [40–45].

In the present contribution we report first observation of strong dispersions and energy splittings of the 4f states in the HF compound YbIr₂Si₂. These effects, which are not only restricted to the vicinity of the Fermi energy, but also observed for the surface 4f emission at higher binding energy (BE), clearly ruled out an interpretation in terms of the SIAM. Instead, we show that the data may correctly be described within a simple approach to the PAM.

Single crystalline YbIr₂Si₂ samples (body-centered tetragonal ThCr₂Si₂- (I-) type [84]) were grown from In flux in closed Ta crucible and characterized by x-ray diffraction as well as by magnetic susceptibility, resistivity and specific heat measurements [85]. The measured Kondo temperature T_K ~40 K is almost twice the value reported for YbRh₂Si₂ [86–89]. Both compounds are close to a quantum critical point, where magnetic ordering via RKKY interactions is balanced by Kondo screening. In contrast to the Rh compound, no magnetic ordering below T_K was observed in YbIr₂Si₂.

Angle-resolved PE experiments were performed at beamline 10.0.1 (Advanced Light Source) using experimental station HERS equipped with a Scienta R4000 analyzer. The samples were cleaved *in situ* in a vacuum with a base pressure better than 5×10^{-11} Torr, and measured in the Kondo regime at a temperature of ~20 K. The beam polarization was in the sample plane perpendicular to the $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ direction, with the beam nearly at grazing incidence with the sample surface. The spectra were acquired in the angle mode, where 30° cuts parallel to $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ were covered. Angular and energy resolutions were set to 0.3° and 20 meV, respectively.

Fig. 7.6 shows angle-integrated PE spectra taken at two different photon energies: At $h\nu = 25$ eV the 4f cross section is almost zero and the spectrum is dominated by emissions from the Ir 5d-derived bands, that are centered around 2.2 eV BE and reveal a width of about 2 eV. At $h\nu = 110$ eV, on the other hand, the cross section of the Yb 4f states is large, while the contributions from the valence bands are negligible. Between 5 and 13 eV BE, PE lines of a Yb f¹² final-state multiplet are observed, while two 4f¹³ doublets appear close to E_F and at 0.9 eV corresponding to signals from bulk and surface, respectively. BE and intensity of the surface emission

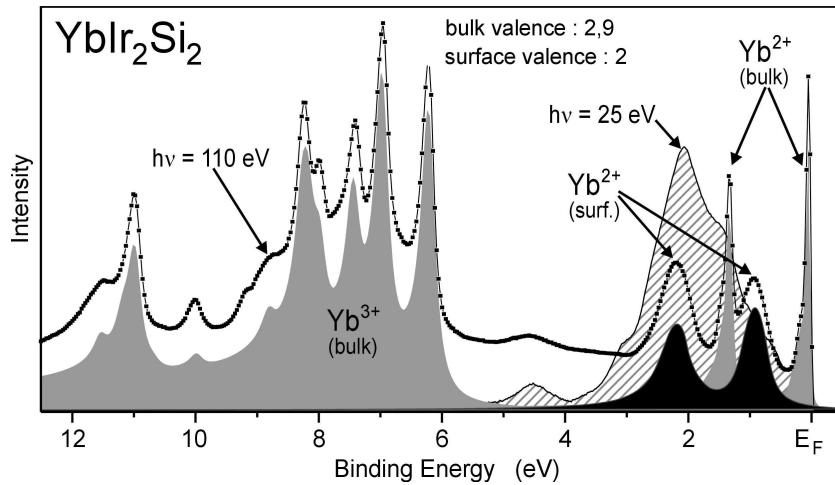


Figure 7.6: PE spectra of YbIr_2Si_2 taken at 25 eV (hatched) and 110 eV (dots) photon energy integrated in the range of angles from -5° to $+25^\circ$ to the normal emission along the $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ direction. Subspectra reflect results of a least-squares fit using atomic Yb $4f^{12}$ and $4f^{13}$ final-state multiplets [22].

vary from sample to sample reflecting the actual termination of the sample surface that ranges from a closed Yb layer to a Si layer with few Yb adatoms. From the coexistence of the $4f^{12}$ and $4f^{13}$ bulk emissions a mixed-valent ground state can be concluded. The spectra were least-squares fitted by a superposition of $4f^{12}$ and $4f^{13}$ multiplets [22] and a weak integral background. Best fits were obtained with nearly symmetric Doniach-Sunjić lineshapes convoluted by a Gaussian (20 meV FWHM) to account for the finite energy resolution. From the intensity ratio of the $4f^{13}$ and $4f^{12}$ bulk emissions a mean valence of 2.9 is derived.

Fig. 7.7 presents a series of angle-resolved PE spectra acquired along the $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ direction at different detection angles, Θ . A photon energy of 55 eV was chosen in order to make not only $4f$ but also VB emissions visible. Two parabolic VBs with a hole-like dispersion are observed, from which one intersects the $4f_{7/2}$ surface emission close to $\bar{\Gamma}$. Around the intersection point, the $4f$ surface signal at 0.6 eV BE splits into at least two dispersive components separated from each other by up to 0.25 eV. In the same \mathbf{k} region three further peaks are observed at 0.30 eV, 0.15 eV, and 0.05 eV. The 0.05-eV feature represents the Kondo resonance. The 0.15-eV feature appears as a shoulder in the 110-eV data and might, therefore, originate from a $4f$ emission, while the 0.30-eV structure is not seen in Fig. 7.6 and reflects probably a VB emission.

Fig. 7.8 (left) shows results of band-structure calculations performed for YbIr_2Si_2 by means of a fully relativistic version [91] of the LMTO method [21]. Surface effects were accounted for by consideration of a nine-atomic layer slab with (001) orientation

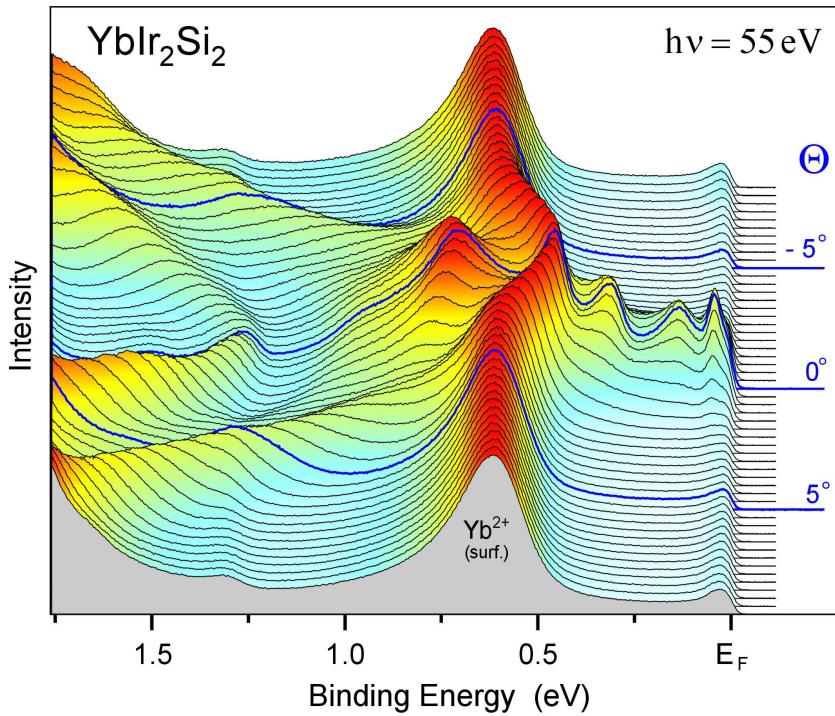


Figure 7.7: Angle-resolved PE spectra of YbIr_2Si_2 taken along the $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ direction. Note, that the surface-to-bulk ratio of the $4f$ signal is larger and the BE of the $4f$ surface component is smaller than that in the $4f$ spectrum shown in Fig. 7.6 indicating surface termination by an almost closed Yb layer [90].

of the surface. The $4f$ states appear as narrow spin-orbit-split bands close to E_F and at ~ 1.5 eV BE. For the surface layer almost the same BE position of the $4f$ band is obtained as for the bulk, in contrast to the experimental observation. This clearly illustrates that local density approximation does not describe correctly the many-body properties of the f states.

In order to extract the structure of the VBs without the $4f$ states, Yb atoms were replaced in the calculations by trivalent La in the bulk and by divalent Ba at the surface (Fig. 7.8, right). Around Γ a group of parabolic bands with hole-like dispersions is observed between 0.5 and 1.5 eV BE. Another group of VBs with electron-like dispersions is found close to E_F . Apart from a small shift of about 0.1 eV to higher BE, these theoretical results are in good agreement with our experimental data.

Starting point of our theoretical analysis of the $4f$ emission in YbIr_2Si_2 was a simplified PAM [46]. Parameters of the model are the energy of the unhybridized f state $\varepsilon_f(\mathbf{k}) = \varepsilon_f$, the hybridization $V_{\mathbf{k}}(\varepsilon)$ and the on-site Coulomb repulsion U_{ff} . In

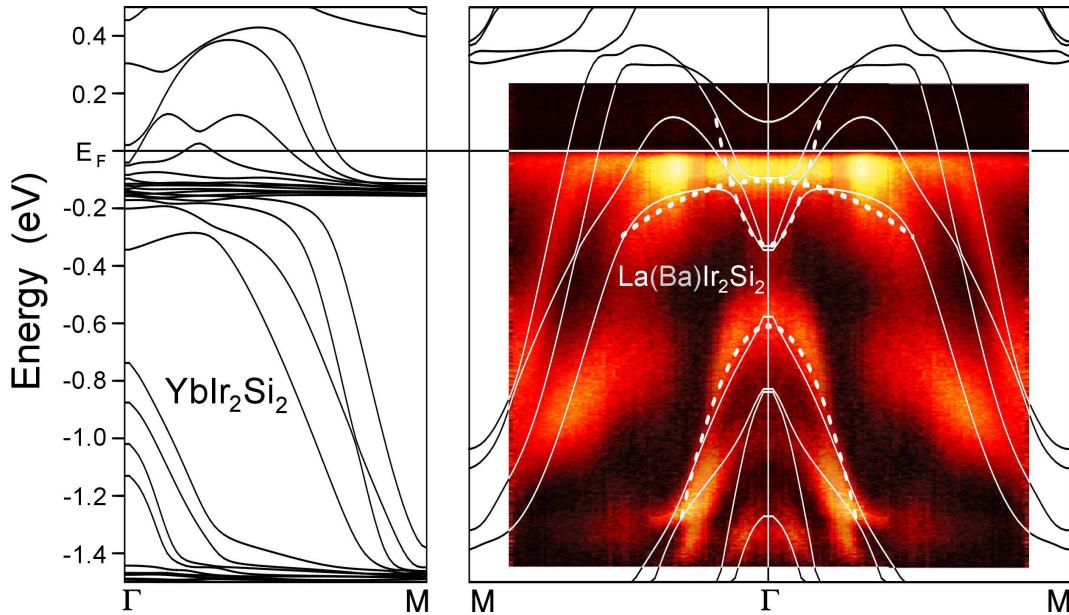


Figure 7.8: Energy bands calculated along the Γ –M direction of the Brillouin zone for the YbIr_2Si_2 slab (left) and for the slab, where Yb atoms are substituted by Ba in the surface layer and by La in the bulk (right). For comparison, experimental PE data taken at $h\nu = 25$ eV are shown in a color-scale representation, where lighter colors correspond to higher PE intensities.

the present analysis f holes (h) instead of f electrons were considered taking into account the nearly filled $4f$ shell of Yb. After some algebra and redefining of model parameters, one gets as basis states the h^0 ($4f^{14}$), energy of which is set to zero, the h^1 ($4f^{13}$) corresponding to energy ε_f , and the h^2 ($4f^{12}$) configuration with energy $2\varepsilon_f + U_{ff}$, in analogy to the notation applied for electron states in Ce compounds.

The main difficulty to treat the PAM relates to the local Coulomb interaction, U_{ff} . Transformation of this term to a \mathbf{k} representation leads to a mixing of states with different \mathbf{k} values that makes the problem complex to handle quantitatively. Neglecting weak contributions of the h^2 ($4f^{12}$) configurations to the initial- and final-state configurations ($U_{ff} \rightarrow \infty$) results in \mathbf{k} conservation and allows to diagonalize the Hamiltonian for each particular \mathbf{k} point of the Brillouin zone (BZ).

Contrasting to Ce, however, only for the divalent surface atoms the h^2 configuration may be neglected, while for the mixed-valent bulk atoms the h^2 term is essential for description of the $4f^{12}$ PE final state. Nonetheless, since the energy separation between the h^2 ($4f^{12}$) and the energetically nearly degenerated h^1 ($4f^{13}$) and h^0 ($4f^{14}$) configurations is large, h^2 admixtures to the ground and PE final states close to E_F are expected to be weak.

As a first step of our treatment we used the calculated VB structure of $\text{La}(\text{Ba})\text{Ir}_2\text{Si}_2$

(see Fig. 7.8, right). Since a coupling of the $4f$ states is only expected to VB states with non-negligible local f character at the Yb sites, we calculated the respective f -projected local expansion coefficients $c_f(E, \mathbf{k})$ of the Bloch functions around the Yb sites and wrote for the \mathbf{k} dependent hybridization matrix element:

$$V_{\mathbf{k}}(E) = \Delta c_f(E, \mathbf{k}), \quad (7.5)$$

where Δ (like ε_f) is a constant, adjustable parameter. The second step was the calculation of the spectral function on the basis of the simplified PAM assuming \mathbf{k} conservation. In the region of interest close to the Γ point we approximated three main bands by parabolic functions as shown by dots in the right panel of Fig. 7.8 and as insets in Fig. 7.9 with $c_f(E, \mathbf{k})$ values similar to those for the original bands. Spectral functions were calculated for the individual layers of the slab and finally superimposed by each other in order to simulate the PE spectra. To this end, contributions of the Yb surface and bulk (fifth bulk layer in the slab) layers were weighted by a factor of 0.71 and 0.29, respectively, in order to account for an exponential dependence of the escape depth of the $4f$ photoelectrons.

The numerical treatment is similar to that of the SIAM [18]. The fundamental difference, however, is that instead of a density of states integrated over the whole BZ a \mathbf{k} dependent energy distribution of VB states is used. A series of calculated spectral functions along the $\Gamma - M$ direction is shown in Fig. 7.9. The spectral functions were obtained using the parameters $\varepsilon_f(b) = 0.02$ eV and $\Delta = 0.2$ eV (for the surface, ε_f was lowered to $\varepsilon_f(s) = -0.6$ eV). A choice of $\varepsilon_f(b)$ immediately above E_F was necessary, because the system is mixed-valent with a mean valency close to 3. An estimate of $\varepsilon_f(s)$ is obtained from the observed BE of the unhybridized $4f_{7/2}$ surface signal and Δ is determined from the hybridization-induced splitting of the $4f$ surface signal. The actual parameters were then derived from the best fit to the experimental data. Taking into account the increase of the recombination rate of the photoholes with BE, an energy dependent lifetime broadening of the form $\Gamma_L = 0.01$ eV + $0.08E$ was used, where E denotes the BE with respect to E_F [18]. The calculated spectral functions were additionally broadened with a Gaussian ($\Gamma_G = 20$ meV) to simulate the finite instrumental resolution.

Beginning with the discussion of the surface component, the calculated spectra shown in the middle of Fig. 7.9 reproduce nicely the observed dispersion of the $4f$ states around the $\bar{\Gamma}$ point. The large splitting of the main surface emission around 0.6 eV BE is due to the formation of symmetric and antisymmetric linear combinations of energy degenerate $4f$ and VB orbitals. In addition to the splitting of the main $4f$ surface component, further f -derived surface features appear at lower BE. These structures reflect a similar phenomenon as the Abrikosov-Suhl resonance observed in PE spectra of Ce systems [18, 92] and arise from f admixtures to valence bands laying at lower binding energies.

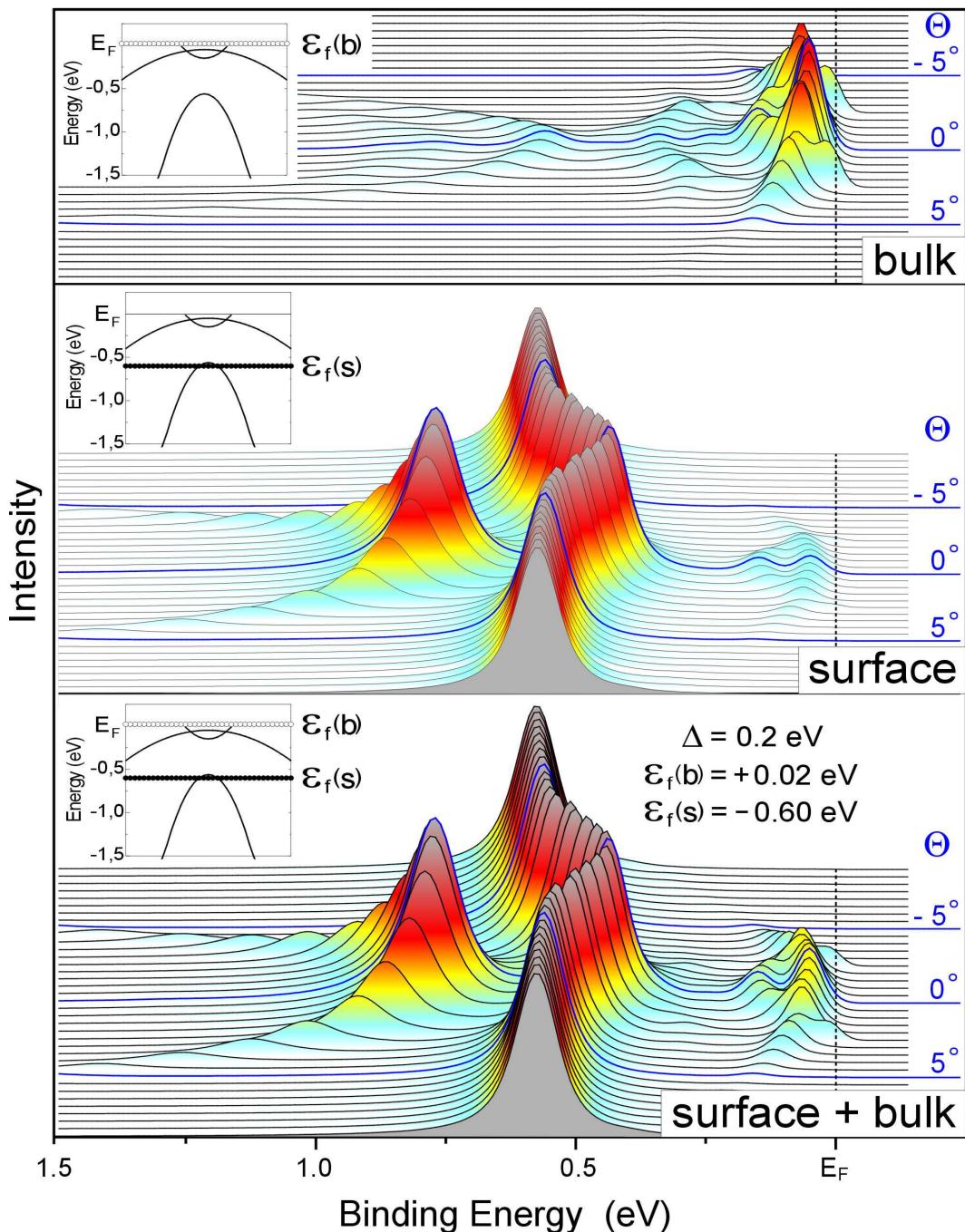


Figure 7.9: Angle-resolved $4f$ emission of $YbIr_2Si_2$ simulated by means of the simplified PAM: contribution from the bulk (top, multiplied by factor 3.5), the surface layer (middle) and the total intensity distribution in the PE spectra (bottom).

In case of the bulk emission, no f contributions around E_F are expected without hybridization at $T = 0$ K, because the divalent $4f^{14}$ configuration lies above the Fermi energy. For finite hybridization and a VB state around 0.05 eV BE, however, two peaks appear in the simulated PE spectra at about 0.05 eV and 0.15 eV BE in agreement with the experiment (Fig. 7.9, upper panel). These peaks reflect symmetric and antisymmetric linear combinations of $4f^{13}$ and $4f^{14}$ configurations. Deeper lying VB states cause additional features at higher BEs, the intensities of which decrease with increasing binding energy. The lowest lying f -derived feature appears at the BE of the lowest occupied VB and reveals the same dispersion as the latter with the consequence that the feature disappears at the VB Fermi level crossing.

Superposition of the bulk and surface contributions in the bottom of Fig. 7.9 yields impressive agreement with the experimental data. One may notice, however, that even far from the $\bar{\Gamma}$ point finite spectral weight at E_F is observed in the experiment that is not reproduced by our numerical approach. This feature may be assigned to thermal excitation into the bulk $4f$ state above E_F [92]. On the other hand, effects of finite U_{ff} and interaction of the $4f$ with unoccupied VB states, that were not considered in the present model, may also contribute to this peak.

In summary, we have found that the $4f$ states in YbIr_2Si_2 are subject to strong \mathbf{k} dependent splittings and dispersions, a behavior, which cannot be understood in the framework of SIAM. We could show that the $4f$ PE data are correctly described within a simple approach to PAM in the limit $U_{ff} \rightarrow \infty$. In this approach, energy splittings and dispersion of the $4f$ states are predicted for those points in \mathbf{k} space where VB states are degenerate in energy with unhybridized $4f^n$ configurations. Since for mixed-valent systems this condition is particularly fulfilled at the Fermi surface, our results may have strong impact on the understanding of the HF properties. The dispersive properties of the $4f$ states explain in a natural way the observed broadening and lineshape anomalies in angle-integrated PE spectra of many Yb systems as well as discrepancies between the angle-resolved PE data of different authors.

Acknowledgement

This research was funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft, SFB 463, Projects TP B4 and TP B16, the BMBF, Project 05-SF8OD1/4. The experiments at the ALS and SSRL were supported by the DOE's Office of BES, Division of Material Science, Contract DE-FG03-01ER45929-A001, by NSF, Grant DMR-0304981 and ONR, Grant N00014-98-1-0195-P0007.

7.4 YbIr_2Si_2 and YbRh_2Si_2

PHYSICAL REVIEW B **75**, 045109 (2007)

Momentum dependence of $4f$ hybridization in heavy-fermion compounds: Angle-resolved photoemission study of YbIr_2Si_2 and YbRh_2Si_2

S. Danzenbächer,¹ Yu. Kucherenko,^{1,2} D. V. Vyalikh,¹ M. Holder,¹ C. Laubschat,¹ A. N. Yaresko,^{2,3} C. Krellner,⁴ Z. Hossain,^{4,5} C. Geibel,⁴ X. J. Zhou,^{6,7} W. L. Yang,^{6,7} N. Mannella,^{6,7} Z. Hussain,⁷ Z.-X. Shen,⁶ M. Shi,⁸ L. Patthey,⁸ and S. L. Molodtsov¹

¹Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Dresden, D-01062 Dresden, Germany

²Institute for Metal Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, UA-03142 Kiev, Ukraine

³Max-Planck-Institut für Physik Komplexer Systeme, Nöthnitzer Strasse 38, D-01187 Dresden, Germany

⁴Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Nöthnitzer Strasse 40, D-01187 Dresden, Germany

⁵Department of Physics, Indian Institute of Technology, Kanpur-208016, India

⁶Department of Physics, Applied Physics and Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, Stanford University, Stanford, California 94305, USA

⁷Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California 94720, USA

⁸Swiss Light Source, Paul Scherrer Institute, CH-5232 Villigen-PSI, Switzerland

(Received 31 July 2006; published 8 January 2007)

Heavy-fermion compounds YbIr_2Si_2 and YbRh_2Si_2 were studied by means of angle-resolved photoemission (PE). The splittings and dispersions of the $4f^{13}$ bulk and surface PE signals in the region of the expected energy crossings of the $4f$ final states and the valence bands in the Brillouin zone are observed. The experimental results are explained in terms of a simplified periodic Anderson model by a momentum dependence of the electron hopping matrix element between the $4f$ and valence-band states.

DOI: 10.1103/PhysRevB.75.045109

PACS number(s): 71.27.+a, 71.20.Eh, 75.30.Mb, 79.60.-i

In a series of rare-earth (RE) compounds, many-body interactions of the valence states with the strongly localized $4f$ states lead to heavy-fermion (HF) phenomena characterized by quasi-particle electronic bands of large effective masses. [57–59, 67] On the other hand, due to their localized moments the $4f$ states are also mainly responsible for the magnetic properties of these systems. Of particular interest are scenarios where magnetic ordering via conduction-electron polarization (RKKY interaction [93]) is balanced by Kondo screening of the magnetic moments. Magnetic instabilities occur in the neighborhood of these so-called quantum critical points (QCP), and strong deviations from Fermi-liquid behavior are expected for the respective systems. [94–96] Although most RE based HF systems are Ce compounds, i.e. the famous HF superconductor CeCu_2Si_2 , [92, 97] Yb compounds like YbRh_2Si_2 may reveal similar phenomena and have attracted, therefore, considerable interest in the last few years. [86–89] In these compounds, Yb is close to a trivalent $[\text{Xe}]4f^{13}(5d6s)^3$ configuration, and the $4f$ hole ($4h^1$) takes the role of the $4f^1$ state in respective Ce compounds. YbRh_2Si_2 has a Kondo temperature (T_K) of about 25 K and is located on the antiferromagnetic side of a QCP. Even small changes of chemical composition may affect the $4f$ hybridization and drive the system through the QCP to the non-magnetic regime. This is, e.g. achieved by replacing the $4d$ ele-

ment Rh by the isoelectronic 5d element Ir: The isostructural compound YbIr_2Si_2 reveals a slightly increased hybridization and no magnetic ordering below its $T_K \sim 40$ K. [85]

For a deeper understanding of the underlying mechanisms more insight into the interaction of the 4f states with the valence band (VB) is required. While transport, specific heat and magnetization measurements give rather indirect information about these mechanisms, a more direct data may be expected from photoemission (PE) experiments, where electron correlations are reflected by the appearance of different electron configurations and multiplet effects. Analyzing these effects by means of the single-impurity Anderson model (SIAM) [14, 15, 38] allows for determination of the mean occupancy and the Kondo temperature and most PE data of RE systems have been discussed within this model. [17, 70, 79, 92, 98–100]

Nevertheless the question as to whether it is sufficient to treat the f states as localized impurities or the crystal symmetry has to be considered like in the periodic Anderson model (PAM) [52, 53] remains a subject of extensive debates until now. Unfortunately, a satisfactory solution of PAM that takes into account a realistic band-structure of non-f derived states is still missing. Most direct experimental insight into this problem may be expected from angle-resolved photoemission experiments.

High-resolution angle-resolved PE experiments on single-crystalline samples of HF systems like YbAl_3 , [69–71] YbCu_2Si_2 , [69, 70, 72] YbB_{12} , [73–76] and YbInCu_4 [77–83] were performed and analyzed applying the single-impurity Anderson model. Thereby, controversial conclusions were derived about the applicability of the SIAM to the description of position, shape, and temperature dependence of the Kondo resonance in these systems.

Strong energy splittings and dispersions of the order of 0.2 eV were recently reported for the $4f_{7/2}$ surface component of YbIr_2Si_2 around the $\bar{\Gamma}$ point of the surface Brillouin zone (BZ) that clearly disregards any interpretation in the light of the SIAM. [101] A quantitative description, however, was possible in the framework of the PAM in the limit of infinite on-site Coulomb repulsion energy, U_{ff} . Dispersive effects of the $4f_{7/2}$ bulk component located in the close vicinity of the Fermi energy (E_F) were found to be much weaker than those of the surface component. Instead, energy splittings and strong intensity variations of the $4f_{7/2}$ bulk signal were observed at the $\bar{\Gamma}$ point that were also reproduced by the PAM.

Energy splittings and dispersion were reported for the $4f^0$ "ionization" peak of a Ce(111) monolayer grown on W(110) and could be explained quantitatively by means of the same approach to the PAM. [47] Momentum (\mathbf{k}) dependent intensity variations of the $4f^1$ "hybridization" peak similar to those observed for YbIr_2Si_2 were also measured for some Ce systems. [40–46, 54] For $\text{CePd}_3(111)$, these variations could satisfactorily be described in the framework of the PAM. [46] Dispersion of

the Fermi-energy hybridization peak, however, if present at all, was found to be not larger than 30 meV. [40–45] The lack of dispersion may be related to the fact that for Ce systems only the occupied tail of the Kondo resonance can be sampled with photoemission. On the other hand, shape and intensity of the Fermi-level peak may heavily be influenced by dispersive states just above E_F [92] making an interpretation in terms of a \mathbf{k} dependence of the hybridization questionable.

In this contribution we present results of an angle-resolved PE study of the two closely related isostructural heavy-fermion compounds YbT_2Si_2 ($T = Rh, Ir$). In both cases, strong energy splittings and dispersions of the $4f$ signals and intensity variations of the $4f_{7/2}$ bulk emission, the so-called Kondo peak, are observed close to the expected intersection points of the $4f$ final states with the valence bands in the Brillouin zone. The observed \mathbf{k} dependences of the experimental data rule out unambiguously any interpretation in terms of the single impurity Anderson model. Instead, we show that they can correctly be described within a simple approach to the periodic Anderson model that takes into account a realistic description of the valence states, as provided by band-structure calculations.

Experimental details

Samples

The YbT_2Si_2 compounds studied here crystallize in the body-centered tetragonal $ThCr_2Si_2$ - (I-) type structure [84] shown in Fig. 7.10. It reveals stacks of alternating elemental layers consisting of only one type of atoms ($-T-Si-Yb-Si-T-$). This kind of layered structure often allows to prepare clean surfaces as necessary for photoemission experiments by cleaving the samples in ultra high vacuum conditions. Note that the bonding to Si atoms is generally stronger for transition metals with chemically active non-filled d shells of valence electrons than for ytterbium with the more inert $[Xe]4f^{14}6s^2$ atomic configuration. Therefore, the YbT_2Si_2 samples are easier to cleave between the Si and Yb layers. Since, however, the Yb atomic plane is neighbored on both sides with the identically arranged Si planes, the termination of the cleaved sample surface cannot be forecasted. As observed in our experiments, both Yb and Si surfaces as well as mixed terminations are statistically possible depending on slight variations of experimental conditions.

The samples were grown from In flux in closed Ta crucible and characterized by x-ray diffraction as well as by magnetic susceptibility, resistivity and specific heat measurements. [85] For $YbIr_2Si_2$ the obtained Kondo temperature $T_K \sim 40$ K is almost twice the value reported for $YbRh_2Si_2$. [86–89] Both compounds are close to a quantum critical point. In contrast to the Rh compound, no magnetic ordering

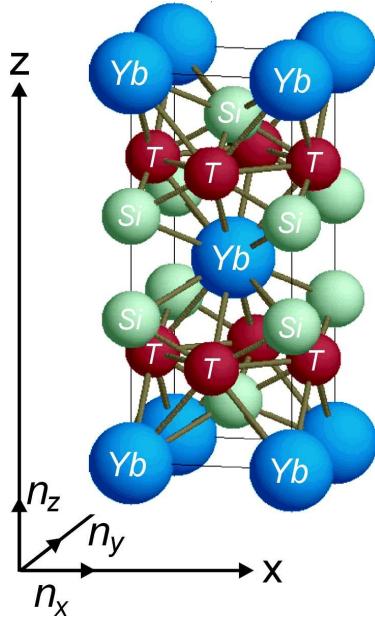


Figure 7.10: (color online) Crystal structure of YbT_2Si_2 . Orthogonal unit vectors \mathbf{n}_x , \mathbf{n}_y , and \mathbf{n}_z are set as described in the text.

below T_K was observed in the Ir compound. The resistivity behavior of YbT_2Si_2 is typical of heavy-fermion compounds with effective masses that are approximately 100 times larger than the free electron mass.

Experimental conditions

Experiments on the YbIr_2Si_2 samples were carried out at the Advanced Light Source (ALS, beamline 10.0.1) exploiting experimental station HERS with a Scienta R4000 analyzer. During the experiments, the analyzer was rotated around the fixed YbIr_2Si_2 crystals in order to change collecting angle of electrons. The beam polarization was in the sample plane perpendicular to the $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ direction in the surface Brillouin zone.

In order to describe the geometry of the ALS experiment, we introduce a coordinate system defining the orthogonal to each other unit vectors \mathbf{n}_x , \mathbf{n}_y , and \mathbf{n}_z . The latter is chosen to be parallel to the surface normal. The \mathbf{n}_x and \mathbf{n}_y vectors lie in the surface plane. The photon beam polarization was parallel to the \mathbf{n}_y direction, with the beam in the (x, z) plane nearly at grazing incidence with the sample surface. The outgoing photoelectrons were detected in the (y, z) plane as well as in the planes derived from the (y, z) plane by its rotation around y axis.

The YbRh_2Si_2 samples were measured at the Swiss Light Source (SLS, Surface

and Interface: Spectroscopy beamline) and the Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY, ID-03-1 BUS beamline) using a Scienta 2002 and a Scienta 100 spectrometers, respectively. Nearly normal incidence radiation was applied. The analyzers were fixed, while the vertically positioned flakes of the $YbRh_2Si_2$ crystals were rotated. For linearly polarized radiation, the light-polarization geometry of the SLS experiment was similar to that used at ALS.

Each time 30° , 10° , and 8° photoemission cuts parallel to the $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ high symmetry direction were covered at ALS, SLS, and BESSY, respectively. The YbT_2Si_2 single crystals were cleaved *in situ* by means of ceramic or metallic posts glued at the crystal surfaces in a vacuum better than 5×10^{-11} Torr. The samples were measured in the Kondo regime at a temperature of ~ 20 K. Angular and energy resolutions were set to 0.3° and 20 meV, respectively.

Experimental results

Angle-integrated photoemission

To determine the mean valence, the samples were first analyzed by means of angle-integrated PE. Spectra were taken at two different photon energies: $h\nu = 110$ eV and 25 eV, in order to emphasize contributions of electronic states with different angular momentum character. At 110-eV photon energy the photoionization cross section of the RE $4f$ states is very high, while the ones of the Yb and T $5d$ states are close to Cooper minima [29] and the intensity of the respective emissions is strongly reduced. The cross sections of s and p electrons are low as well at this photon energy. For $h\nu = 25$ eV, the situation is reverse: The PE spectra are dominated by the signals of the valence states (mainly from T $5d$).

These photon-energy dependent PE intensity variations for the $YbIr_2Si_2$ compound are demonstrated in the bottom in Fig. 7.11. The Ir $5d$ -derived bands measured at $h\nu = 25$ eV are centered around 2.2 eV binding energy (BE) revealing a width of about 2 eV. At $h\nu = 110$ eV, on the other hand, the contributions of the Yb $4f$ states are primarily monitored. Two $4f^{13}$ PE doublets appear close to E_F and at 0.9 eV reflecting signals from the bulk and the outermost surface layer, respectively, while a Yb $4f^{12}$ bulk final-state multiplet is observed between 5 and 13 eV BE.

Similar lineshapes of the $4f$ emissions were measured for the $YbRh_2Si_2$ compound (Fig. 7.11, middle). In both cases, from the coexistence of the $4f^{12}$ and $4f^{13}$ bulk emissions a mixed-valent ground state could be concluded. The valence state of the YbT_2Si_2 compounds was derived from the intensity ratios of the bulk divalent and trivalent $4f$ configurations. To this end, the spectra were least-squares fitted by a superposition of the $4f^{12}$ and $4f^{13}$ multiplets. [22] Small deviations of the observed

shape of the $4f^{12}$ multiplets from the calculated one can be ascribed to the experimental geometry, i.e. incidence angle and polarization of the light and were not considered. A weak integral background was used to account for non-elastic scattering contributions. Best fits were obtained with nearly symmetric Doniach-Sunjić lineshapes convoluted by a Gaussian ($\Gamma_G = 20$ meV) to account for the finite energy resolution of the experiment. Mean valences of ~ 2.9 was derived for the studied

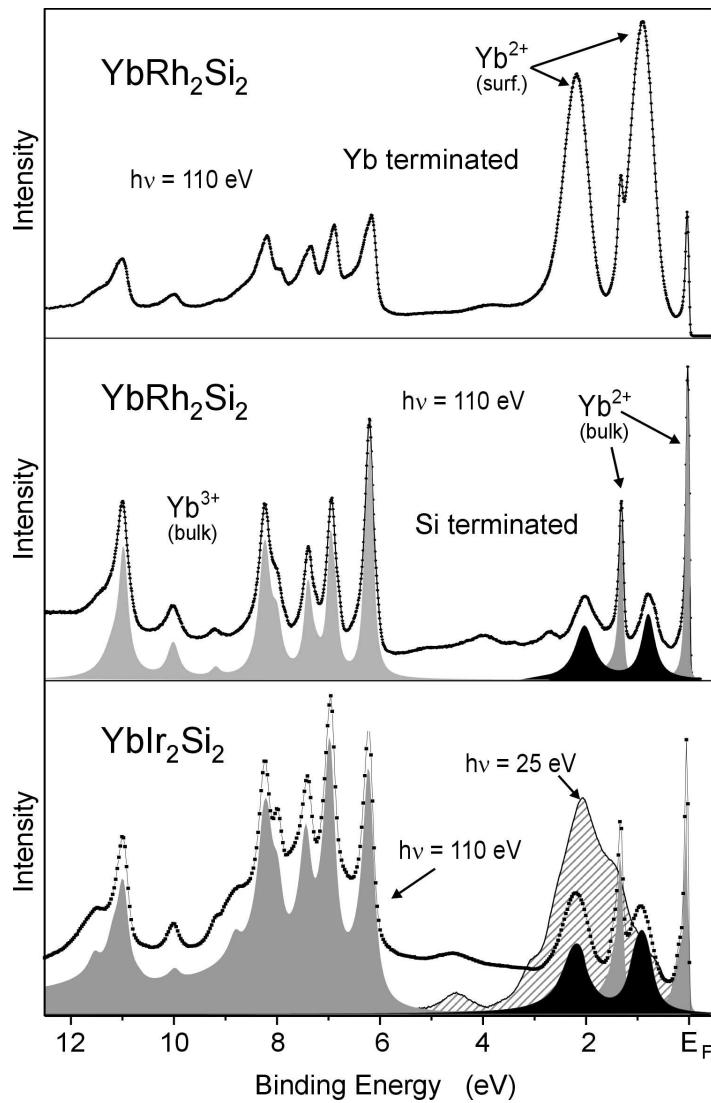


Figure 7.11: Angle-integrated PE spectra of mainly Si terminated YbIr_2Si_2 taken at 25 eV (hatched) and 110 eV (dots) photon energy (bottom). Sub-spectra reflect results of a least-squares fit using atomic Yb $4f^{12}$ and $4f^{13}$ final-state multiplets. [22] Corresponding data of mainly Si (middle) and Yb (top) terminated YbRh_2Si_2 .

YbT_2Si_2 samples. Due to the above mentioned uncertainties in the determination of the intensity of the $4f^{12}$ multiplet the error is relatively large (~ 0.05) smearing out possible differences in the valence of the Rh and Ir compounds expected from the different Kondo temperatures. The obtained valence close to the trivalent state of Yb is in accordance with the Kondo behavior reported for these compounds. [85–89]

Note that for both compounds, binding energy and intensity of the $4f$ surface signals vary from sample to sample reflecting the actual termination of the surfaces after each individual cleavage. In all experiments, however, the measured width of the $4f$ surface emission was rather small as compared to values usually observed for other Yb systems, indicating that the Yb atoms occupy predominantly equivalent surface sites in the YbT_2Si_2 samples under study. As shown in the two upper panels in Fig. 7.11, the surface contribution in the $YbRh_2Si_2$ sample can either dominate the whole spectrum (Yb topmost layer) or be almost negligible (Si termination). This fact causes certain difficulties in analysis of surface properties of YbT_2Si_2 crystals.

Angle-resolved photoemission

Fig. 7.12 shows a series of angle-resolved PE spectra of $YbIr_2Si_2$ taken at a photon energy of 55 eV that allows observation of both Yb $4f$ - and VB-derived signals. The actual surface is predominantly terminated by a Yb layer as may be concluded not only from the large intensity of the $4f_{7/2}$ surface signal but also from its low BE of 0.6 eV that indicates dense packing of the Yb atoms. [90] Angle-resolved PE spectra were measured along the $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ direction [Fig. 7.12(c)] and the two parallel to $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ directions in the surface BZ shifted by $\Delta\mathbf{k}_b = 0.19 \text{ \AA}^{-1}$ and $\Delta\mathbf{k}_a = 0.50 \text{ \AA}^{-1}$ relative to $\bar{\Gamma} - \bar{M}$, respectively [Fig. 7.12(b) and (a)]. The measurements along parallel to $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ directions correspond to slices of the band structure by parallel planes (compare Fig. 7.18, top) and allow us to shift the VB-derived features relative to the $4f$ emission.

Two parabolic bands with hole-like dispersion, from which one crosses the $4f_{7/2}$ surface emission around the $\bar{\Gamma}$ point in Fig. 7.12(c), are shifted in this way systematically away from E_F when going from the slice in the $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ direction to the other slices [Figs. 7.12(b) and (a)]. Upon crossing with the parabolic band, the $4f$ surface signal reveals strong splittings and dispersions, that disappear if the intersection is lifted. Additionally, a strong anisotropy of the Kondo-peak intensity close to E_F is observed in the region of the $\bar{\Gamma}$ point [Fig. 7.12(c)] combined with the appearance of at least two further spectral features between the $4f_{7/2}$ surface signal and the Fermi energy.

A very similar scenario is encountered for $YbRh_2Si_2$ (Fig. 7.13) with the only difference that the two parabolic bands are shifted toward E_F and the splittings of the $4f$ emission are obviously caused by interaction with the band at higher BE.

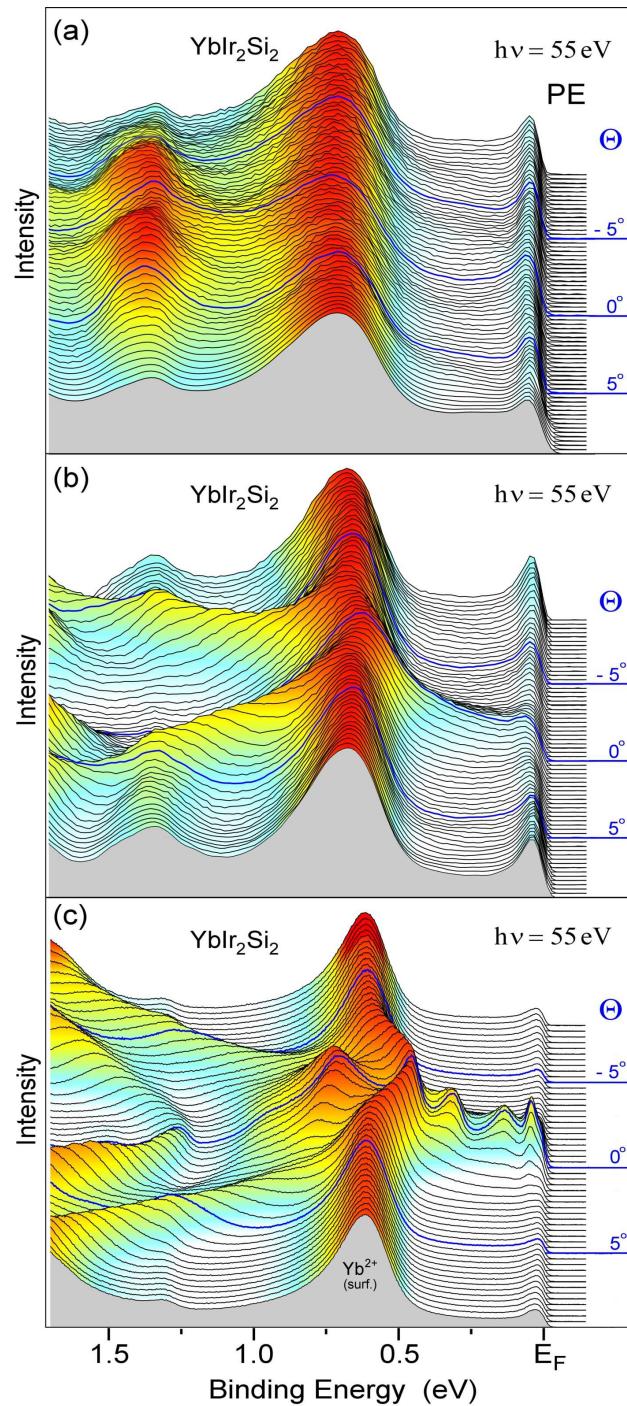


Figure 7.12: (color online) Angle-resolved PE spectra of YbIr_2Si_2 taken along the $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ direction (bottom) and the two parallel to $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ directions shifted (as shown in Fig. 7.18) by $\Delta k_b = 0.19 \text{ \AA}^{-1}$ (middle) and $\Delta k_a = 0.50 \text{ \AA}^{-1}$ (top) relative to $\bar{\Gamma} - \bar{M}$, respectively. Θ is polar detection angle. The spectra are normalized each to its maximum intensity.

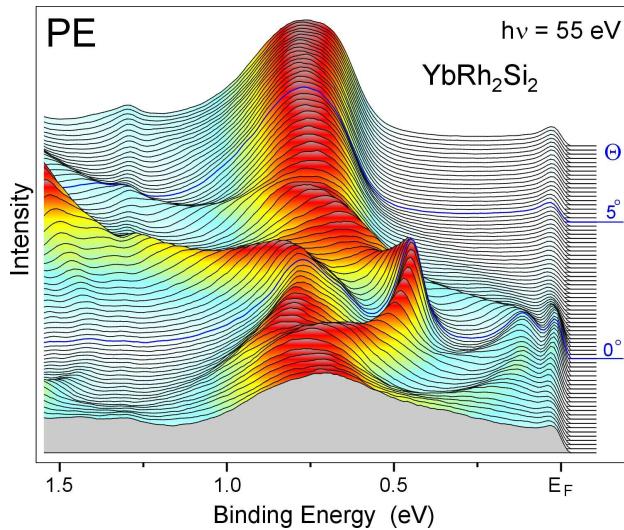


Figure 7.13: (color online) Angle-resolved PE spectra of $YbRh_2Si_2$ taken along the $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ direction. The spectra are normalized each to its integral intensity. Note, that the surface-to-bulk ratio of the $4f$ signal is large indicating surface termination by an almost closed Yb layer. [90]

The crossing of the band at lower BE that approaches the Fermi energy at the $\bar{\Gamma}$ point, affects the $4f$ signal much weaker.

The finding that dispersive properties of particularly $4f$ states are monitored can be proved by suppressing the VB emission at high photon energies. Fig. 7.14 shows respective spectra of $YbRh_2Si_2$ taken at $h\nu = 110$ eV where the $4f$ cross sections are much larger than those of the VB states and the spectra are, therefore, dominated by the $4f$ emission alone. Again, strong splittings and dispersions of the $4f_{7/2}$ surface signal are observed close to the $\bar{\Gamma}$ point, while the $4f_{5/2}$ component remains unaffected at this point in \mathbf{k} space.

Band-structure calculations

In order to discuss the observed phenomena first the band structure of the systems was considered as may be described in the framework of the local density approximation (LDA). The bulk band structure of $YbIr_2Si_2$ and $YbRh_2Si_2$ are rather similar to each other as may be expected from the isoelectronic properties of the compounds.

To take into account surface effects, a nine-layer slab with (001) orientation of the surface was used. The surface atomic layer was formed by Yb atoms, then the Si, T, and again Si layers followed. The next Yb layer (the fifth atomic plane) was considered as a bulk layer. For this geometry, band-structure calculations were

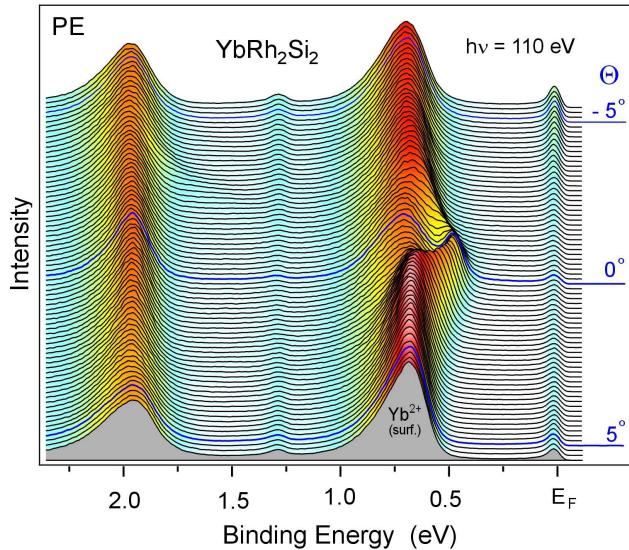


Figure 7.14: (color online) Angle-resolved PE spectra of YbRh_2Si_2 taken along the $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ direction at $h\nu = 110 \text{ eV}$. The spectra are normalized each to its integral intensity.

performed for both compounds by means of a fully relativistic version [91] of the linear-muffin-tin-orbital (LMTO) method. [21]

Fig. 7.15 (left) shows results of band-structure calculations performed for YbIr_2Si_2 . The $4f$ states appear as narrow spin-orbit-split bands close to E_F and at $\sim 1.5 \text{ eV}$ binding energy. For the surface layer almost the same BE position of the $4f$ bands is obtained as for the bulk. Due to hybridization effects the $4f$ state at the surface Yb atoms are still not filled: Even together with the contributions of f symmetry provided by the surrounding non-RE atoms the occupation of the $4f_{7/2}$ state in YbIr_2Si_2 is only 7.97. As a result, the surface $4f_{7/2}$ band is pinned at the Fermi energy, in contrast to the experimental observation. This clearly illustrates that LDA does not describe correctly the many-body properties of the f states.

In order to extract the valence-band structure of the YbIr_2Si_2 compound prior to hybridization with the $4f$ states, the calculations were also performed for a slab, where Yb atoms were replaced by divalent Ba in the outermost atomic layers and by trivalent La in the bulk (Fig. 7.15, right). Around Γ a group of mainly T d -derived parabolic bands with hole-like dispersions is observed between 0.5 and 1.5 eV BE, region, where the surface contribution of the $4f_{7/2}$ states is expected. Another group of VBs with electron-like dispersions is found close to E_F crossing energy position of the bulk $4f_{7/2}$ states.

The results of the slab calculations for YbRh_2Si_2 are very similar to those obtained for the Ir compound, do not reveal, however, the experimentally observed shift

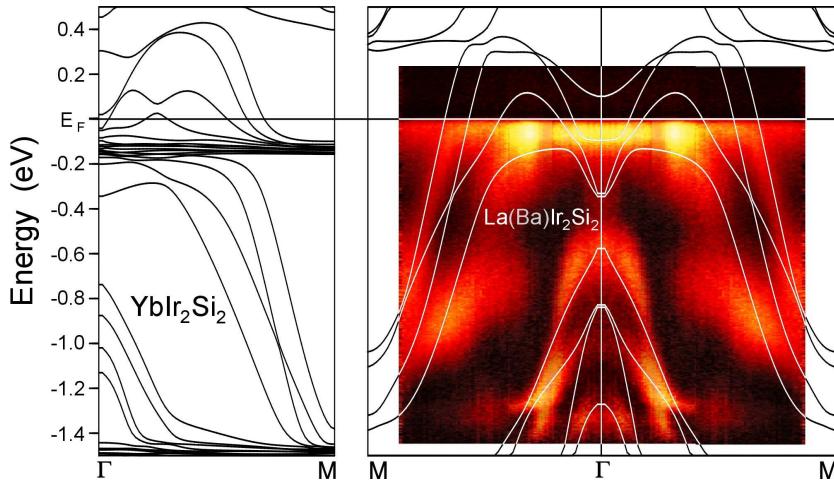


Figure 7.15: (color online) Band structure calculated along the $\Gamma - M$ direction of the BZ for the nine-atomic layer $YbIr_2Si_2$ slab (left) and for the slab, where Yb atoms are substituted by Ba in the surface layer and by La in the bulk (right). Experimental data measured at $h\nu = 25$ eV are shown in a color-scale representation. Lighter colors correspond to higher PE intensities.

of the bands toward the Fermi level. The band-structure calculations can reproduce the energy position of the valence bands if the number of valence electrons in the theoretical model is reduced. This can be done, e.g. if we force the mean Yb valency to be equal to 2.5 in the calculations. This value deviates, however, from the one estimated from the experiment (about 2.9). The number of valence electrons can also be reduced if the stoichiometry of the compound is slightly changed by removing part of the Yb atoms, i.e. assuming that in case of the $YbRh_2Si_2$ samples (Fig. 7.13) a large part of the surface was Si terminated. In fact, omission of the outermost Yb layer in the slab calculations leads to a shift of the bands by about 0.4 eV toward E_F that describes very well the situation encountered in the experiment.

The $YbRh_2Si_2$ PE data reflect then a superposition of contributions of both Si and Yb terminated parts of the surface, from which only the latter may be related to interaction with the $4f$ surface signal. This fact explains in a natural way why the interaction of the lowest laying parabolic band in Fig. 7.13 with the $4f_{7/2}$ surface component is negligibly weak, complicates the analysis, however, considerably. Surface-derived VB features may usually be discriminated from bulk emissions by their almost two-dimensional character reflected by lacking dispersion in the direction perpendicular to the surface. This method fails in the present case as can be seen in Fig. 7.16: The figure shows sets of PE spectra of an almost Si terminated $YbRh_2Si_2$ sample taken along the $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ direction for different photon energies and, thus, different \mathbf{k}_\perp values. In spite of this different \mathbf{k}_\perp component, the parabolic bands

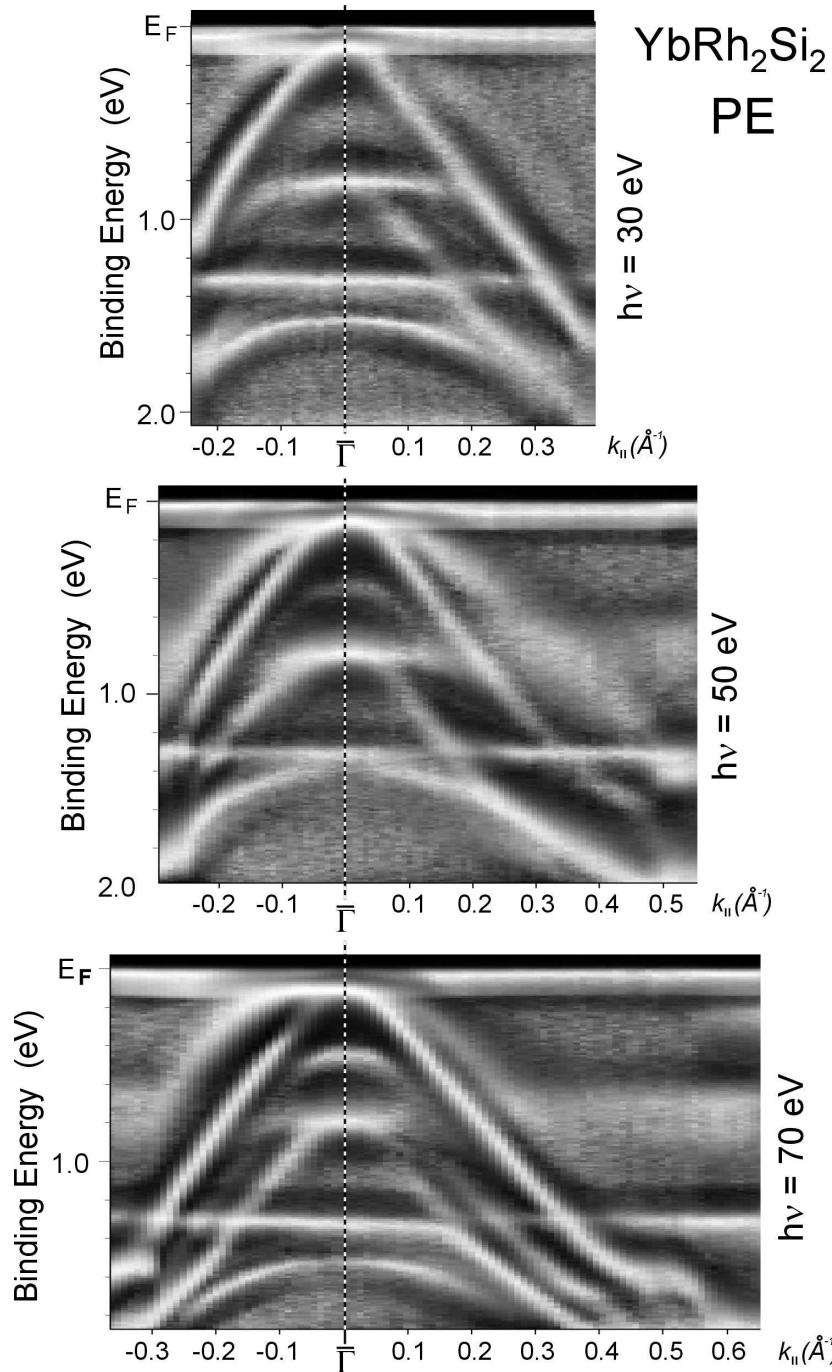


Figure 7.16: Angle-resolved PE spectra of YbRh_2Si_2 taken along the $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ direction at different photon energies. To emphasize band dispersions the spectra were normalized to equal intensities of all measured PE features. Lighter colors correspond to higher PE signals.

do not shift in BE indicating almost two dimensional character of all observed VB states. This behavior is, however, not necessarily an indication for surface-related states, but may be expected also for bulk states from the layered structure of the compound and the large lattice constant in the \mathbf{n}_z direction, i.e. perpendicular to the surface. Due to the mentioned complications with the Rh compound we will focus in the following on the Ir compound and show, that the dispersive behavior of the $4f$ states may be explained on the basis of the calculated band structure by means of a simplified approach to the periodic Anderson model.

Theoretical model

A simplified PAM

In order to describe the angle-resolved PE $4f$ data for YbT_2Si_2 compounds, we exploited a simplified periodic Anderson model that was recently successfully applied to explain the angle-resolved PE spectra of some Ce [46, 47] and Yb [101] systems. Going beyond ground-state calculations (e.g. LDA+ U approach [102]) our model allows to account for final-state interactions using only two experimentally derived parameters, namely, energy splitting and position of the $4f$ signals.

We consider the Anderson Hamiltonian:

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_{\mathbf{k},\sigma} \varepsilon(\mathbf{k}) d_{\mathbf{k}\sigma}^+ d_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k},\sigma} \varepsilon_f(\mathbf{k}) f_{\mathbf{k}\sigma}^+ f_{\mathbf{k}\sigma} \\
 &\quad + \sum_{\mathbf{k},\sigma} V_{\mathbf{k}}(E) (d_{\mathbf{k}\sigma}^+ f_{\mathbf{k}\sigma} + f_{\mathbf{k}\sigma}^+ d_{\mathbf{k}\sigma}) \\
 &\quad + \frac{U_{ff}}{2} \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma}^f n_{i,-\sigma}^f \\
 &= \sum_{\mathbf{k}} h_0(\mathbf{k}) + u,
 \end{aligned} \tag{7.6}$$

where the VB states $|\mathbf{k}\sigma\rangle$ have a dispersion $\varepsilon(\mathbf{k})$ and are described by creation (annihilation) operators $d_{\mathbf{k}\sigma}^+$ ($d_{\mathbf{k}\sigma}$). The operator $f_{\mathbf{k}\sigma}^+$ creates an f electron with momentum \mathbf{k} , spin σ , and energy $\varepsilon_f(\mathbf{k})$. We assume that a non-hybridized f band has no dispersion: $\varepsilon_f(\mathbf{k}) = \varepsilon_f$. The two electron subsystems (VB and f states) are coupled via a hybridization $V_{\mathbf{k}}(E)$, where E denotes the BE with respect to E_F . Finally U_{ff} is the Coulomb repulsion between two f electrons localized on the same lattice site.

The main problem to treat the PAM is related to the term describing the local Coulomb interaction U_{ff} . The transformation of this term to a \mathbf{k} representation leads to a mixing of states with different \mathbf{k} values, which makes the problem difficult

to handle quantitatively. Neglecting weak contributions of $4f^2$ configurations to the initial and final state configurations results in \mathbf{k} conservation and allows to diagonalize the Hamiltonian for each particular \mathbf{k} point of the surface Brillouin zone. This approximation corresponds to $U_{ff} \rightarrow \infty$.

For the \mathbf{k} dependent hybridization matrix element $V_{\mathbf{k}}(E)$ we use the calculated respective f -projected local expansion coefficients $c_{\nu}(E, \mathbf{k})$ of the Bloch functions around the rare-earth sites (ν stands for the set of quantum numbers describing the local f contributions):

$$V_{\mathbf{k}}(E) = \Delta \cdot c_{\nu}(E, \mathbf{k}), \quad (7.7)$$

with Δ being a constant, adjustable parameter.

Diagonalizing the Hamiltonian matrix for the initial and final (electron-removal) states, we can calculate the spectral function for the $4f$ emission. This stage to solve the simplified PAM problem is formally similar to the one encountered in SIAM (as described in detail in Ref. [18]) with the difference, however, that now the shape of PE spectra is changed as a function of \mathbf{k} .

Due to neglecting the $4f^2$ configurations in this model, only $4f^1 \rightarrow 4f^0$ transitions contribute to the PE intensity (I_f). In this case the experimental geometry can be taken into account in the spectral function

$$I_f(\mathbf{K}, E_{kin}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_n \sum_{\nu\sigma} \frac{|A_{\nu}^{\sigma}(\mathbf{K}, \mathbf{e}) \langle f | f_{\mathbf{k}\sigma} | g \rangle|^2}{h\nu - E_{kin} - (E_f^{(n)} - E_g) + i\tilde{\Gamma}}. \quad (7.8)$$

Here g is the ground state of the system with energy E_g and the sum should be calculated over all final states f (energy E_f) with one electron removed. E_{kin} is the photoelectron kinetic energy and $\tilde{\Gamma}$ represents the spectral broadening. The matrix element $\langle f | f_{\mathbf{k}\sigma} | g \rangle$ describes the transition of the many-electron system from the ground state g to the final state f by removing of an f electron. It defines mainly the energy distribution of the PE intensity because of all $4f$ –VB coupling effects involved here. The transition amplitude $A_{\nu}^{\sigma}(\mathbf{K}, \mathbf{e})$ describes creation of a photoexcited electron with momentum \mathbf{K} and spin σ by absorption of a photon with polarization \mathbf{e} . The momentum conservation requires $\mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{Q}$, where \mathbf{Q} is a reciprocal lattice vector. This amplitude defines the intensity of the partial contribution ν of the initial $4f$ state and, consequently, one has to sum over all these contributions.

In order to apply this approach to Yb compounds, we have to modify the formalism taking into account the nearly filled $4f$ shell of Yb. It seems more reasonable to consider f holes (h) instead of f electrons. After some algebra and redefining

of model parameters, one gets as basis states the h^0 ($4f^{14}$), energy of which is set to zero, the h^1 ($4f^{13}$) corresponding to energy ε_f , and the h^2 ($4f^{12}$) configuration with energy $2\varepsilon_f + U_{ff}$, in analogy to the notation applied for electronic states in Ce compounds. [15, 18, 38]

In contrast to Ce, however, the h^2 configuration may be neglected only for the divalent surface atoms, while for the mixed-valent bulk atoms the h^2 term is essential for description of the $4f^{12}$ PE final state. Nonetheless, since the energy separation between the h^2 ($4f^{12}$) and the energetically nearly degenerated h^1 ($4f^{13}$) and h^0 ($4f^{14}$) configurations is large, h^2 admixtures to the ground state and, consequently, to the $4f$ configurations observed close to E_F are expected to be weak. Therefore, neglecting the h^2 admixtures may be allowed for a qualitative description of the \mathbf{k} dependence of the $4f$ BEs in the energy region close to E_F .

Transition amplitude

Now we consider in detail the transition amplitude. It can be expressed as

$$A_\nu^\sigma(\mathbf{K}, \mathbf{e}) = \sum_{lm} B_{lm}(\mathbf{K}) D_l \langle lm\sigma | \mathbf{e} \cdot \mathbf{n} | \nu \rangle , \quad (7.9)$$

where D_l is the complex radial matrix element, $B_{lm}(\mathbf{K})$ is the scattering path operator. If we neglect the scattering of the photoelectron wave at atoms surrounding the emitter,

$$B_{lm}(\mathbf{K}) = (-i)^l Y_{lm}(\mathbf{K}) , \quad (7.10)$$

with a spherical harmonic Y_{lm} for the PE channel $|lm\sigma\rangle$. In this case, due to the dipole selection rules, for the PE from the $4f$ states we have only $l = 2$ and $l = 4$ for the angular momenta of outgoing photoelectrons (d and g waves). For a more general description of the PE including the experimental geometry we refer to Ref. [103].

Taking into account spin-orbit coupling, the functions used for the local expansion of the f bands are

$$|\nu\rangle = |j\mu\rangle = \sum_\sigma C_{3,\mu-\sigma; \frac{1}{2},\sigma}^{j,\mu} Y_{3,\mu-\sigma} \chi_\sigma , \quad (7.11)$$

where μ is the z component of the momentum vector \mathbf{j} , $\sigma = \pm \frac{1}{2}$, and $C_{3,\mu-\sigma; \frac{1}{2},\sigma}^{j,\mu}$ are Clebsch-Gordan coefficients. [104]

In the case of the normal emission of the $4f$ electrons ($\mathbf{K} \parallel \mathbf{n}_z$) only terms with $m = 0$ contribute to the transition amplitude. If the photon polarization is parallel to the emission direction ($\mathbf{e} \parallel \mathbf{K}$),

$$A_{j\mu}^\sigma = C_{3,\mu-\sigma; \frac{1}{2},\sigma}^{j,\mu} \frac{4D_4 - 3D_2}{\sqrt{28\pi}} \quad (7.12)$$

with the condition $\mu = \sigma$. Thus, in this special case only $4f$ states having $\mu = \pm \frac{1}{2}$ are seen in the PE spectra. Considering the case $\mathbf{e} \perp \mathbf{K}$ ($\mathbf{e} \parallel \mathbf{n}_y$), we obtain for the transition amplitude the following expression:

$$A_{j\mu}^{\sigma} = C_{3,\mu-\sigma;\frac{1}{2},\sigma}^{j,\mu} \frac{i(D_4 + D_2)\sqrt{3}}{\sqrt{28\pi}} \quad (7.13)$$

with the condition $\mu = \sigma \pm 1$, i.e. for this polarization direction of incoming photons the $4f$ states with $\mu = \pm \frac{1}{2}$ and $\mu = \pm \frac{3}{2}$ contribute to the PE spectrum. This case corresponds to experimental geometry for normal PE used for the experiments with YbIr_2Si_2 .

For other PE directions the relative contributions of the μ states are changed. In Fig. 7.17 the PE intensities (squared transition amplitudes) are shown for g and d channels depending on the PE direction. For the g wave the $\mu = \pm \frac{1}{2}$ contributions (marked $\frac{1}{2}$ in the figure) increase considerably, whereas the $\mu = \pm \frac{3}{2}$ contributions strongly decrease with the increasing angle Θ . The $\mu = \pm \frac{5}{2}$ states contribute only weakly to the PE intensity, and the contribution from $\mu = \pm \frac{7}{2}$ states is negligible. The angular dependence for the d wave is not very strong. Taking into account the actual values of the complex radial matrix elements (calculated absolute value of D_4 exceeds that of D_2 by factor 4) one can state that the g channel dominates in the total PE intensity over the d channel as well as over the channel-interference contributions. As a result, the angular dependence of the PE intensities from different μ states is

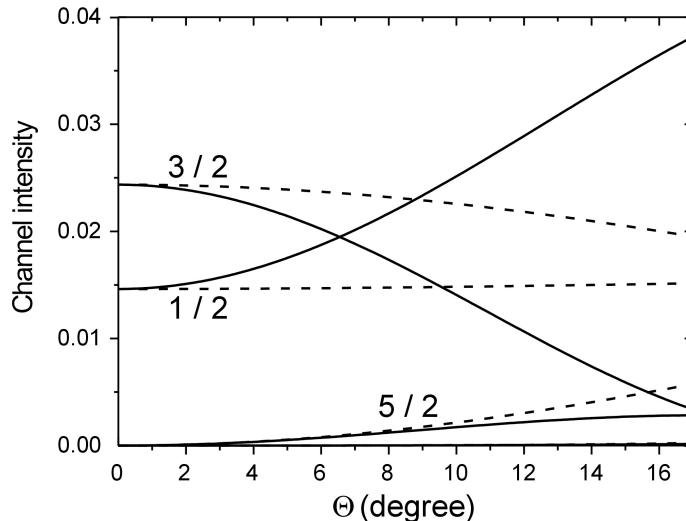


Figure 7.17: Angular dependence of the $4f_{7/2}$ PE intensities in g (solid line) and d (dash line) channels from different μ states for the experimental geometry used in the present work. Radial matrix elements D_l were set to 1 for the respective channel and to 0 for the other channel.

close to the one calculated for the g channel.

The discussed angular dependence of the PE contributions for different μ explains variations of the spectral intensities in the angle-resolved PE spectra probing electronic states in the equivalent \mathbf{k} points using different PE directions \mathbf{K} .

Results and discussion

First, model PAM calculations with a parabolic band located at different energies relative to a $4f$ state were performed (Fig. 7.18). To some extend this model reproduces a part of the electronic structure and experimental conditions relevant to measure angle-resolved PE spectra shown in Fig. 7.12. The unhybridized f state is described by a plane at energy ε and the electronic band, that crosses the f state, is represented by a paraboloid-like $E(\mathbf{k})$ surfaces, as schematically depicted in the top panel in Fig. 7.18. Cutting this model band by the vertical planes **a**, **b**, and **c** leads to the respective two-dimensional representations shown in the inset in Figs. 7.18(a)-(c) and simulates the experimental scenario depicted in Fig. 7.12.

The results of the model simulations are shown in panels (a), (b), and (c) in Fig. 7.18. If the energy gap between the $4f$ state and the top of the hole-like band is rather large, the $4f$ -VB interaction simply pushes the $4f$ state toward the Fermi energy. Since the interaction strength changes with the energy distance between the $4f$ and valence state, that is \mathbf{k} dependent, a resulting narrow dispersion of the $4f$ state is obtained. One may expect that a similar mechanism can generally be applied to understand heavy-fermion phenomena in the region of the Fermi energy.

Crossing of $4f$ and VB states leads to a redistribution of the angular momentum character contributions into intensities of the two interacting states. The valence state gains more f character, while the initially pure f state picks up a character of the valence state. The discussed above two phenomena result in the \mathbf{k} dependent splitting of the f character state observed in the reported angle-resolved PE experiments.

For a more quantitative analysis of our $YbIr_2Si_2$ data, we used the VB structure of $La(Ba)Ir_2Si_2$ (Fig. 7.15, right) obtained by means of the LMTO slab calculations. This analysis represents an extension of work, [101] where the VB structure for PE simulation was approximated by three parabolic bands. Since due to symmetry requirements a coupling of the $4f$ states is only expected to the VB states with non-negligible local f character at the Yb sites, we calculated the respective μ -projected local expansion coefficients $c_\mu(E, \mathbf{k})$ of the Bloch functions around the Yb sites. These values were then used in the hybridization matrix element $V_{\mathbf{k}}(E)$ (7.7) for the calculation of the μ contributions to the $4f$ spectral function. In order to improve the agreement with the experimental PE spectra the calculated energy bands were

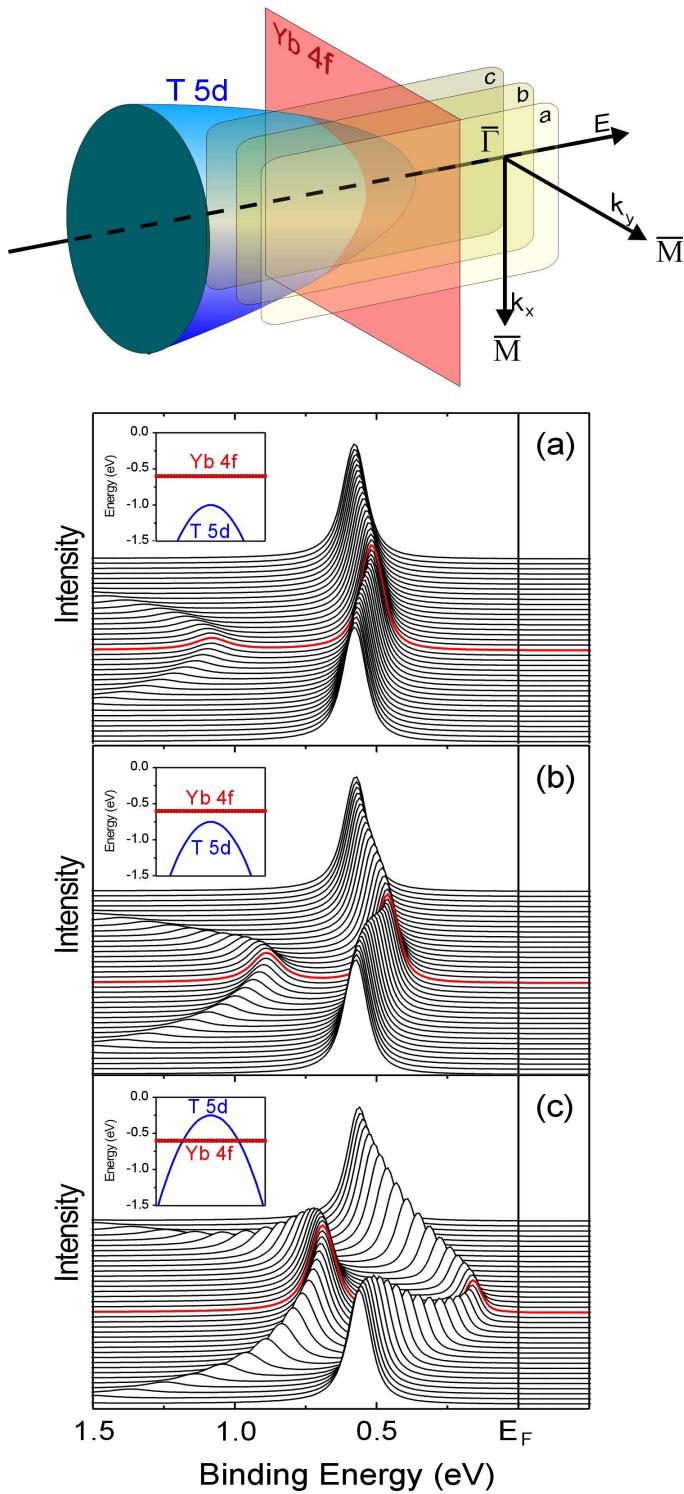


Figure 7.18: (color online) Results of the model PAM calculations performed for different slices of a paraboloid-like valence band. Calculated intensities show the f character of the hybrid bands describing qualitatively the scenarios observed in Fig. 7.12.

slightly constrained to the Fermi level. This transformation may be justified by the fact that in the calculations Yb atoms were substituted by Ba and La atoms with atomic radii different to the one of Yb.

The next step was the calculation of the spectral function (7.8) on the basis of the simplified PAM assuming \mathbf{k} conservation. Spectral functions were calculated independently for the individual layers of the slab and were finally superimposed by each other in order to simulate the PE spectra. To this end, contributions of the Yb surface layer and the next Yb layer were weighted by a factor of 0.71 and 0.29, respectively, in order to account for an exponential dependence of the escape depth of the $4f$ photoelectrons.

The numerical treatment is similar to that of the SIAM. [18] The fundamental difference, however, is that instead of a density of states integrated over the whole BZ a \mathbf{k} dependent energy distribution of VB states is used. A series of calculated spectral functions along the $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ direction is shown in Fig. 7.19. The spectral functions were obtained using the parameters $\varepsilon_f(b) = 0.02$ eV and $\Delta = 0.2$ eV (for the surface, ε_f was lowered to $\varepsilon_f(s) = -0.66$ eV). A choice of $\varepsilon_f(b)$ immediately above E_F was necessary, because the system is mixed-valent with a mean valency close to 3. An estimate of $\varepsilon_f(s)$ is obtained from the observed BE of the unhybridized $4f_{7/2}$ surface signal and Δ is determined from the hybridization-induced maximum splitting of the $4f$ surface signal at $\bar{\Gamma}$ point. The actual parameters were then derived from the best fit to the experimental data. Taking into account the recombination rate of the photoholes that increases with BE as reflected by the $4f$ linewidth, an energy dependent lifetime broadening of the form $\Gamma_L = 0.01$ eV + $0.08E$ was used. [18] The calculated spectral functions were additionally broadened with a Gaussian ($\Gamma_G = 20$ meV) to simulate the finite instrumental resolution.

Beginning with the discussion of the surface component, the calculated spectra shown in the middle of Fig. 7.19 reproduce nicely the observed dispersion of the $4f$ states around the $\bar{\Gamma}$ point. The large splitting of the main surface emission around 0.7 eV BE is due to the formation of symmetric and antisymmetric linear combinations of the $4f$ and VB orbitals lifting the energy degeneracy of these states. Since the energy splittings and the corresponding dispersions are restricted to certain regions in \mathbf{k} space, they lead in angle-integrated spectra to a broadening of the surface signal attributed so far exclusively to coordination effects. [90] In addition to the splitting of the main $4f$ surface component, further f -derived surface features appear at lower BE. These structures reflect a similar phenomenon as the Abrikosov-Suhl resonance observed in PE spectra of Ce systems [18,92] and arise from f admixtures to valence bands laying at lower binding energies. The feature at 0.35 eV appears at $\bar{\Gamma}$ due to the top of the parabolic VB that shows a very weak hybridization with $4f$ states due to domination in the VB state of the μ components, which produce negligible contributions to the transition amplitude.

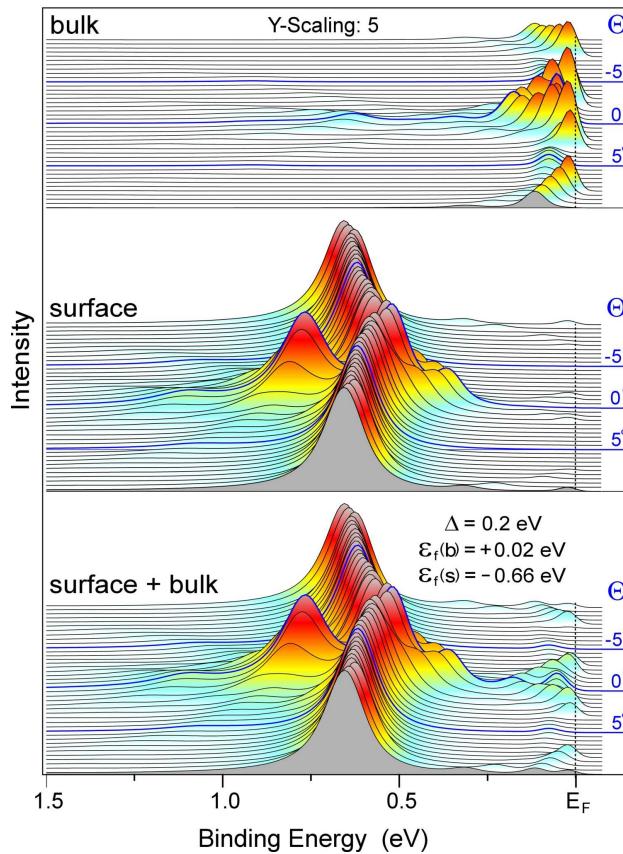


Figure 7.19: (color online) Angle-resolved $4f$ emission of YbIr_2Si_2 simulated by means of the simplified PAM: contribution from the bulk (top, multiplied by factor 5), the surface layer (middle) and the total intensity distribution in the PE spectra (bottom).

In the case of the bulk emission, no f contributions around E_F are expected without hybridization at $T = 0$ K, because the divalent $4f^{14}$ configuration lies above the Fermi energy and is unoccupied. For finite hybridization and a VB state around 0.05 eV BE at the $\bar{\Gamma}$ point, however, two peaks appear in the simulated PE spectra at about 0.05 eV and 0.15 eV BE as observed in the normal emission experiment (Fig. 7.19, upper panel). These peaks reflect symmetric and antisymmetric linear combination of the $4f^{13}$ and $4f^{14}$ configurations. Deeper lying VB states cause additional features at correspondingly higher BEs, the intensities of which decrease with increasing binding energy. The lowest lying f -derived feature appears at the BE of the lowest occupied VB and reveals the same dispersion as the latter with the consequence that the feature disappears at the crossing of the Fermi energy by the VB state.

Superposition of the bulk and surface contributions in the bottom in Fig. 7.19

yields good agreement with the experimental data. One may notice, however, that even far from the $\bar{\Gamma}$ point finite spectral weight at E_F is observed in the experimental data that is not reproduced by our numerical approach. This feature may be assigned to thermal excitation into the bulk $4f$ state closely above E_F . [92] On the other hand, effects of finite U_{ff} and interaction of the $4f$ with unoccupied VB states, that were not considered in the present model, may also contribute to this peak.

Conclusions

We have found that the $4f$ states in $YbIr_2Si_2$ and $YbRh_2Si_2$ are subject to strong \mathbf{k} dependent splittings and dispersions, a behavior, which cannot be understood in the framework of the single-impurity Anderson model. Instead, the $4f$ angle-resolved PE data could be correctly described within a simple approach to the periodic Anderson model in the limit $U_{ff} \rightarrow \infty$. In this approach, energy splittings and dispersion of the $4f$ states are predicted for those points in \mathbf{k} space, where the VB states are degenerate in energy with the unhybridized $4f^{13}$ configurations. Since for mixed-valent systems this condition is particularly fulfilled at the Fermi surface, our results may have strong impact on the understanding of the HF properties and electron-correlation phenomena in the region of the quantum critical points in these systems. [68] The dispersive properties of the $4f$ states explain in a natural way the observed broadening and lineshape anomalies in angle-integrated PE spectra of many Yb systems as well as discrepancies between the angle-resolved PE data of different authors.

Acknowledgments

This work was funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft, SFB 463, projects TP B4 and TP B16, and the BMBF, project 05-SF8OD1/4. The experiments at the ALS and SSRL were supported by the DOE's Office of BES, Division of Material Science, with Contract No. DE-FG03-01ER45929-A001. The work at Stanford was also supported by NSF Grant No. DMR-0304981 and ONR Grant No. N00014-98-1-0195-P0007.

7.5 YbRh_2Si_2 - Fermi-energy crossing

PRL 100, 056402 (2008)

PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending
8 FEBRUARY 2008

Photoemission Insight into Heavy-Fermion Behavior in YbRh_2Si_2

D. V. Vyalikh,¹ S. Danzenbächer,¹ A. N. Yaresko,² M. Holder,¹ Yu. Kucherenko,^{1,3} C. Laubschat,¹ C. Krellner,⁴ Z. Hossain,^{4,5} C. Geibel,⁴ M. Shi,⁶ L. Patthey,⁶ and S. L. Molodtsov¹

¹Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Dresden, D-01062 Dresden, Germany

²Max-Planck-Institut für Physik Komplexer Systeme, Nöthnitzer Strasse 38, D-01187 Dresden, Germany

³Institute for Metal Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, UA-03142 Kiev, Ukraine

⁴Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Nöthnitzer Strasse 40, D-01187 Dresden, Germany

⁵Department of Physics, Indian Institute of Technology, Kanpur-208016, India

⁶Swiss Light Source, Paul Scherrer Institute, CH-5232 Villigen-PSI, Switzerland

(Received 19 July 2007; published 5 February 2008)

As shown by angle-resolved photoemission (PE), hybridization of bulk Yb $4f^{2+}$ states with a shallow-lying valence band of the same symmetry leads in YbRh_2Si_2 to dispersion of a $4f$ PE signal in the region of the Kondo resonance with a Fermi-energy crossing close to $\bar{\Gamma}$. Additionally, renormalization of the valence state results in the formation of a heavy band that disperses parallel to the $4f$ originating signal. The symmetry and character of the states are probed by circular dichroism and the photon-energy dependence of the PE cross sections.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.056402

PACS numbers: 71.20.Eh, 71.27.+a, 75.30.Mb, 79.60.-i

Heavy-fermion (HF) materials are known to reveal anomalous thermodynamic, transport and magnetic properties [32, 59] that are caused by formation of quasi-particle bands characterized by extremely large effective masses. Their values may lay in the range of 100–1000 free electron masses (m_0) as measured in magnetic susceptibility, specific heat, and resistivity experiments for CeCu_2Si_2 , CeNi_2Ge_2 , $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$, and YbRh_2Si_2 [105–107]. Usually the thermodynamic and transport phenomena are analyzed applying the Kondo or Anderson hamiltonian solved within the single-impurity Anderson model (SIAM) [14, 15, 38]. Unfortunately, SIAM ignores the translation symmetry of the lattice, and the mentioned low-energy excitation techniques provide results mostly averaged in reciprocal space. On the other hand, de Haas-van Alphen measurements give certain access to momentum (\mathbf{k}) dependent phenomena by probing mean values for a few extremal orbits associated with the Fermi surface [108]. However, the \mathbf{k} -dependent properties describing the dispersion of quasiparticle bands and, thus, the anisotropy of the heavy-fermion or Kondo behavior remain largely unexplored.

Insight into the \mathbf{k} -dependent properties of single-crystalline HF systems can be achieved by angle-resolved photoemission (PE). Such PE studies are still rare owing to deficiency of superior equipment necessary to follow dispersions in extremely narrow-band materials. So far angle-resolved PE experiments were carried out for a number of single crystalline heavy-fermion Ce and Yb samples. For Ce sy-

stems, predominantly intensity variations at the Fermi energy (E_F) were monitored [41–45, 54]. In most studies [41–45], however, the analysis was performed applying SIAM that did not allow to achieve basic understanding of the observed \mathbf{k} -dependent phenomena.

Within a simplified approach to the periodic Anderson model (PAM) the corresponding intensity variations in CePd_3 could be ascribed to changes of $4f$ hybridization related to the dispersive properties of valence bands (VBs) close to the Fermi energy [46]. Conclusions about dispersion of the Kondo resonance, however, are not straightforward, since the latter lies above E_F in Ce systems and only tails of the Kondo peak are accessible for PE. The effects of VB crossings on the dispersion of Ce $4f$ states could be studied for $4f$ emissions at higher binding energies (BEs): Energy splittings of the $4f$ "ionization" peak (~ 2 eV BE) in a Ce monolayer on W(110) were observed that could be ascribed within PAM to the formation of symmetric and antisymmetric linear combinations of states [47].

Similar phenomena have been observed for Yb $4f$ emissions from YbIr_2Si_2 and YbRh_2Si_2 [101, 109, 110]. In these heavy-fermion compounds, hybridization with parabolic VBs leads to dispersion and energy splittings of the $4f^{13}$ surface signal around 0.6 eV BE that could be successfully modelled in the light of PAM. Since contrasting to Ce systems, the Kondo resonance lies below E_F in Yb-based HF compounds, there is additionally the unique possibility to study by PE bulk Yb $4f^{2+}$ states in the immediate neighborhood of the Fermi energy, where respective interactions become relevant for thermodynamic and transport properties.

In the present contribution we report on an angle-resolved PE study of the electronic structure close to E_F in YbRh_2Si_2 [86, 88, 89]. We show that due to interaction with a VB the $4f$ states in the energy region of the Kondo resonance are pushed above E_F around the $\bar{\Gamma}$ point. A crossing with the band at higher \mathbf{k} values, as expected from band-structure calculations within the local-density approximation (LDA), is inhibited by the symmetry of the band that is the same as of the $4f$ state, as proved by circular dichroism in angular distribution of photoelectrons (CDAD) [111]. Instead, formation of a heavy electronic band with a dispersion parallel to the $4f$ originating signal is observed.

Single crystalline samples [body-centered tetragonal ThCr_2Si_2 (space group $I4/mmm$) type] were grown from In flux in closed Ta crucible and characterized by x-ray diffraction, magnetic susceptibility, resistivity and specific heat measurements. The measured Kondo temperature (T_K) amounts to ~ 25 K. Immediately before the PE measurements the samples (size $1 \times 1 \text{ mm}^2$) were cleaved *in situ* under ultra-high vacuum conditions (10^{-11} -Torr range). No sample aging was observed within the first 4 hours of data acquisition.

The experiments were performed at the Swiss Light Source (SLS, Surface and Interface: Spectroscopy beamline) using a Scienta 2002 analyzer. The spectra were

taken at 55 eV and 110 eV photon energy in order to discriminate $4f$ and VB PE signals. While at $h\nu=55$ eV both kind of states contribute to the PE intensity, at $h\nu=110$ eV VB emission is weak. Particularly emission from Rh $4d$ states is suppressed due to a Cooper minimum of the PE cross section [112].

The experimental geometry is shown in Fig. 7.20. The analyzer was fixed, while the vertically mounted samples were rotated around the y axis. The incoming photon beam, the sample surface normal and the analyzed PE directions were selected to be non-coplanar (except emission in the xz plane). In our experiments, either left (I_+) or right (I_-) circularly polarized radiation was used. Each time $\phi_{\pm} = 10^\circ$ photoemission cuts parallel to $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ were covered. The samples were measured in the Kondo regime at $T \sim 20$ K. Momentum and energy resolutions were set to 0.011 \AA^{-1} or 0.016 \AA^{-1} and 15 meV or 30 meV for $h\nu=55$ eV or $h\nu=110$ eV, respectively.

Careful analysis of correlation effects requires as a first step identification of the VB spectral structures. Fig. 7.21 presents a gray-scale PE plot measured in the Fermi-energy region close to the center of the surface Brillouin zone (BZ). In order to get rid of the CDAD effect, which interferes the initial band assignment, the presented data exhibit the sum of PE intensities acquired with I_+ and I_- light polarizations. Two bands with hole-like dispersion cross the $\bar{\Gamma}$ point at a binding energy of 0.1 eV [band (1)] and at E_F [band (2)], respectively. Band (1) follows parabolic behavior with steep slopes, while band (2) is rather flat except at $\bar{\Gamma}$, where it looks to be pushed upward by the arrowhead of the band (1) signal. Two additional PE features approach, but do not pass the center of the BZ. One of them [band (3)] reveals steep parabolic dispersion "dressing" on both sides band (1). Another one [band (4)] is pinned at E_F in the energy region of the expected Kondo resonance. The latter disappears close to the $\bar{\Gamma}$ point as it would be shifted above the Fermi energy.

The described PE signals are compared with bands calculated for a slab consisting of three Si–Rh–Si trilayers with two Yb layers in-between. Thus, the surface of the slab is terminated by Si atoms and Yb ions are sitting in the "bulk". LDA calculations with the Perdew-Wang parameterization for the exchange-correlation potential were performed using the linear muffin-tin orbital method [21, 101, 109, 110, 113]. Yb $4f$ electrons were treated as semi-core states.

All the experimental bands around $\bar{\Gamma}$ are accurately reproduced by the calculations [Fig. 7.21(b)]. Particularly bands (1) and (3) are clearly seen in the theoretical data. The experimental observation that the dressing signal [band (3)] is not seen around the center of the BZ is explained by its downward dispersion in the close vicinity of $\bar{\Gamma}$, where it almost merges the signal originating in band (1). The sudden electron-like dispersion of band (3) at $\bar{\Gamma}$ is explained by its interaction with the unoccupied states touching E_F in the center of the BZ.

A counterpart of band (2) is also found in the calculations. For $|\mathbf{k}_{||}| > 0.1 -$

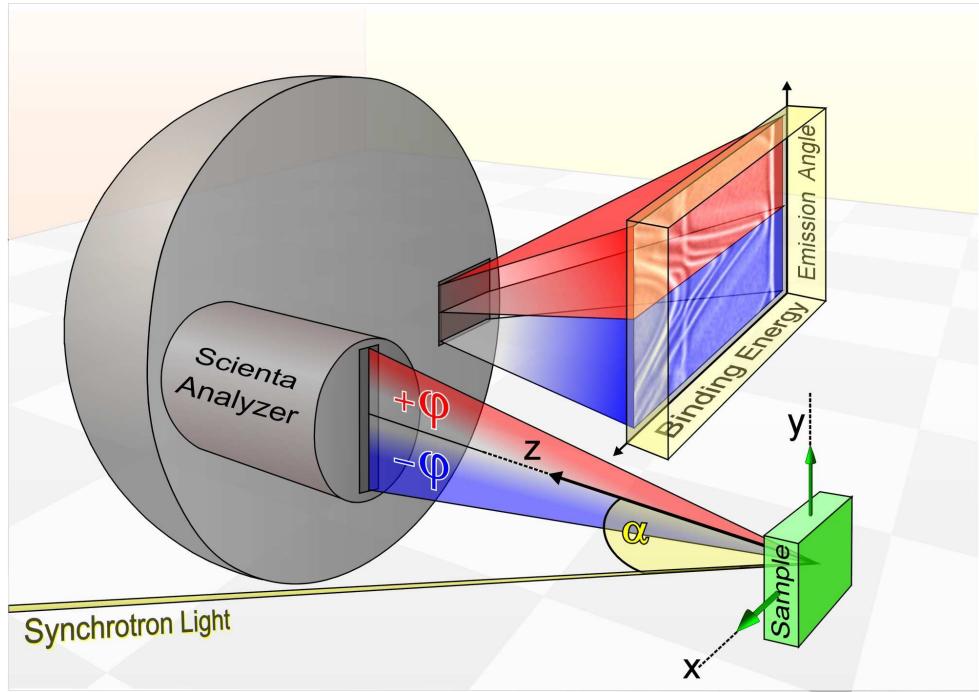


Figure 7.20: (color online) Experimental geometry.

0.2 Å⁻¹, its dispersion deviates, however, from the experiment where instead of the predicted Fermi-level crossing a dramatic flattening is observed leading to a dispersion almost parallel to E_F for $|\mathbf{k}_{||}| > 0.2$ Å⁻¹. This behavior is obviously caused by interaction with 4f states that for a HF system are expected at E_F but are not reproduced by the single-particle calculations where the correlated Yb 4f are not taken in the basis set of the VB wave functions. A respective flattening of band (2) around the $\bar{\Gamma}$ point is obviously inhibited by its interaction with a large number of other bands in this region of \mathbf{k} space.

Correspondingly, the signal in the energy region of the expected Kondo contribution for $|\mathbf{k}_{||}| > 0.2$ Å⁻¹ [band (4)] is not predicted by the theory. Its 4f origin is concluded from our measurements at $h\nu=110$ eV (Fig. 7.22). Essentially only one peak at E_F is visible that decreases in intensity around $\bar{\Gamma}$ in accordance with the Fermi-level crossing of band (4) observed in Fig. 7.21(a). From the finite intensity of the Fermi-energy peak at $\bar{\Gamma}$ one may conclude, however, that band (2) which approaches E_F in the center of the BZ reveals there considerable 4f admixtures. The interaction of this band with the 4f states in the region of the Kondo resonance is only possible if in both cases wave functions have similar symmetry properties. The latter will be shown in the following by means of CDAD measurements.

Circular dichroism in angular distribution of photoelectrons has been predic-

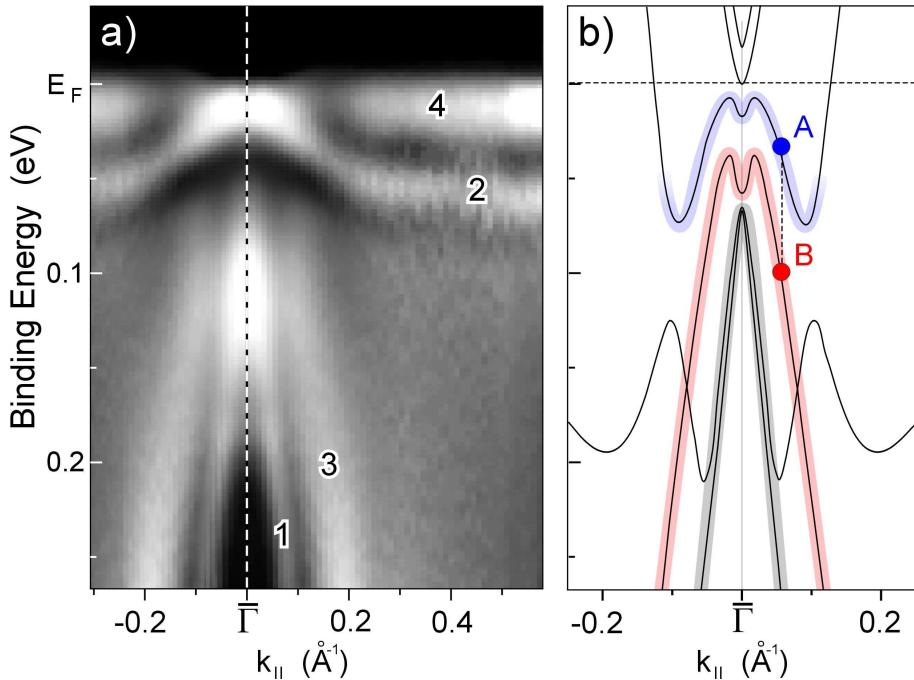


Figure 7.21: (color online) (a) PE data taken with $h\nu=55$ eV along $\bar{\Gamma}-\bar{X}(0.78 \text{\AA}^{-1})$. Light areas correspond to high PE intensity. (b) Results of slab calculations (solid lines). Thick stripes are a guide-to-the-eye to emphasize the electronic structure traced in the experiment. Note, rescaling of the k_{\parallel} axis is necessary for quantitative comparison with the experiment that is caused by the neglect of the $4f$ states at E_F in the calculations. Points A and B mark electronic states used for the CDAD calculations.

ted [114–118] and verified in PE from not necessarily chiral, but aligned and spatially fixed molecules [111, 119–121] and non-ferromagnetic solids [111, 122]. The effect requires a "natural" chirality of the sample or at least a handedness of the PE experiment that is present if the direction of photon impact, measured photoelectron momentum and surface normal are non-coplanar (Fig. 7.20). Caused by the selected experimental geometry, matrix elements for excitation of a photoelectron from, e.g. even-symmetry states are affected by possible admixture of odd-symmetry wave functions and *vice versa*. Studied with circularly polarized light, this leads to the observed dichroism which differs in sign for positive and negative \mathbf{k} . Since the mirror image of a right-handed photon is a left-handed one, it is obvious that a change of photon handedness leads to the same effect as a reversal of the direction in \mathbf{k} space. It is reasonable to assume that the states, which reveal the same dichroism behavior, are characterized by similar symmetry properties.

Fig. 7.23 depicts PE data taken with (a) I_+ and (b) I_- polarization. All spectral

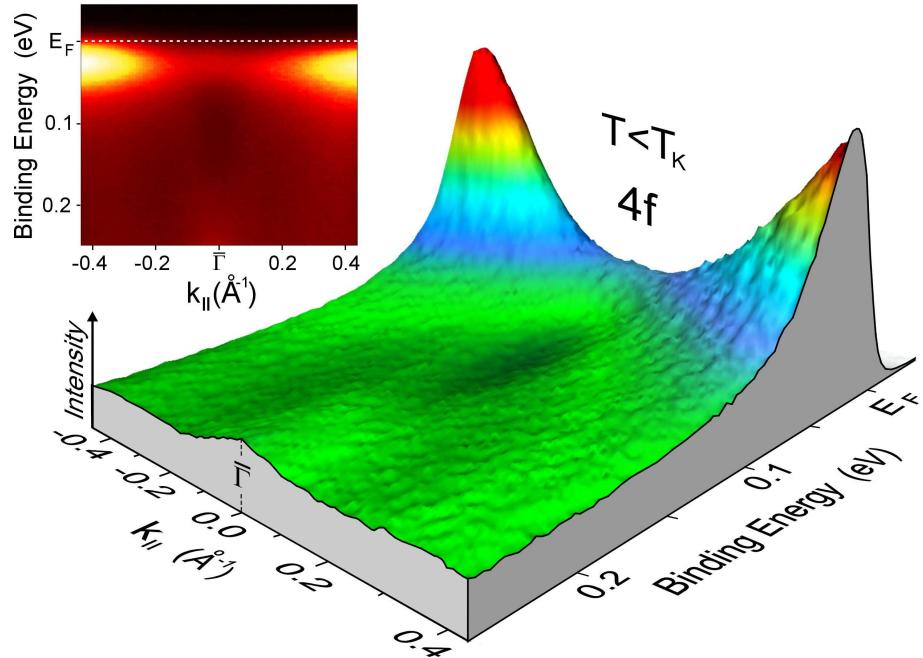


Figure 7.22: (color online) PE plot taken at $h\nu=110$ eV. Inset depicts a top view graph of the same data.

features are subject to dichroism. The most important observation, however, is that the $4f$ -derived band (4) and the valence band (2) reveal likewise behavior: They are similarly enhanced on the right and left sides of $\bar{\Gamma}$ upon excitation with left and right circularly polarized radiation, respectively. To emphasize the CDAD, an intensity difference plot ($I_+ - I_-$) is shown in Fig. 7.23(c). As expected from a purely geometric origin of the phenomenon, no dichroism is observed at $\bar{\Gamma}$. Results of our CDAD calculations for YbRh_2Si_2 are presented in Fig. 7.23(d) for two states **A** and **B** depicted in Fig. 7.21(b) that differ in mirror symmetry and reveal opposite CDAD effects for all photon energies considered. The matrix-element (M_- and M_+) calculations were performed in the dipole approximation for the slab as described in the text. The effect of breaking the inversion symmetry on the dichroism $\Delta_{\pm} \sim |M_+|^2 - |M_-|^2$ was simulated by adding constant potential shifts $V_{\bar{I}}$ of opposite signs to the potential of two Rh ions which transform into each other under inversion. The calculated net dichroism is proportional to $V_{\bar{I}}$ and reveals opposite sign for the Bloch functions, which are even or odd with respect to the reflection by the xy plane.

Fig. 7.23(d) presents Δ_{\pm} calculated for $V_{\bar{I}}=0.05$ eV (this value is of the order of the surface potential asymmetry for a slab terminated on the one side by Yb, while on the other side by Si atoms) in a wide range of $h\nu$ for states **A** and **B** [Fig. 7.21(b)]. Δ_{\pm} could be only followed up to $h\nu=30$ eV, since for higher energies

the proper description of the final states fails within the used linear method of band-structure calculations. At any $h\nu$ the calculated CDAD reveals different sign for these two states.

From the fact that both the $4f$ signal in the region of the Kondo resonance and the valence band (2) reveal the same sign of CDAD we conclude similar symmetry properties of these states that are responsible for the hybridization effects observed. Like in the case of the $4f$ -derived surface emissions at higher BE [101, 109, 110], $4f$ dispersion is induced by an approaching VB of the same symmetry. As a further consequence of the interaction, $4f$ character is transferred to the VB. Since the center of gravity of the involved bands is expected to remain almost constant upon

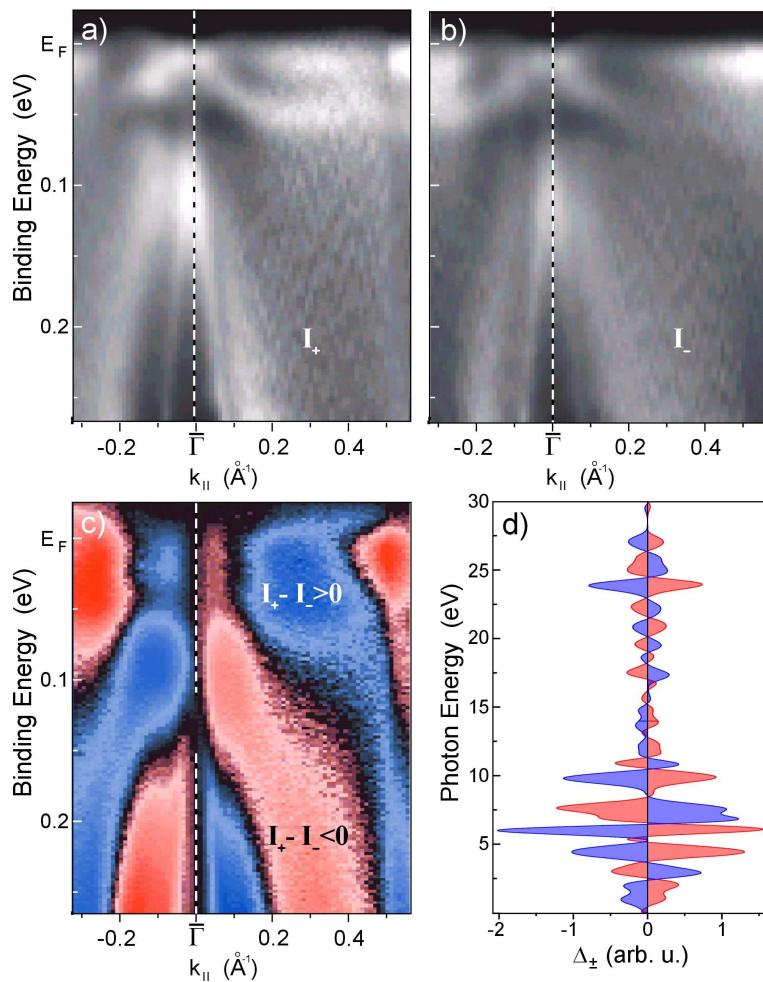


Figure 7.23: PE data taken with (a) I_+ and (b) I_- light polarization, $h\nu=55$ eV. (c) Intensity difference ($I_+ - I_-$). Black areas denote regions devoid of dichroism. (d) CDAD calculated for states A (blue) and B (red) marked in Fig. 7.21(b).

hybridization, we suppose that on the unoccupied side of the Fermi energy the originally upward dispersing band is replaced by a similarly dispersing hybrid band that reveals strong $4f$ character close to E_F .

The heavy effective masses of the $4f$ -derived bands can be related to the Kondo temperature. Accurate determination of effective masses of the order of 100-1000 m_0 [105–107] from PE measurements is, however, not possible. To resolve individual dispersions in a bunch of correspondingly heavy $4f$ bands, both the energy and angle resolutions should be advanced by at least a factor 10 as compared to values available nowadays in ultra-high energy resolution PE experiments. Another obstacle relates to the fact that the $4f$ bands are located close to E_F and may disperse in the region of the unoccupied states. For the above reasons we make only a rough estimation of the effective masses of the shallow-lying split-off valence band (2) that runs parallel to the $4f$ signal. While close to the $\bar{\Gamma}$ point the obtained effective mass is only $\sim 6 m_0$, for $|\mathbf{k}_{||}| > 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ it increases toward 30-60 m_0 .

Although dispersion of the individual $4f$ bands in YbRh_2Si_2 is not accessible, our experiments show that the whole bunch of the $4f$ states moves upward in the center of the BZ reducing there the f contributions in the region of the occupied part of the Kondo resonance. This finding proves the \mathbf{k} -dependent properties of the Kondo behavior. In contrast to SIAM results trapping the Kondo peak in Yb systems below the Fermi energy, our data evidence that the Kondo-related intensity can be shifted above E_F owing to coupling to VBS in particular regions of the BZ.

Acknowledgments

This research was funded by the DFG, SFB 463, TP B4 and TP B16. The experiments were supported by the European Commission, RII3-CT-2004-506008.

7.6 Ag/YbRh₂Si₂

PRL 103, 137601 (2009)

PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending
25 SEPTEMBER 2009

Tuning the Hybridization at the Surface of a Heavy-Fermion System

D. V. Vyalikh,^{1,*} S. Danzenbächer,¹ Yu. Kucherenko,^{1,2} C. Krellner,³ C. Geibel,³ C. Laubschat,¹ M. Shi,⁴ L. Patthey,⁴ R. Follath,⁵ and S. L. Molodtsov¹

¹Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Dresden, D-01062 Dresden, Germany

²Institute for Metal Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, UA-03142 Kiev, Ukraine

³Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Nöthnitzer Strasse 40, D-01187 Dresden, Germany

⁴Swiss Light Source, Paul Scherrer Institute, CH-5232 Villigen-PSI, Switzerland

⁵BESSY GmbH, Albert-Einstein-Strasse 15, D-12489 Berlin, Germany

(Received 18 April 2009; published 23 September 2009)

Electron-hybridization phenomena in YbRh₂Si₂ were probed by angle-resolved photoemission. It was shown that the Yb 4f–Rh 4d hybridization strength in the surface region of this heavy-fermion material can be varied by deposition of Ag. Site-specific charge transfer from adatoms leads to change of the energy overlap of the interacting states close to the Fermi energy. Our study demonstrates a new way to tune the hybridization between 4f and valence electrons as well as the induced strong correlation effects at the surface of heavy-fermion systems.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.137601

For almost 30 years, intermetallic rare-earth (RE) materials have attracted considerable attention due to their unusual properties covering magnetism, superconductivity, Kondo, and heavy-fermion (HF) behavior. The key role here plays a partially filled 4f shell that lies mainly inside the ionic core and maintains, therefore, its atomic character and particularly its magnetic moment in solids [32, 33, 123]. Nevertheless, the ground state of RE systems may be strongly affected by increasing interaction between the 4f and delocalized valence states causing screening of the 4f magnetic moments (Kondo effect) or mixed-valent behavior. Thereby, a periodic arrangement of the 4f Kondo impurities (Kondo lattice) leads to HF properties characterized by narrow hybrid bands in momentum (\mathbf{k}) space that were found in Ce systems like CeCu₂Si₂ [97] and CeSi₂ as well as Yb compounds like YbAl₃ and YbRh₂Si₂ [86–89].

Recently, a further aspect of HF compounds became a hot topic, namely, the occurrence of quantum critical points (QCPs) [34–37, 106, 124]. In these systems, applying hydrostatic pressure, chemical pressure, or magnetic field leads to a transition from the antiferromagnetic to the paramagnetic HF state. In many systems the Néel temperature (T_N) is continuously suppressed to $T = 0$ K leading to a QCP, where quantum fluctuations modify the metallic properties, opening the door to superconductivity and other novel states of matter [125–127].

In this respect, particular attention was paid to the family of Yb-based com-

pounds [86–89]. It was found that the nominally isoelectronic materials YbRh₂Si₂ and YbIr₂Si₂ lie on opposite sides of a QCP. While YbRh₂Si₂ orders at $T_N \sim 70$ mK no magnetic ordering was observed in the Ir-based system [85]. At the same time an increase of the Kondo temperature (T_K) from ~ 25 K (YbRh₂Si₂) to ~ 40 K (YbIr₂Si₂) shows that the f - d interaction is slightly different in these two HF compounds. Substituting Ir for Rh results in a shift of the energy of the valence bands, leading to a change of the energy and \mathbf{k} region where the valence and the f states are interacting and thus to a change in the strength of the hybridization [47, 101, 109, 128]. Therefore one can expect that a continuous substitution in the alloy Yb(Rh_{1-x}Ir_x)₂Si₂ results in a continuous increase of the hybridization and of T_K , allowing to cross the QCP, which was indeed confirmed [129].

In doped three-dimensional systems, the above correlation phenomena are usually studied by bulk-sensitive transport, specific heat, and magnetization experiments that integrate over large areas in the Brillouin zone and, therefore, do not provide data on the \mathbf{k} dependence of the f - d interaction.

On the other hand, the energy position of the interacting states in the surface region can be shifted by charge transfer from adsorbates [130]. Then, in contrast to bulk solids, surface-sensitive angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) will provide most direct insight into the tuned f - d interaction by probing the \mathbf{k} -resolved electronic structure of such systems with reduced dimensionalities.

Here, we demonstrate a new possibility to systematically change the energy overlap between the f and d states and in this way to tune and control the hybridization strength in a HF material. We achieved continuous electron doping of Rh 4d bands doing a dose deposition of Ag onto an atomically clean Si-terminated surface of YbRh₂Si₂. The ARPES data indicate that the hybridization between the Yb 4f¹³ photoemission final state and the valence Rh 4d state leads to pronounced dispersion of the 4f originating band. At the $\bar{\Gamma}$ point a Rh 4d hole-like band pushes the 4f band above the Fermi energy (E_F) resulting in a "dent" lineshape of the latter. Upon gradual deposition of Ag metal, the holelike Rh d band moves away from E_F causing attenuation of the dent feature. The experimental data were analyzed applying slab band-structure calculations performed by means of a full-relativistic version [91] of the linear-muffin-tin-orbital (LMTO) method [21]. Because of well-known failures of LDA-based approaches in description of the strongly localized states in the valence band (VB), the Yb 4fs were treated as quasicore states.

The experiments were carried out at BESSY ("1³-ARPES" beam line) and at SLS (SIS beam line). During our measurements performed at a temperature 20 K (below bulk T_K), the overall energy and angular resolution were set to 15 meV and 0.2°, respectively.

Figure 7.24(a) shows photoemission (PE) spectrum taken at $h\nu = 110$ eV when the photoionization cross section of Yb 4f states is very high, while the ones of Yb

5d and Rh 4d states are close to Cooper minima [29]. The spectrum exhibits an Yb 4f¹² bulk final-state multiplet between 5.5 and 12 eV binding energy (BE) and two 4f¹³ doublets appear close to E_F and at 0.8 eV BE corresponding to signals from the bulk and the surface, respectively [Fig. 7.24(a)]. We emphasize that the cleaved surfaces can be populated either by Yb or by Si atoms. Note that Yb termination represents certain difficulties for studying the bulk electronic states near E_F and, in particular, the Kondo peak since they are masked by the dominating 4f PE "surface" signal.

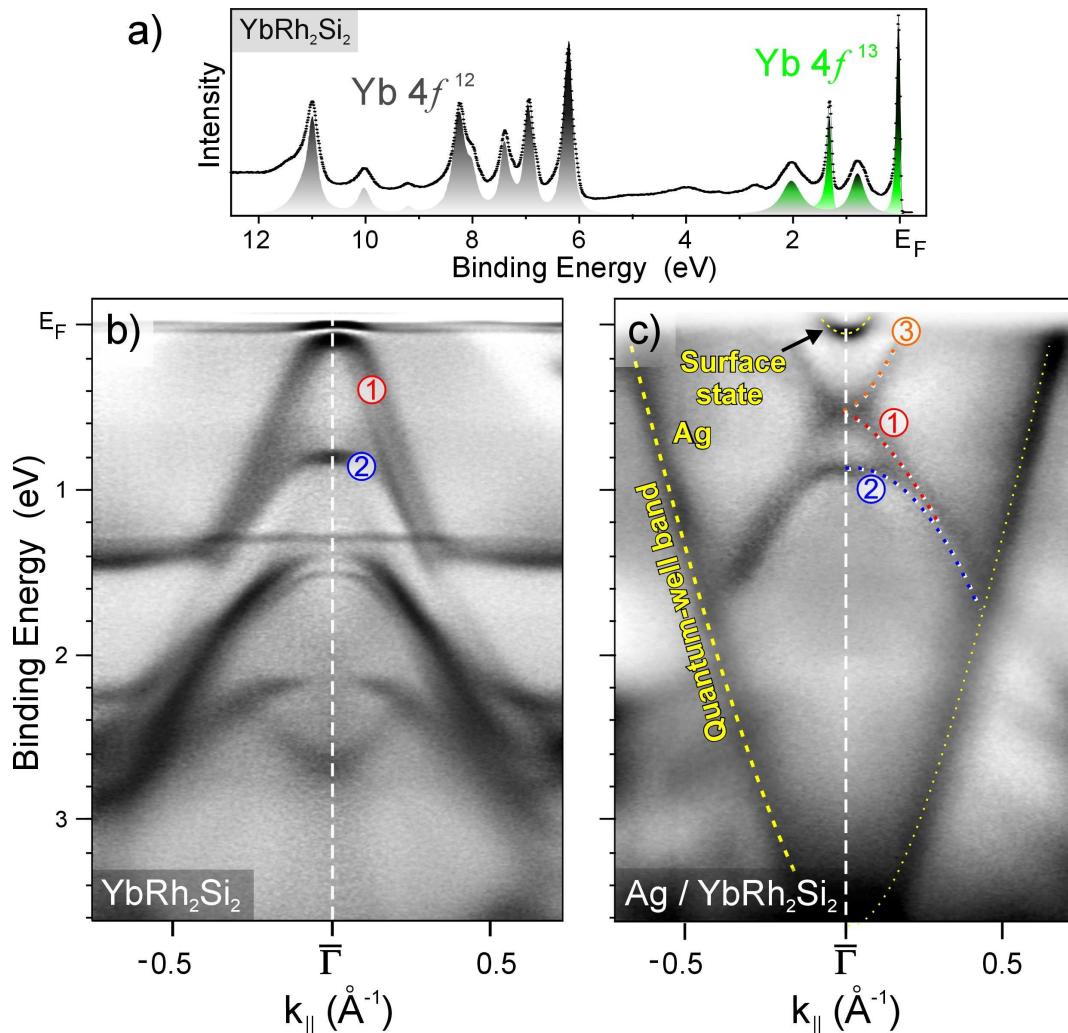


Figure 7.24: a) Angle-integrated photoemission spectrum taken from a mainly Si-terminated surface of YbRh₂Si₂ at 110 eV photon energy. Experimental ARPES images recorded at $h\nu=45$ eV along the $\bar{\Gamma}-\bar{X}$ direction of the YbRh₂Si₂ crystal: b) Si-terminated surface and c) surface covered by about ~ 1 ML of Ag metal. Dark areas indicate high photoemission intensity.

An overview band map taken from the Si-terminated surface of YbRh₂Si₂ is displayed in Fig. 7.24(b). The ARPES data were acquired at 45 eV photon energy allowing for both observation of dispersive valence bands and spin-orbit split Yb 4f states reflected by sharp horizontal lines just at E_F and 1.3 eV BE. In the region close to E_F , two parabolic holelike bunches of bands [(1) and (2), shown in detail in Fig. 7.25(a)] are monitored. Band (1), which is split into two subbands with different symmetries, approaches the E_F at $\bar{\Gamma}$ and "pushes" the 4f state at E_F upwards in energy. The interaction between the 4f and VB states results in a dentlike shape of the 4f dispersion with obvious crossings the E_F at the $\bar{\Gamma}$ point [see blowup in Fig. 7.25(a)]. This last finding is of high relevance for understanding of the Kondo behavior in RE materials since it is widely believed that the spectral weight in the Kondo-resonance region resides below E_F in Yb systems, in contrast to Ce ones [92, 131]. Our data demonstrate momentum dependence of the spectral function at the E_F . They show clearly that a lattice of Kondo impurities should be accounted for to make proper description of YbRh₂Si₂ compound.

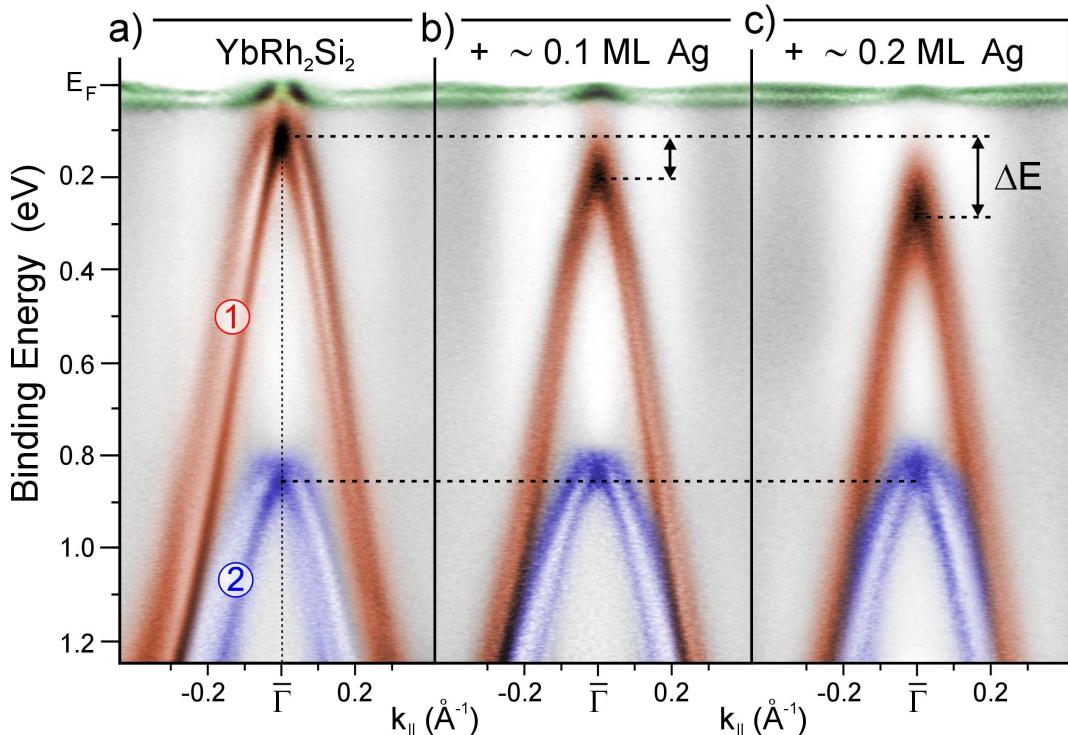


Figure 7.25: Experimental ARPES images taken with $h\nu=45$ eV along the $\bar{\Gamma}-\bar{X}$ direction in YbRh₂Si₂ for a) Si-terminated surface and after Ag deposition of b) ~ 0.1 ML and c) ~ 0.2 ML, respectively. High photoemission intensity is shown by dark colors.

The valence bands calculated for a slab consisting of 15 atomic layers of the sequence shown in Fig. 7.26(a) are in excellent agreement with the measured photo-emission VBs. As follows from the calculations, the bunch of parabolic VBs approaching E_F at $\bar{\Gamma}$ is formed mostly by $4d$ states of Rh atoms in the second slab layer [(1) in Fig. 7.26(b), rightside panel] and reveals certain f character at the Yb sites allowing for hybridization with the Yb $4f$ states. The respective bands of bulk Rh atoms are found at about 0.6 eV BE [(2) in Fig. 7.26(b), leftside panel]. This energy position deviates by ~ 0.2 eV from the value measured experimentally [Fig. 7.24(b)]. This difference is not astonishing, given the fact that in the calculation, the truncated crystal was simulated by a slab consisting of only a few atomic layers. The energy shift between the bulk and predominantly surface contributions seen in Fig. 7.26(b) may be related to a reduced charge transfer to Rh subsurface atoms caused by the removal of Yb surface layer.

Given this assumption is justified, the energy position of the Rh $4d$ bands, which are mainly responsible for the interaction with Yb $4f$ states, may heavily be affected in the subsurface region by adsorbates. In this way the strength of hybridization between Rh $4d$ and Yb $4f$ states that is reflected by the bending of the dent feature at $\bar{\Gamma}$ may be tailored at the subsurface.

The tuning of hybridization may be achieved, for example, by a gradual Ag deposition on the surface. Note, it is important to use for the deposition only Si-terminated samples since the Yb surface layers would react chemically with the adsorbates, even if noble-metal overlayers are going to be considered. Ag metal has been chosen since it is known to only weakly interact with Si growing epitaxially on Si(100) [132]. Additionally, the Ag-derived $4d$ bands lie at BE above 3 eV and do not, therefore, interfere with the substrate Rh $4d$ bands.

It is anticipated that the metallic overlayer does not affect the bulk substrate lattice, and, therefore, the chemical pressure on all RE ions in Si-terminated samples remains unchanged upon deposition. However, the electron density in the outermost atomic layers may change due to charge transfer from the adsorbate, and in this way, the topmost Rh and Yb layers [second and fourth ones in the slab, respectively, see Fig. 7.26(a)] may be affected. Particularly, this latter Yb layer contributes mainly to the Yb-derived PE signal due to small mean-free path of photoelectrons. The expected energy shift of the Rh $4d$ -derived bunch of subsurface bands (1) is confirmed by our calculations. To this end, Ag monolayers (MLs) were placed on both sides of a 15-layer slab of YbRh_2Si_2 assuming regular either Yb or Rh positions for the Ag adatoms. In both cases, similar shifts of the valence bands due to charge transfer of Ag electrons were obtained. Figure 7.26(c) shows the data calculated for Ag placed on Yb sites. The calculations show that the bunch (1) becomes rigidly shifted by about ~ 0.4 eV towards higher BE due to charge transfer from Ag $5s$ into Rh $4d$ derived empty states that appear in form of an electronlike band below E_F [band

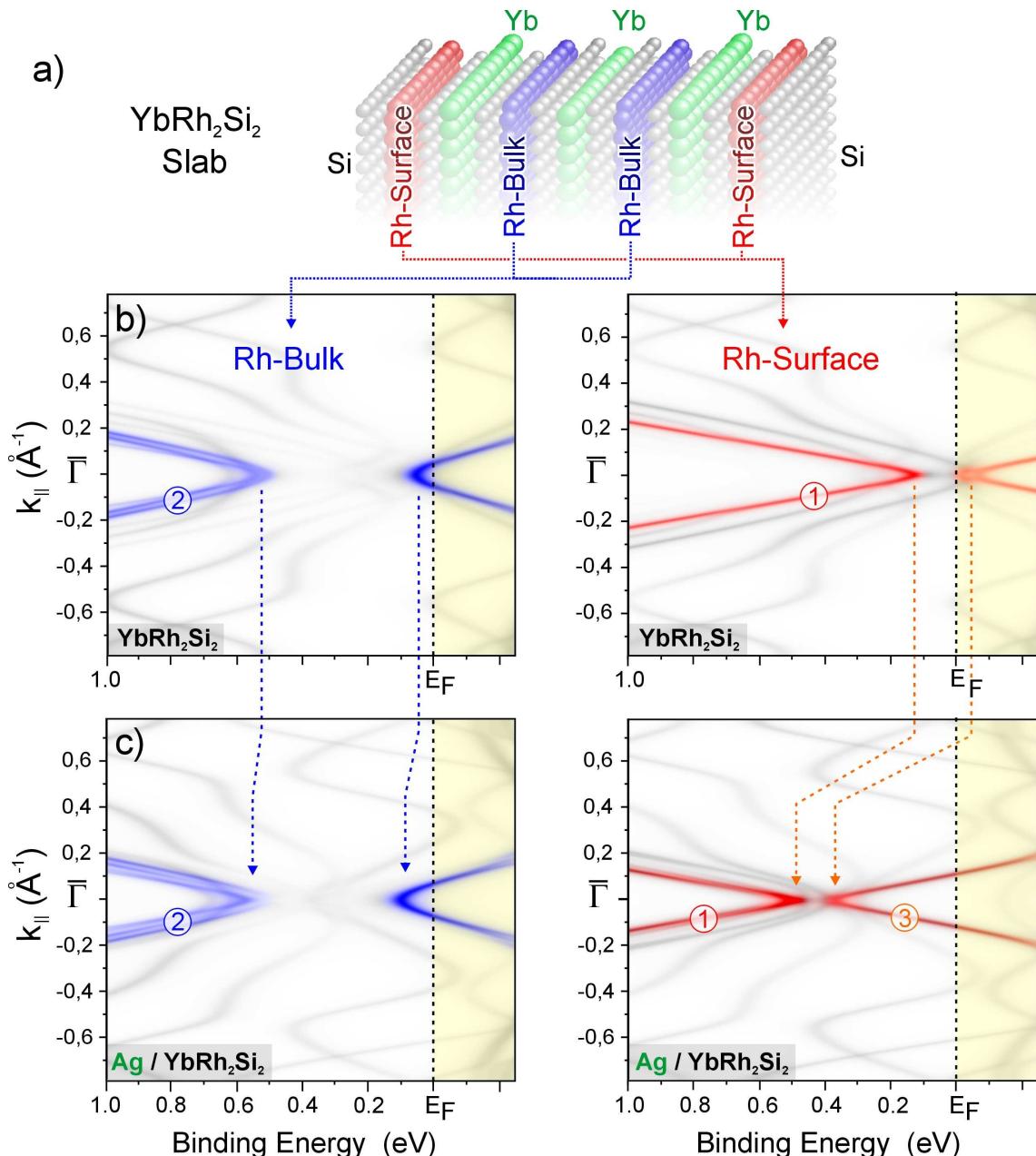


Figure 7.26: a) Schematic view of the Si-terminated YbRh₂Si₂ slab used for the calculations. Valence bands with mainly Rh 4d bulk or surface character calculated for b) Si-terminated slab and c) the same slab covered on both sides by 1 ML Ag.

(3) in Fig. 7.26(c)]. In difference to the surface related bunch (1), the bulk bunch (2) is almost unaffected by the doping. The Ag deposition leads to increasing electron density in the Si surface and Rh subsurface atomic layers where the additional charge is distributed mainly between electron states of *p* and *d* symmetry around these atoms. The changes in the electron charge reach the fourth atomic layer in the slab increasing slightly occupation of *d* states around Yb atoms. The electronic structure of deeper atomic layers remains basically unchanged. The experimental verification of these theoretical predictions can be seen in Fig. 7.24(c) that presents ARPES spectra taken for YbRh_2Si_2 covered with ~ 1 ML of Ag. The high quality of the samples is demonstrated by formation of a pronounced Ag-derived quantumwell state (QWS) with electronlike parabolic dispersion that superimposes the substrate emission and arrives at the $\bar{\Gamma}$ point at ~ 3.6 eV BE. This state is not seen in Fig. 7.24(c), suggesting that the deposited Ag adlayer structure deviates from the one assumed in our simplified calculations.

A QWS is caused by internal reflections of electron waves both at the Ag surface and at the interface. Since there is no energy gap in the projected substrate band structure, the transmission into the substrate must be symmetry forbidden. We believe therefore that actually Ag grows as a close-packed layer on the quadratic substrate forming a hexagonally ordered surface isomorphic to Ag(111). This is the growth mode of Ag on Si(100) [132], which is structurally very similar to the Si-terminated $\text{YbRh}_2\text{Si}_2(001)$. This assumption is supported by the observation of a surface state close to E_F at $\bar{\Gamma}$ that is characteristic of the Ag(111) surface [Fig. 7.24(c)]. Having other symmetry, this state does not interact with the underlying states of the substrate. The incoherent Ag/ $\text{YbRh}_2\text{Si}_2(001)$ interface cannot be modeled numerically. Our data show, on the other hand, that the interface is obviously nonreactive and the observed energy shifts are, thus, mainly due to simple charge transfer that should be rather independent from the structural order of the overlayer.

Except the QWS and the surface state, the Rh 4*d* originating experimental data are in very good agreement with the theoretical predictions: While the bulk-derived substrate bands (2) remain almost unaffected, the Rh 4*d* subsurface contributions (1) are shifted by ~ 0.5 eV towards higher BE and the additional parabolic band (3) appears, as predicted, around the $\bar{\Gamma}$ point and approaches the top of the Rh subsurface band. This shows unambiguously that the suggested deposition approach can be used to tune hybridization of the itinerant and more localized electronic states in the surface region of HF systems.

To quantify the hybridization properties in YbRh_2Si_2 , both the Rh 4*d* and Yb 4*f* electronic states should be reflected in photoemission. As seen in Fig. 7.24(c), however, no 4*f* contribution from the Yb layers that lie underneath the Rh outermost layers is monitored in the vicinity of E_F . Obviously, the actual Ag coverage

is too thick to experimentally follow hybridization properties in the surface region of YbRh₂Si₂. In order to overcome the above obstacle, thinner Ag coverages were considered. Figure 7.25 shows ARPES data of YbRh₂Si₂ after deposition of ~ 0.1 and ~ 0.2 ML Ag in comparison to the results measured for the "as cleaved" surface. Similar to ~ 1 ML of silver, these thinner coverages reveal the bulk-derived bands, particularly bunch (2), to be unchanged upon Ag deposition. The subsurface derived Rh 4d bunch (1), however, is shifted towards higher BE with increasing Ag concentration. In contrast to the data depicted in Fig. 7.24(c), the Yb 4f contributions including the dent feature at E_F are clearly seen for both submonolayer coverages.

Moving the Rh 4d states downwards in energy (ΔE in Fig. 7.25), the dispersion of the 4f states is flattened and the bend of the dent feature is reduced. The observed change of dispersion is connected with variations of the effective mass of electrons affecting the HF properties of the system. Simultaneously, the crossings of E_F by the 4f state vanish resulting in the conventional scenario for Yb-based materials when the intensity in the Kondo-resonance region lies fully below E_F . This behavior should certainly be reflected by change of T_K in the surface region of YbRh₂Si₂ upon deposition of Ag.

On the basis of our ARPES data, which reveal a decrease of the valence-band density between E_F and ~ 0.1 eV BE with silver coverage, one might expect that T_K becomes higher at the YbRh₂Si₂ surfaces covered with Ag [133]. This expectation is in accordance with the corresponding data taken for isoelectronic material YbIr₂Si₂ where a similar shift of the d band and, thus, a comparable change of the spectral density close to E_F leads to an increase of T_K as compared to YbRh₂Si₂ [134].

Our study gives experimental insight into the Kondo physics showing that not only states residing directly at E_F are responsible for the Kondo behavior including T_K value. Valence bands that are located at higher BE, i.e., bands (1) in YbRh₂Si₂, can strongly influence this behavior by interaction with the E_F states. It would be highly desirable to further prove the suggested scenario by measuring T_K in the surface region. The latter, however, is not straightforward for systems with reduced dimensionalities, since the low-energy excitation techniques, which are available for this purpose, are rather bulk sensitive [135].

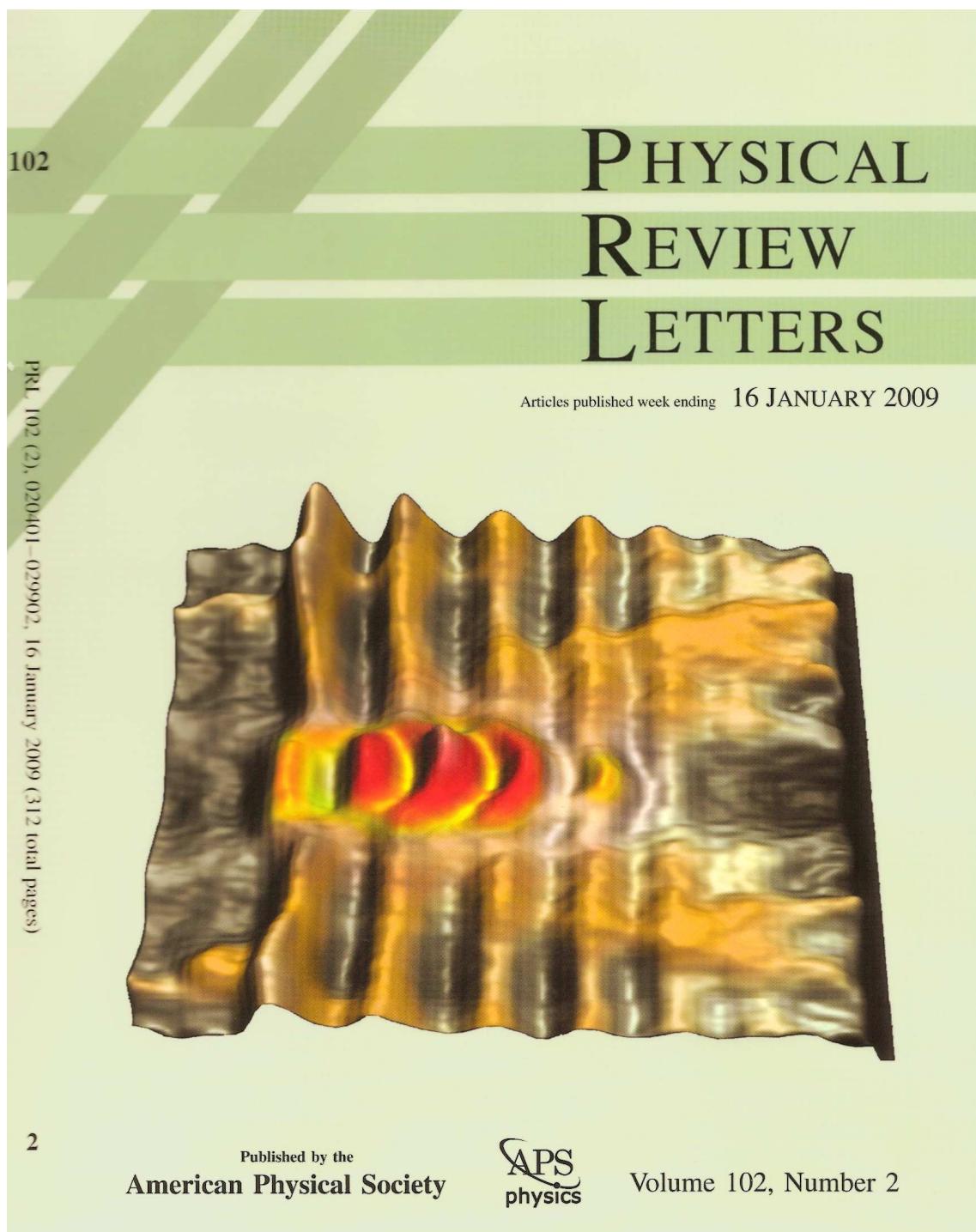
The discussed mechanism, however, is not restricted to this layered kind of systems and should be valid also for bulk materials. In the latter, the valence bands can be shifted in energy by chemical doping (e.g., substituting Rh in YbRh₂Si₂ by other transition metals) and the Kondo-related properties can be studied by transport, specific heat, and magnetization experiments.

In summary, our study shows that the electron hybridization can be tuned at the surface of heavy-fermion systems by deposition of adatoms. Thereby, the HF- and Kondo-related surface properties can strongly deviate from the bulk ones. The reported results provide important insight into the mechanism of Kondo behavior

and give hints towards further research of bulk materials. At the same time, our approach could open promising perspectives for future studies of HF and Kondo properties in thin films, multilayers, clusters, or other low-dimensional systems.

This work was supported by the DFG Grant No. VY 64/ 1-1; SFB 463, projects B4, B14, and B16, and by the STCU Grant No. 4930. The authors would like to thank V. Zabolotnyy, A. Varykhalov, A. Kordyuk, and S. Borisenko for their support of our research at the "1³-ARPES" beam line of BESSY facility.

7.7 EuNi_2P_2



EuNi_2P_2 publication: cover page of *Physical Review Letters*, January 16, 2009.

Hybridization Phenomena in Nearly-Half-Filled *f*-Shell Electron Systems: Photoemission Study of EuNi₂P₂

S. Danzenbächer,¹ D. V. Vyalikh,¹ Yu. Kucherenko,^{1,2} A. Kade,¹ C. Laubschat,¹ N. Caroca-Canales,³ C. Krellner,³ C. Geibel,³ A. V. Fedorov,⁴ D. S. Dessau,⁵ R. Follath,⁶ W. Eberhardt,⁶ and S. L. Molodtsov¹

¹Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Dresden, D-01062 Dresden, Germany

²Institute for Metal Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, UA-03142 Kiev, Ukraine

³Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Nöthnitzer Strasse 40, D-01187 Dresden, Germany

⁴Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California 94720, USA

⁵Department of Physics, University of Colorado, Boulder, Colorado 80309, USA

⁶BESSY GmbH, Albert-Einstein-Strasse 15, D-12489 Berlin, Germany

(Received 9 July 2008; published 14 January 2009)

The mixed-valent compound EuNi₂P₂ was studied by photoemission. Observed splittings and dispersions of the Eu 4f⁶ final state close to energy crossings of the Eu 4f and Ni 3d states are explained in terms of hybridization by a momentum and energy dependence of the electron hopping matrix element. These data obtained for a system with more than one 4f electron (hole) show that dispersions and hybridization gaps related to Kondo and heavy-fermion behavior can be found in other rare-earth-metal compounds apart from Ce and Yb-based ones.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.026403

PACS numbers: 71.27.+a, 71.20.Eh, 75.30.Mb, 79.60.-i

In the last few years considerable attention has been paid to studying quantum critical phenomena in rare-earth (RE) intermetallic compounds like transitions between magnetism, superconductivity, and heavy-fermion (HF) behavior as a function of external parameters including pressure or chemical composition [34–37]. The main driving force of these astonishing correlated phenomena are strongly localized 4f electrons, which interact with itinerant valence electrons delocalized throughout the crystal lattice. Upon increasing this interaction the ground state of the RE intermetallic compounds evolves from magnetic order established via spin polarization of conduction electrons (RKKY mechanism) to the Kondo state with screened magnetic moments (Kondo effect) and finally to the mixed-valent state [136]. A periodic arrangement of the Kondo impurities into the Kondo lattice may result in the thousand-fold increase of the electron effective mass compared to the mass of a free electron (m_0) [32, 33], which is the landmark of the HF behavior.

This possibility to tune the magnetic state allows to study quantum-phase transitions in detail [125]. Especially their relations to unconventional superconductivity [126] are a central topic of current investigations, both for the relevance of our fundamental understanding of solid-state physics and for dedicated search for new high-temperature superconductors [127]. Unlike widely studied Ce and Yb systems, Eu-based intermetallic compounds are a rather unexplored field in this context. They are, however, of high interest for studies, since inherent differences to Ce- and Yb-based systems should allow to gain a better understanding of the mechanism

and phenomena relevant at quantum-critical points [137].

The most direct experimental insight into this problem may be expected from angle-resolved photoemission (PE) experiments that reflect the momentum (\mathbf{k}) resolved response of the electronic system to a single $4f$ excitation, while transport, specific heat, and magnetization measurements integrate over many different excitations and large areas in \mathbf{k} space. The PE approach was successfully used to investigate a variety of Ce- and Yb-based HF and Kondo systems [41–47, 54, 128, 138–141].

In this contribution we present high resolution angle-resolved PE data of the mixed-valent compound EuNi_2P_2 that are complemented with numerical studies. The study focuses on the behavior of the $4f^6$ final state close to the Fermi energy (E_F). This state exhibits on the one hand a characteristic 7F_J multiplet splitting as expected from an atomic-like state, on the other hand additional splittings and dispersions like a valence state. The data are properly reproduced within a calculation that describes the interaction between the $4f$ and valence-band (VB) states in the framework of a simplified periodic Anderson model (PAM) [46, 47, 138–141]. While the presence of $4f$ dispersions and hybridization gaps in other than Ce and Yb compounds have been discussed in the literature since long time [142–145] our experiments give for the first time direct evidence for such phenomena by photoemission.

EuNi_2P_2 is a mixed-valent compound, which maintains its valence 2.5 for $T \rightarrow 0$ indicating that the valence fluctuation rate is particularly large here [146]. In PE spectra such a scenario is reflected by coexistence of two final-state multiplets, a narrow $4f^6$ (7F_J) multiplet at E_F and a broad $4f^5$ multiplet between 6 eV and 12 eV binding energies (BEs) [22, 147].

Single crystalline EuNi_2P_2 samples were grown from Sn flux in evacuated quartz tubes and crystallize in body-centered tetragonal ThCr_2Si_2 - (I-) type structure [84] shown in Fig. 7.27(a). It is formed by stacks of elemental layers which serve as natural cleavage planes. Hence clean surfaces were prepared by cleaving samples in the ultra high vacuum (10^{-11} -Torr range) by means of ceramic or metallic top-posts glued at the crystal surfaces.

Prior to the PE experiments the samples were characterized by x-ray diffraction, magnetic susceptibility, resistivity and specific heat measurements, confirming the results reported in the literature [146, 148].

Angle-resolved PE studies were carried out at the Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY, beamline UE112-lowE-PGMb) and at the Advanced Light Source (ALS, beamline BL12.0.1). At both beamlines we have used light linearly polarized in either vertical or horizontal plane. The spectra were acquired using a Scienta R4000 electron-energy analyzer (BESSY) and a Scienta 100 analyzer (ALS). During the measurements samples were kept at ~ 20 K. The overall energy and angular resolutions were 15 meV and 0.2° , respectively. In our BESSY

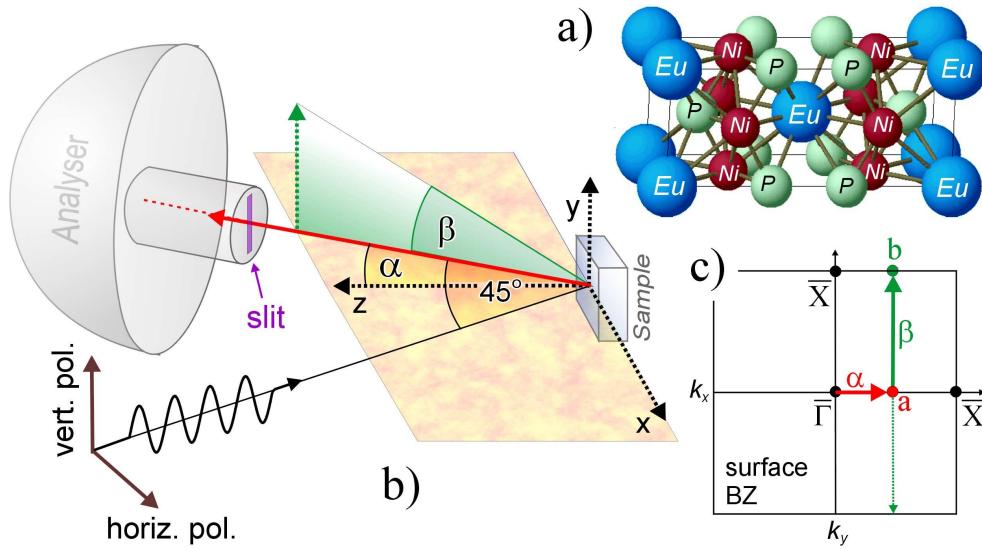


Figure 7.27: (a) Crystal structure of EuNi₂P₂, (b) experimental geometry and (c) surface BZ. Point a is located at 0.38 Å⁻¹ from $\bar{\Gamma}$ ($\alpha = 6^\circ$ at $h\nu = 55$ eV).

experimental geometry the analyzer slits were oriented at 45° (54° at ALS) to the synchrotron beam parallel to the vertical polarization direction of the incoming light [Fig. 7.27(b)]. Various photon energies in the range from $h\nu = 34$ eV to 55 eV were used to follow \mathbf{k}_z dependent variations of the electronic structure. All selected photon energies provide high cross sections to monitor simultaneously PE contributions of the 4f and VBs of EuNi₂P₂.

The electronic structure calculations were performed by means of the linear muffin-tin orbital (LMTO) method [21]. Due to the well-known failures of LDA-based approaches in description of the localized 4f states, the Eu 4fs were considered as quasi-core states. Calculated LMTO band structure was then used to describe the effect of interaction on each spectral term of the Eu 4f multiplet by switching on the hybridization between the 4f and the VB states.

Strength of interaction with 4f states depends very much on symmetry and partial f character of the valence bands [46, 47, 128, 138–141] that vary across the Brillouin zone (BZ). Particularly strong interaction between individual terms of the ⁷F_J multiplet and a VB was experimentally found close to the a point of the surface BZ lettered in Fig. 7.27(c). The respective VB is formed mainly by Ni 3d states and is discussed below in detail.

Figure 7.28(a) shows a PE cut measured with vertical light polarization ($h\nu = 55$ eV) along the b – a – b direction ($\alpha = 6^\circ$) as indicated in Fig. 7.27(c). In this gray-scale plot the Eu 4f⁶ multiplet is seen in form of horizontal light stripes in the BE region from E_F down to 0.8 eV as a function of the emission angle β . It is

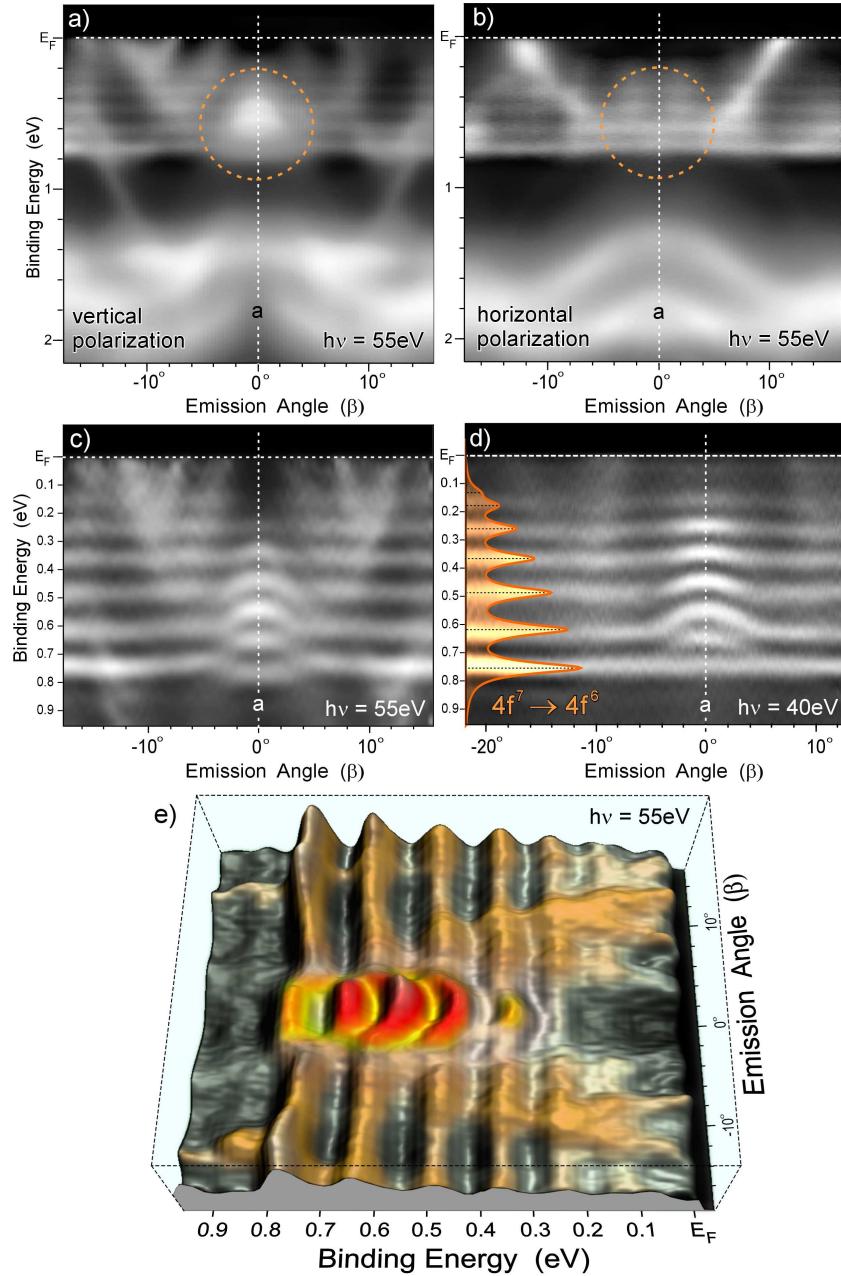


Figure 7.28: PE cuts taken along the b – a – b direction with $h\nu = 55\text{ eV}$, vertical (a) and horizontal (b) linear light polarization. Light areas correspond to high PE intensity. Point a of the surface BZ corresponds to the emission angle $\beta = 0^\circ$. (c) Blow-up of the (a) data taken with vertical polarization. (d) PE cut taken with $h\nu = 40\text{ eV}$, vertical light polarization. The calculated Eu $4f^6$ multiplet [22] broadened in accordance with the experimental data is shown at the energy axis. (e) Three-dimensional (3D) plot of the data depicted in (c).

superimposed by mainly Ni 3d-derived VBs crossing the multiplet terms at different \mathbf{k} points. These "as measured" data reflect clearly the 4f - VB interaction within the area marked by the dashed circle. Surprisingly, a similar interaction effect is not seen in the data taken with horizontal light polarization [see Fig. 7.28(b)].

To explain this polarization dependence we consider the dipole matrix elements for the given geometry of the experiment. For the vertical polarization the transitions from the $3d_{yz}$ states contribute by $\sim 95\%$ to the Ni intensity. At the Eu sites these states can build the linear combinations with the point symmetry \mathbf{E}_u in the form $f_{(5z^2-1)y}$ [denoted below as $f(\mathbf{E}_u)$] and hybridize with the Eu 4f orbitals of the same symmetry ($m = \pm 1$). Particularly these f orbitals dominate the Eu emission for the vertical polarization (94%). For the horizontal polarization the Eu emission is determined up to 86% by transitions from the $4f_{(5z^2-3)z}$ orbitals ($m = 0$) that are prohibited to interact with the VBs.

In the following we analyze the high-resolution experimental results taken with vertically polarized light [Fig. 7.28(c)]. The individual peaks of the $4f^6$ multiplet are densely packed over the 0.7 eV stretch. They partly overlap each other in energy. Therefore, to emphasize the observed hybridization phenomena, individual PE spectra contributing to the gray scale plot shown in Fig. 7.28(c) were deconvoluted with a Gaussian (100 meV, full width at half maximum) accounting for the finite life time of the PE final state. One clearly recognizes that individual peaks of the Eu $4f^6$ multiplet do not run horizontally along $\mathbf{b} - \mathbf{a} - \mathbf{b}$. At the emission angle $\beta = 0^\circ$ [corresponds to \mathbf{a} , Fig. 7.27(c)] the energy positions of the peaks are no longer identical to the calculated energies of the atomic multiplet [see Fig. 7.28(d)]. Around \mathbf{a} , the crossing of the 4fs with a hole-like VB does not lead to a simple superposition of Eu 4f- and Ni 3d-derived intensities as observed in other places of the BZ. Instead, splittings and dispersions of the individual $4f^6$ components are monitored. This is an unambiguous manifestation of the hybridization between the Eu 4f and VB states.

Our data evidence that only certain VB states with specific symmetry can hybridize with the localized 4f states in selected regions of the BZ. The strength of hybridization affecting individual terms of the 4f multiplet can be tuned by changing the energy position of the responsible hole-like VB throughout the BZ as shown in Fig. 7.28(d). Here, the data taken with $h\nu = 40$ eV at \mathbf{k}_z others than in Fig. 7.28(c) are presented. In the corresponding region of the BZ the hole-like Ni 3d originating band is shifted upwards and an interaction pattern different to Fig. 7.28(c) is acquired. Similar to the magnitude of splittings and dispersions, the intensity behavior reflects the strength of the hybridization phenomena [Fig. 7.28(e)].

This hybridization could only be observed in the restricted \mathbf{k} region where the VB with high $f(\mathbf{E}_u)$ contribution overlaps in energy the Eu 4f states (Fig. 7.28). The energy position of the hole-like band with the high $f(\mathbf{E}_u)$ character depends

strongly on \mathbf{k}_z that is not well-defined in PE. In the present case we expect, however, that the top of this band lies close to the energies where the splitting of the Eu 4f states is observed [Fig. 7.29(a)]. For $h\nu = 55$ eV this is achieved if the \mathbf{k}_z point is chosen on the halfway between Γ and the upper edge of the bulk BZ ($\mathbf{k}_z = 0.17 \text{ \AA}^{-1}$). This choice is also supported by a \mathbf{k}_z estimation within the free-electron model for PE.

When going from $\overline{\Gamma}$ to \overline{X} the splittings and dispersions are only seen close to the \mathbf{a} point (0.48 of the $\overline{\Gamma} - \overline{X}$ distance) that corresponds to the measurements performed at the polar angle $\alpha = 6^\circ$. Along the $\mathbf{b} - \mathbf{a} - \mathbf{b}$ direction, the highest $f(\mathbf{E}_u)$ character of the band is calculated at the \mathbf{a} point as well [Fig. 7.29(b)]. On both sides of \mathbf{a} , the $f(\mathbf{E}_u)$ character decreases and the VBs disperse towards higher BE, so that hybridization is no longer possible.

For the calculation of the 4f emission the interaction with the VB is taken into account by means of the hybridization model developed in Refs. [46, 47, 138–141]. The non-diagonal hybridization matrix element is given as

$$V_{\mathbf{k}}(E) = \Delta c_f(E, \mathbf{k}), \quad (7.14)$$

where Δ is the constant adjustable hybridization parameter and $c_f(E, \mathbf{k})$ are the calculated f -projected local expansion coefficients of the Bloch functions around the Eu site. The hybridization effect on the Eu 4f states decreases with increasing energy separation between the interacting electronic states. The calculations were performed for each Eu 4f multiplet component, then all obtained spectra were superimposed. The calculated spectral signals were broadened to simulate life-time effects and a finite instrumental resolution.

Similar to Ref. [139–141] we performed model calculations with a simplified VB structure in order to convincingly pick up the most important experimental features. The bunch of the VBs in the vicinity of \mathbf{a} is approximated by a \mathbf{k} -resolved $f(\mathbf{E}_u)$ character density of states (DOS) with a hole-like parabolic dispersion [Fig. 7.29(b)]. The degree of the $f(\mathbf{E}_u)$ character of the DOS is accounted for by \mathbf{k} -slice areas in the 3D plot (see, e.g. slice through the \mathbf{a} point). It is correlated with the \mathbf{k} -resolved $f(\mathbf{E}_u)$ character of the whole calculated VB envelope. The use of the model band structure is justified by small energy splittings between individual bands (~ 100 meV) as well as by uncertainties in \mathbf{k} space caused by non-conservation of \mathbf{k}_z in PE experiments. The energies and relative intensities of the non-perturbed final-state Eu 4f⁶-multiplet components shown in Fig. 7.28(d) were taken from Ref. [22].

The calculated 55-eV f spectra for emission angles $|\beta| > 6^\circ$ are only slightly affected by hybridization due to the weak $f(\mathbf{E}_u)$ character of the bands in the corresponding region of the BZ. These spectra reveal six peaks that can be assigned to the terms from ⁷F₆ (most intense) to ⁷F₁. The ground-state ⁷F₀ component is characterized by very low intensity and is not clearly resolved.

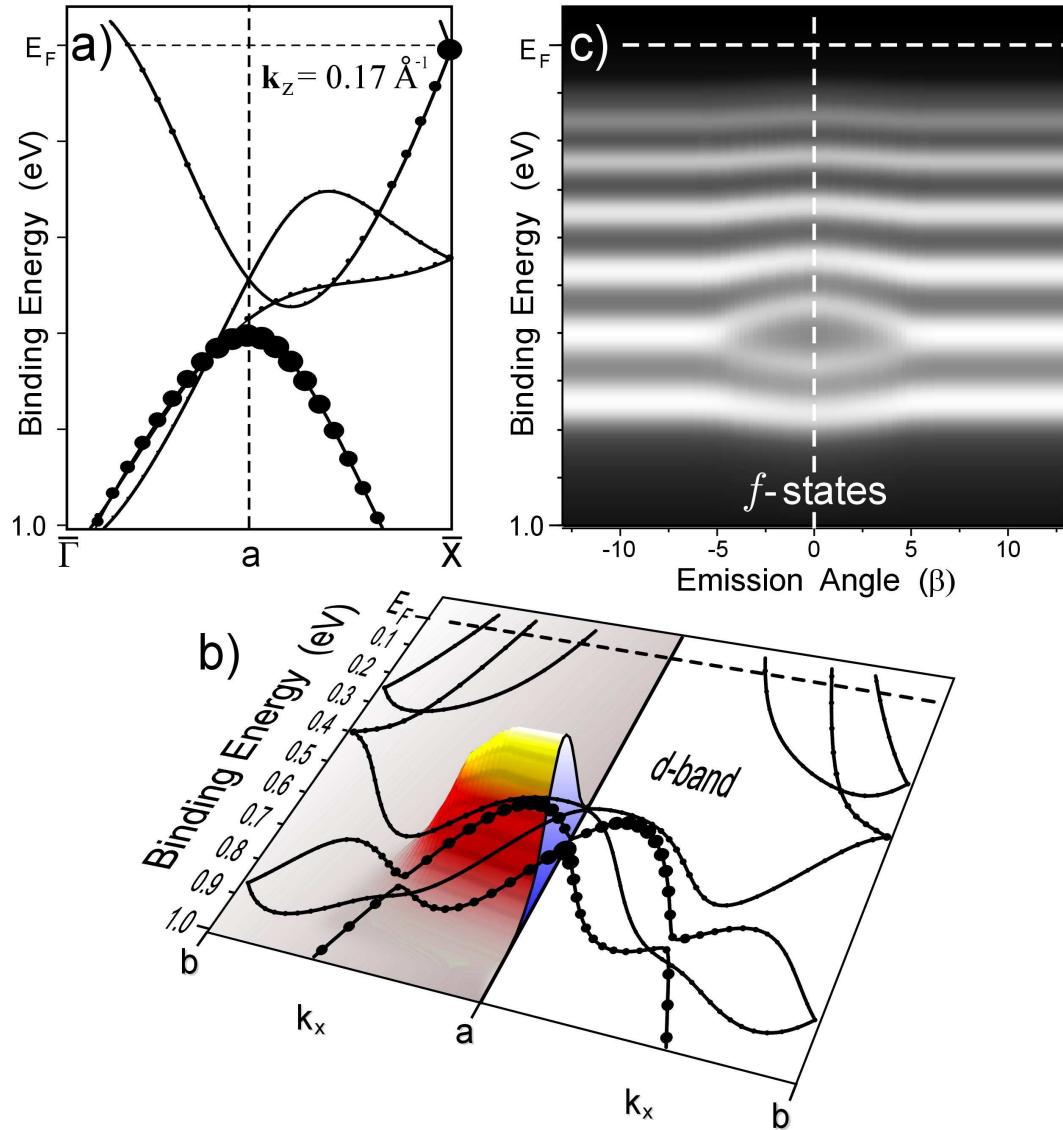


Figure 7.29: (a) Band structure along $\bar{\Gamma}$ – \bar{X} projected on (001) surface BZ. Band character is indicated by dots with sizes proportional to the $f(E_u)$ contribution. (b) Band structure along b – a – b together with the assumed k distribution of the VB $f(E_u)$ character (3D representation) taken as input parameter for the PE spectra simulation (see text). (c) Simulated f character PE spectra of EuNi_2P_2 . The obtained shift (splitting) of the $4f$ signals scales with hybridization strength $V_k(E)$ calculated at each particular (k, E) point.

Comparing the above behavior with the one obtained for $\beta = 0^\circ$, where strong hybridization is expected, we see that the 7F_1 and 7F_2 components remain basically unchanged, 7F_3 and 7F_4 are shifted upwards and 7F_6 downwards, respectively, in accordance with the relative position and energy separation to the hole-like VB allowed for hybridization with the Eu $4f$ states. The 7F_5 component is split into two features. The energy splitting at the \mathbf{a} point was used to estimate the hybridization parameter Δ . The obtained value $\Delta = 0.35$ eV matches the expected decrease of the hybridization parameter from Ce ($\Delta \sim 0.9$ eV) [46,47,138] to Yb ($\Delta \sim 0.2$ eV) [139–141] systems. When going from $\beta = 0^\circ$ towards $|\beta| \simeq 6^\circ$ the splitting becomes smaller giving rise to PE dispersion of the Eu $4f$ states. The simulated spectra are in good agreement with the experimental data shown in Figs. 7.28(a,c,e).

Certainly, the presented theoretical consideration gives only a semiquantitative explanation of the observed phenomena. To the best of our knowledge, however, more rigorous models for the description of the many-body interactions of a $4f$ multiplet with VBs are not available. We show that our simplified approach with only one adjustable parameter Δ can be applied to understand the \mathbf{k} and energy dependent interactions in systems with more than one $4f$ electron (hole). To describe the phenomena we start from an atomic-like 7F_J multiplet and merge into the $4f$ dispersion scenario.

The obtained dualistic behavior of the $4f$ states shows that the quantum-critical phenomena related to the heavy-fermion or Kondo behavior are expected in other RE compounds apart from Ce and Yb based ones. With effective masses between 20 and 50 m_0 , EuNi_2P_2 is still not a HF compound. The reason becomes obvious from the present data: In contrast to the high-BE lying multiplet components, the 7F_0 term that corresponds to the trivalent ground state of the system may only be weakly affected by hybridization. The reason is that nowhere in the BZ the hole-like Ni 3d-derived band, which is responsible for the coupling, does approach E_F sufficiently [Fig. 7.28(c,d)]. In order to convert the system into a HF compound, the Fermi energy must be lowered with respect to the d bands. This might be achieved by substitution of Ni by earlier transition elements or P by more electronegative atoms.

This work was funded by the DFG, SFB 463, projects TP B4, B14 and B16, the Science and Technology Center in Ukraine (STCU), project 4930. The experiments at the ALS were supported by the DFG, project 444 USA 111/9/06, the Director, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, of the U.S. Department of Energy under contracts No. DE-AC02-05CH11231, DE-FG02-03ER46066, US NSF DMR 0706657.

8 Vollständige Liste der Publikationen

1. D.V. Vyalikh, **S. Danzenbächer**, Yu. Kucherenko, K. Kummer, C. Krellner, C. Geibel, M. G. Holder, T. K. Kim, C. Laubschat, M. Shi, L. Patthey, R. Follath, and S. L. Molodtsov, Phys. Rev. Lett. **105** (2010) 237601, "*k Dependence of the Crystal-Field Splittings of 4f States in Rare-Earth Systems*"
2. D.V. Vyalikh, **S. Danzenbächer**, C. Krellner, K. Kummer, C. Geibel, Yu. Kucherenko, C. Laubschat, M. Shi, L. Patthey, R. Follath, S.L. Molodtsov, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **181** (2010) 70, "*Tuning the dispersion of 4f bands in the heavy-fermion material $YbRh_2Si_2$* "
3. M. G. Holder, A. Jesche, P. Lombardo, R. Hayn, D.V. Vyalikh, **S. Danzenbächer**, K. Kummer, C. Krellner, C. Geibel, Yu. Kucherenko, T. K. Kim, R. Follath, S. L. Molodtsov, and C. Laubschat, Phys. Rev. Lett. **104** (2010) 096402, "*CeFePO: f-d Hybridization and Quenching of Superconductivity*"
4. D.V. Vyalikh, **S. Danzenbächer**, Yu. Kucherenko, C. Krellner, C. Geibel, C. Laubschat, M. Shi, L. Patthey, R. Follath, and S.L. Molodtsov, Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 137601, "*Tuning the Hybridization at the Surface of a Heavy-Fermion System*"
5. C. Laubschat, **S. Danzenbächer**, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov, Yu. Kucherenko, Phys. Status Solidi B **246** (2009) 1450, "*Dispersive properties of 4f states in rare-earth systems*"
6. **S. Danzenbächer**, D.V. Vyalikh, Yu. Kucherenko, A. Kade, C. Laubschat, N. Caroca-Canales, C. Krellner, C. Geibel, A.V. Fedorov, D.S. Dessau, R. Follath, W. Eberhardt, and S.L. Molodtsov, Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 026403, "*Hybridization Phenomena in Nearly Half-Filled f Shell Electron Systems: Photo-emission Study of $EuNi_2P_2$* "

7. D.V. Vyalikh, **S. Danzenbächer**, A. N. Yaresko, M. Holder, Yu. Kucherenko, C. Laubschat, C. Krellner, Z. Hossain, C. Geibel, M. Shi, L. Patthey, and S. L. Molodtsov, Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 056402, "Photoemission Insight into Heavy-Fermion Behavior in $YbRh_2Si_2$ "
8. D.V. Vyalikh, Yu. Kucherenko, F. Schiller, M. Holder, A. Kade, **S. Danzenbächer**, S. L. Molodtsov and C. Laubschat, New J. Phys. **10** (2008) 043038, "Detecting the parity of electron wave functions in solids by quantum-well states of overlayers"
9. S.L. Molodtsov, **S. Danzenbächer**, Yu. Kucherenko, C. Laubschat, D.V. Vyalikh, Z. Hossain, C. Geibel, X.J. Zhou, W. Yang, N. Mannella, Z. Hussain, Z.-X. Shen, M. Shi, L. Patthey, J. Magn. Mat. **310** (2007) 443, "Hybridization of 4f States in Heavy-Fermion Compounds $YbRh_2Si_2$ and $YbIr_2Si_2$ "
10. **S. Danzenbächer**, Yu. Kucherenko, D.V. Vyalikh, M. Holder, C. Laubschat, A.N. Yaresko, C. Krellner, Z. Hossain, C. Geibel, X.J. Zhou, W. Yang, N. Mannella, Z. Hussain, Z.-X. Shen, M. Shi, L. Patthey, S.L. Molodtsov, Phys. Rev. B **75** (2007) 045109, "Momentum Dependence of 4f-Hybridization in Heavy-Fermion Compounds: Angle-Resolved Photoemission Study of $YbIr_2Si_2$ and $YbRh_2Si_2$ "
11. **S. Danzenbächer**, Yu. Kucherenko, C. Laubschat, D.V. Vyalikh, Z. Hossain, C. Geibel, X.J. Zhou, W.L. Yang, N. Mannella, Z.-X. Shen, S.L. Molodtsov, Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 106402, "Energy dispersion of 4f-derived emissions in photoelectron spectra of the heavy-fermion compound $YbIr_2Si_2$ "
12. D.V. Vyalikh, Yu. Kucherenko, **S. Danzenbächer**, Yu.S. Dedkov, C. Laubschat, S.L. Molodtsov, Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 0026404, "Wave-Vector Conservation upon Hybridization of 4f and Valence-Band States Observed in Photoemission Spectra of a Ce Monolayer on $W(110)$ "
13. D.V. Vyalikh, A. Kirchner, A. Kade, **S. Danzenbächer**, Yu.S. Dedkov, M. Mertig, and S.L. Molodtsov, J. Phys.: Condens. Matter **18** (2006) 131, "Spectroscopic Studies of the Electronic Properties of Regularly Arrayed Two-Dimensional Protein Layers"
14. Yu.S. Dedkov, Th. Kleissner, E.N. Voloshina, **S. Danzenbächer**, S.L. Molodtsov, C. Laubschat, Phys. Rev. B **73** (2006) 012402, "Ferromagnetic coupling in $Eu/Gd(0001)$ observed by spin-resolved photoelectron spectroscopy"

15. S. **Danzenbächer**, Yu. Kucherenko, M. Heber, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov, V.P. Servedio, C. Laubschat, Phys. Rev. B **72** (2005) 033104, "Wave-Vector Dependent Intensity Variations of the Kondo Peak in Photoemission from CePd₃"
16. D.V. Vyalikh, A. Kirchner, S. **Danzenbächer**, Yu.S. Dedkov, A. Kade, M. Mertig, and S.L. Molodtsov, J. Phys. Chem. B **109** (2005) 18620, "Photoemission and NEXAFS studies of the bacterial surface protein layer of *Bacillus sphaericus* NCTC 9602"
17. A.M. Shikin, S.I. Fedoseenko, I.M. Aliev, V.K. Adamchuk, S. **Danzenbächer**, S.L. Molodtsov, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **148** (2005) 142, "Radiation-Stimulated Modification of C₆₀ Films on Si-Oxide Surface"
18. D.V. Vyalikh, S. **Danzenbächer**, M. Mertig, A. Kirchner, W. Pompe, Yu.S. Dedkov, and S.L. Molodtsov, Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 238103, "Electronic structure of regular bacterial surface layers"
19. S.L. Molodtsov, F. Schiller, S. **Danzenbächer**, Manuel Richter, J. Avila, C. Laubschat, M.C. Asensio, Phys. Rev. B **67** (2003) 115105, "Folded Bands in Photoemission Spectra of La-Graphite Intercalation Compounds"
20. S. **Danzenbächer**, S. L. Molodtsov, J. Boysen, C. Laubschat, A. M. Shikin, S. A. Gorovikov, and Manuel Richter, Phys. Rev. B **64** (2001) 035404, "Behavior of uranium 5f states in a graphite intercalation compound"
21. F. Schiller, S. **Danzenbächer** and C. Laubschat, Surf. Sci. **482** (2001) 442, "Behaviour of manganese derived 3d-states in c(2×2) and pgg(4×2)Mn/Cu(0 0 1)"
22. A. M. Ionov, S. **Danzenbächer**, S. L. Molodtsov, K. Koepernik, Manuel Richter and C. Laubschat, Appl. Surf. Sci. **175** (2001) 207, "Electronic structure of carbolite films"
23. S. L. Molodtsov, S. V. Halilov, V. D. P. Servedio, W. Schneider, S. **Danzenbächer**, J. J. Hinarejos, Manuel Richter, and C. Laubschat, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 4184, "Cooper Minima in the Photoemission Spectra of Solids"
24. S. **Danzenbächer**, S. L. Molodtsov, K. Koepernik, Y. Tomm, and C. Laubschat, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **341** (2000) 45, "Electronic Structure of TiSe₂ and TiSe₂ Intercalated with Eu"

25. S. L. Molodtsov, **S. Danzenbächer**, M. Richter, and C. Laubschat, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **340** (2000) 235, "Electronic Structure of Graphite Intercalated with U"
26. S. L. Molodtsov, Yu. Kucherenko, J. J. Hinarejos, **S. Danzenbächer**, V. D. P. Servedio, M. Richter, and C. Laubschat, Phys. Rev. B **60** (1999) 16435, "Role of spectator decay and final-state mixing in resonant photoemission of La metal"
27. **S. Danzenbächer**, S. L. Molodtsov, J. Boysen, Th. Gantz, C. Laubschat, A. M. Shikin, S.A. Gorovikov, and M. Richter, Physica B **259** (1999) 1153, "Electronic structure of graphite intercalation compounds of rare-earth and uranium"
28. R. Wahl, W. Schneider, S. L. Molodtsov, **S. Danzenbächer**, C. Laubschat, M. Richter, and E. Weschke, Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 670, Comment on "New Metastable Nonmetallic Phase of Europium"
29. E. Weschke, A. Höhr, G. Kaindl, S. L. Molodtsov, **S. Danzenbächer**, M. Richter, and C. Laubschat, Phys. Rev. B **58** (1998) 3682, "Surface electronic structure of epitaxial Ce and La films"
30. S. L. Molodtsov, M. Richter, **S. Danzenbächer**, S. Wieling, L. Steinbeck, and C. Laubschat, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 142, "Angle-Resolved Resonant Photoemission as a Probe of Spatial Localization and Character of Electronic States"

Literaturverzeichnis

- [1] W. de Haas, J. de Boer and G. van den Berg, Physica **1**, 1115 (1934).
- [2] J. Kondo, Progress of Theoretical Physics **32**, 37 (1964).
- [3] P. Coleman, arxiv:cond-mat **12**, 0612006 (2006).
- [4] J. F. v. d. Veen, F. J. Himpsel and D. E. Eastman, Phys. Rev. Lett. **44**, 189 (1980).
- [5] R. C. Rau, Acta Cryst. **20**, 716 (1966).
- [6] O. Berkooz, M. Malamud and S. Shtrikman, Solid State Communications **6**, 185 (1968).
- [7] G. Wortmann, E. Sampathkumaran and G. Kaindl, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **54-57**, 338 (1986).
- [8] E. J. W. Verwey, Nature **144**, 327 (1939).
- [9] D. Ihle and B. Lorenz, Phys. Stat. Sol. (b) **116**, 539 (1983).
- [10] FPLO-9.00-34 [improved version of the original FPLO code by K. Koepernik and H. Eschrig, Phys. Rev. B 59, 1743 (1999)]; <http://www.FPLO.de/>.
- [11] F. Schiller, M. Heber, V. D. P. Servedio and C. Laubschat, Phys. Rev. B **68**, 233103 (2003).
- [12] Bergmann and Schaefer, in *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6: Festkörperphysik*, edited by R. Kassing (Walter de Gruyter, Berlin, 1992).
- [13] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle* (B. G. Teubner, Stuttgart, 1994).
- [14] P. W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
- [15] O. Gunnarsson and K. Schönhammer, Phys. Rev. B **28**, 4315 (1983).

- [16] J. M. Imer and E. Wuilloud, Zeitschrift für Physik B Condensed Matter **66**, 153 (1987).
- [17] F. Patthey *et al.*, Phys. Rev. B **42**, 8864 (1990).
- [18] R. Hayn *et al.*, Phys. Rev. B **64**, 115106 (2001).
- [19] Y. Kucherenko *et al.*, Phys. Rev. B **65**, 165119 (2002).
- [20] Y. Kucherenko *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 165438 (2002).
- [21] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [22] F. Gerken, J. Phys. F: Met. Phys. **13**, 703 (1983).
- [23] Win-Fit: <http://www.physik.tu-dresden.de/~et/winfit/winfit-install.exe>.
- [24] K. Levenberg, Quarterly Journal of Applied Mathematics **II(2)**, 164 (1944).
- [25] D. Marquardt, Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics **11(2)**, 431 (1963).
- [26] J. W. Cooper, Phys. Rev. **128**, 681 (1962).
- [27] G. Rossi, I. Lindau, L. Braicovich and I. Abbati, Phys. Rev. B **28**, 3031 (1983).
- [28] S. L. Molodtsov *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 4184 (2000).
- [29] J. J. Yeh and I. Lindau, Atomic Data and Nuclear Data Tables **32**, 1 (1985).
- [30] P. C. Canfield and Z. Fisk, Philosophical Magazine Part B **65**, 1117 (1992).
- [31] S. Borisenko, 1-cubed ARPES project:
<http://www.ifw-dresden.de/institutes/iff/research/SC/arpes/1-cubed-arpes>.
- [32] G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **73**, 797 (2001).
- [33] G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **78**, 743 (2006).
- [34] P. Coleman and A. J. Schofield, Nature **433**, 226 (2005).
- [35] N. D. Mathur *et al.*, Nature **394**, 39 (1998).
- [36] S. S. Saxena *et al.*, Nature **406**, 587 (2000).
- [37] O. Stockert *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92**, 136401 (2004).

- [38] O. Gunnarsson and K. Schönhammer, Phys. Rev. Lett. **50**, 604 (1983).
- [39] O. Gunnarsson *et al.*, Phys. Rev. B **28**, 7330 (1983).
- [40] H. Kumigashira *et al.*, Phys. Rev. B **54**, 9341 (1996).
- [41] H. Kumigashira *et al.*, Phys. Rev. B **55**, R3355 (1997).
- [42] A. J. Arko *et al.*, Phys. Rev. B **56**, R7041 (1997).
- [43] M. Garnier *et al.*, Phys. Rev. B **56**, R11399 (1997).
- [44] J. Boysen *et al.*, J. of Alloys and Compounds **275-277**, 493 (1998).
- [45] A. B. Andrews *et al.*, Phys. Rev. B **53**, 3317 (1996).
- [46] S. Danzenbächer *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 033104 (2005).
- [47] D. V. Vyalikh *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 026404 (2006).
- [48] Y. S. Dedkov *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 153404 (2008).
- [49] D. Vyalikh *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 237601 (2010).
- [50] O. Stockert *et al.*, Physica B: Condensed Matter **378-380**, 157 (2006).
- [51] G. R. Steward, Rev. Mod. Phys. **73**, 797 (2001).
- [52] A. N. Tahvildar-Zadeh, M. Jarrell and J. K. Freericks, Phys. Rev. Lett. **80**, 5168 (1998).
- [53] M.-w. Xiao, Z.-z. Li and W. Xu, Phys. Rev. B **65**, 235122 (2002).
- [54] A. B. Andrews *et al.*, Phys. Rev. B **51**, 3277 (1995).
- [55] W. Schneider *et al.*, Phys. Rev. B **57**, 14930 (1998).
- [56] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy* (Springer, Berlin, 1996).
- [57] P. Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids* (Springer, Heidelberg, 1995).
- [58] P. Wachter, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, edited by K. A. Gschneider, L. Eyring, G. H. Lander and G. R. Choppin (Elsevier Science, New York, 1994), Vol. 19.
- [59] L. Degiorgi, Rev. Mod. Phys. **71**, 687 (1999).

- [60] D. C. Koskenmaki and K. A. Gschneider, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K. A. Gschneidner and L. Eyring (Elsevier Science, Amsterdam, 1978), Vol. 1, p. 337.
- [61] D. Wieliczka, J. H. Weaver, D. W. Lynch and C. G. Olson, Phys. Rev. B **26**, 7056 (1982).
- [62] J. W. Allen *et al.*, Advances in Physics **35**, 275 (1986).
- [63] S. L. Molodtsov *et al.*, Phys. Rev. B **57**, 13241 (1998).
- [64] M. Garnier *et al.*, Phys. Rev. B **58**, 3515 (1998).
- [65] C. Gu, X. Wu, C. G. Olson and D. W. Lynch, Phys. Rev. Lett. **67**, 1622 (1991).
- [66] Y. Kucherenko, S. L. Molodtsov, M. Heber and C. Laubschat, Phys. Rev. B **66**, 155116 (2002).
- [67] A. C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1993).
- [68] S. Doniach, Phys. Rev. B **35**, 1814 (1987).
- [69] J. J. Joyce *et al.*, Phys. Rev. B **54**, 17515 (1996).
- [70] R. I. R. Blyth *et al.*, Phys. Rev. B **48**, 9497 (1993).
- [71] J. J. Joyce, A. J. Arko, A. B. Andrews and R. I. R. Blyth, Phys. Rev. Lett. **72**, 1774 (1994).
- [72] J. M. Lawrence *et al.*, J. of Magnetism and Magnetic Materials **108**, 215 (1992).
- [73] T. Susaki *et al.*, Phys. Rev. Lett. **82**, 992 (1999).
- [74] J. J. Joyce and A. J. Arko, Phys. Rev. Lett. **78**, 1831 (1997).
- [75] T. Susaki *et al.*, Phys. Rev. B **56**, 13727 (1997).
- [76] T. Susaki *et al.*, Phys. Rev. Lett. **77**, 4269 (1996).
- [77] K. Yoshikawa *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 165106 (2005).
- [78] H. Sato *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 246404 (2004).

- [79] H. Sato *et al.*, Phys. Rev. B **69**, 165101 (2004).
- [80] F. Reinert *et al.*, Phys. Rev. B **63**, 197102 (2001).
- [81] J. J. Joyce *et al.*, Phys. Rev. B **63**, 197101 (2001).
- [82] D. P. Moore *et al.*, Phys. Rev. B **62**, 16492 (2000).
- [83] F. Reinert *et al.*, Phys. Rev. B **58**, 12808 (1998).
- [84] H. F. Braun, N. Engel and E. Parthé, Phys. Rev. B **28**, 1389 (1983).
- [85] Z. Hossain *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 094411 (2005).
- [86] O. Trovarelli *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 626 (2000).
- [87] P. Gegenwart *et al.*, Phys. Rev. Lett. **89**, 056402 (2002).
- [88] J. Custers *et al.*, Nature **424**, 524 (2003).
- [89] J. Sichelschmidt *et al.*, Phys. Rev. Lett. **91**, 156401 (2003).
- [90] W.-D. Schneider, C. Laubschat and B. Reihl, Phys. Rev. B **27**, 6538 (1983).
- [91] V. V. Nemoshkalenko *et al.*, Phys. Status Solidi B **120**, 283 (1983).
- [92] F. Reinert *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 106401 (2001).
- [93] L. B. Robinson, L. N. Ferguson and F. Milstein, Phys. Rev. B **3**, 1025 (1971).
- [94] J. A. Hertz, Phys. Rev. B **14**, 1165 (1976).
- [95] A. J. Millis, Phys. Rev. B **48**, 7183 (1993).
- [96] M. A. Continentino, Physics Reports **239**, 179 (1994).
- [97] F. Steglich *et al.*, Phys. Rev. Lett. **43**, 1892 (1979).
- [98] L. H. Tjeng *et al.*, Phys. Rev. Lett. **71**, 1419 (1993).
- [99] M. Garnier *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78**, 4127 (1997).
- [100] T. Okane *et al.*, Phys. Rev. B **65**, 125102 (2002).
- [101] S. Danzenbächer *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 106402 (2006).
- [102] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan and A. I. Lichtenstein, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 767 (1997).

- [103] P. Rennert, Journ. Electron Spectrosc. Related Phenomena **119**, 1 (2001).
- [104] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev and V. K. Khersonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum* (World Scientific Publishing, Singapore, 1988).
- [105] F. Steglich *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 9909 (1996).
- [106] H. v. Löhneysen, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 9689 (1996).
- [107] P. Gegenwart *et al.*, New J. Phys. **8**, 171 (2006).
- [108] S. R. Julian, F. S. Tautz, G. J. McMullan and G. G. Lonzarich, Physica B **199-200**, 63 (1994).
- [109] S. Danzenbächer *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 045109 (2007).
- [110] S. L. Molodtsov *et al.*, J. Magn. Magn. Mat. **310**, 443 (2007).
- [111] G. Schönhense, Physica Scripta **T31**, 255 (1990).
- [112] J. W. Cooper, Phys. Rev. **128**, 681 (1962).
- [113] V. Antonov, B. Harmon and A. Yaresko, *Electronic Structure and Magneto-Optical Properties of Solids* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004).
- [114] B. Ritchie, Phys. Rev. A **12**, 567 (1975).
- [115] B. Ritchie, Phys. Rev. A **13**, 1411 (1976).
- [116] B. Ritchie, Phys. Rev. A **14**, 359 (1976).
- [117] N. A. Cherepkov and V. V. Kuznetsov, Z. Phys. D **7**, 271 (1987).
- [118] R. L. Dubs, S. N. Dixit and V. McKoy, Phys. Rev. Lett. **54**, 1249 (1985).
- [119] J. R. Appling, M. G. White, T. M. Orlando and S. L. Anderson, J. Chem. Phys. **85**, 6803 (1986).
- [120] C. Westphal, J. Bansmann, M. Getzlaff and G. Schönhense, Phys. Rev. Lett. **63**, 151 (1989).
- [121] T. Jahnke *et al.*, Phys. Rev. Lett. **88**, 073002 (2002).
- [122] G. Schönhense *et al.*, Surf. Sci. **251-252**, 132 (1991).
- [123] G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **56**, 755 (1984).

- [124] H. v. Löhneysen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 3262 (1994).
- [125] P. Gegenwart, Q. Si and F. Steglich, Nature Physics **4**, 186 (2008).
- [126] D. M. Broun, Nature Physics **4**, 170 (2008).
- [127] P. Canfield, Nature Physics **4**, 167 (2008).
- [128] D. V. Vyalikh *et al.*, Phys. Rev. Lett. **100**, 056402 (2008).
- [129] M. E. Macovei *et al.*, J. Phys. Cond. Mat. **20**, 505205 (2008).
- [130] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, Adv. Phys. **51**, 1 (2002).
- [131] M. Klein *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 266404 (2008).
- [132] V. Gasparov and M. Riehl-Chudoba, Surface Science **601**, 5403 (2007).
- [133] Y.-f. Yang *et al.*, Nature **454**, 611 (2008).
- [134] S. Danzenbächer *et al.* (unpublished).
- [135] M. A. Hossain *et al.*, Nature Physics **4**, 527 (2008).
- [136] S. Doniach, Physica B+C **91**, 231 (1977).
- [137] Z. Hossain *et al.*, Phys. Rev. B **69**, 014422 (2004).
- [138] Y. S. Dedkov *et al.*, Phys. Rev. B **76**, 073104 (2007).
- [139] S. Danzenbächer *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 106402 (2006).
- [140] S. Danzenbächer *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 045109 (2007).
- [141] S. Molodtsov *et al.*, J. Magn. Magn. Mat. **310**, 443 (2007).
- [142] D. B. McWhan *et al.*, Phys. Rev. B **47**, 8630 (1993).
- [143] T. Kasuya, Europhys. Lett. **26**, 277 (1994).
- [144] P. A. Alekseev *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **7**, 289 (1995).
- [145] A. Barla *et al.*, Phys. Rev. Lett. **94**, 166401 (2005).
- [146] R. Nagarajan, G. K. Shenoy, L. C. Gupta and E. V. Sampathkumaran, Phys. Rev. B **32**, 2846 (1985).
- [147] G. Kaindl *et al.*, Phys. Rev. B **51**, 7920 (1995).
- [148] R. A. Fisher *et al.*, Phys. Rev. B **52**, 13519 (1995).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Zuallererst möchte ich Herrn Prof. Dr. C. Laubschat danken, der meine Aufmerksamkeit auf das interessante Themengebiet der $4f$ -Elektronensysteme gelenkt hat und meine Habilitation über all die Jahre hinweg erfolgreich unterstützt und gefördert hat. Mein Dank gilt ihm auch speziell für die Vielzahl interessanter und fruchtbare wissenschaftlicher Diskussionen und die jederzeit motivierende Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit an seinem Institut.

Dr. S.L. Molodtsov und Dr. D.V. Vyalikh möchte ich für die sehr gute experimentelle Zusammenarbeit, für ihre ständige Diskussionsbereitschaft und für ihr leidenschaftliches Engagement bei den gemeinsam durchgeführten wissenschaftlichen Projekten danken.

Großer Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. Yu. Kucherenko für die Entwicklung und Anpassungen der theoretischen Modelle und die damit zusammenhängenden, umfangreichen Berechnungen, ohne die die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit nicht zu ihrer vollen Bedeutung gekommen wären.

Für die Züchtung der in dieser Arbeit untersuchten Einkristalle danke ich speziell dem im Teilbereich B14 beteiligten Mitarbeitern des SFB 463. Stellvertretend seien hier Dr. C. Krellner und Dr. C. Geibel genannt, die den größten Teil der Proben für die Messungen zur Verfügung gestellt haben.

Zum Gelingen der Arbeit trugen in großem Maße auch viele wissenschaftliche Diskussionen sowie das kritische Durchlesen der Manuskripte bei. In diesem Zusammenhang möchte ich neben den bereits genannten auch Dipl.-Phys. M. Holder, Dipl.-Phys. M. Finken und Dr. J. Boysen danken.

Auch allen anderen Mitarbeitern des Instituts, die auf verschiedene Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und für ein angenehmes Arbeitsklima gesorgt haben, sei an dieser Stelle gedankt.

Am Schluss möchte ich natürlich auch den Gutachtern dieser Arbeit für ihre Bereitschaft zur Übernahme der Gutachten und der damit nicht unerheblichen Arbeit danken.

Erklärung:

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Habilitationsschrift ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Der eigene Anteil an den beiliegenden gemeinschaftlichen wissenschaftlichen Arbeiten ist in Kapitel 5 der Habilitationsschrift erläutert.

Ein früheres Habilitationsgesuch an einer anderen Hochschule oder Einrichtung ist nicht erfolgt. Hiermit erkenne ich die Habilitationsordnung vom 12. Dezember 2010 an.

Dr. rer. nat. S. Danzenbächer

