

Starke Korrelationen in Festkörpern: von lokalisierten zu itineranten Elektronen

Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Markus Klein
aus Limburg a.d. Lahn

Würzburg 2009

Eingereicht am: 04. Februar 2009
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

Gutachter der Dissertation:
Prof. Dr. Friedrich Th. Reinert
Prof. Dr. Ralph Claessen

Prüfer im Promotionskolloquium:
Prof. Dr. Friedrich Th. Reinert
Prof. Dr. Ralph Claessen
Prof. Dr. Fakher F. Assaad

Tag des Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
2	Methodik	9
2.1	ARPES	9
2.1.1	Bandstruktur	10
2.1.2	Vielteilcheneffekte	13
2.1.3	Normierungsmethode	14
2.1.4	ResPES	17
2.2	Experimenteller Aufbau	18
2.2.1	Photoemissionslabor in Würzburg	18
2.2.2	Energieauflösung des Spektrometers	20
2.2.3	Die Synchrotronstrahlungsquellen	23
3	Wechselwirkende Elektronen in Festkörpern	24
3.1	Metallische Systeme	24
3.1.1	Homogene metallische Systeme	24
3.1.2	Übergang zu lokalisierten Teilchen	25
3.2	Starke Korrelationen	28
3.2.1	Der Kondoeffekt	28
3.2.2	Einflüsse des periodischen Gitters	40

4	CeCu_{6-x}Au_x	50
4.1	Einleitung	50
4.2	Probenherstellung und Oberflächenpräparation	52
4.3	Hochauflösende UPS-Messungen	53
4.4	XPS-Messungen	61
4.5	Interpretation	67
4.6	Zusammenfassung	72
5	CePt₅/Pt(111)	75
5.1	Einleitung	75
5.2	Herstellung von CePt ₅ /Pt(111)	76
5.3	ARPES-Messungen im UV-Bereich	80
5.3.1	Messungen im Valenzbandbereich	80
5.3.2	Hochaufgelöste Messungen im Bereich von E_F	93
5.4	Resonante Photoemission	99
5.4.1	ResPES-Messungen im Valenzbandbereich	100
5.4.2	Hochaufgelöste Messungen bei resonanter Anregung	105
5.5	Zusammenfassung	109
6	URu₂Si₂	112
6.1	Einleitung	112
6.2	Probenherstellung und Oberflächenpräparation	115
6.3	Valenzbandbereich	117
6.4	Hochauflösende Messungen	123
6.4.1	Oberflächeneffekte	124
6.4.2	Temperaturabhängige Messungen	128
6.4.3	XPS-Messungen	137
6.5	Zusammenfassung und Interpretationsmöglichkeiten	140

7 FeSi	143
7.1 Einleitung	143
7.2 Probenherstellung und Oberflächenpräparation	145
7.3 Energieabhängige Messungen	149
7.4 Hochauflösende Messungen im Bereich der Fermikante . . .	153
7.5 Zusammenfassung	165
8 Schlussbetrachtung	167
8.1 Diskussion und Ausblick	167
8.2 Zusammenfassung	173
Anhang	177
Literaturverzeichnis	181
Lebenslauf	200
Publikationsliste	202
Danksagung	203

Kapitel 1

EINLEITUNG

Niederenergetische Anregungen auf der Skala einiger meV spielen für elektrische Transporteigenschaften, Magnetismus und thermische Eigenschaften von Festkörpern eine entscheidende Rolle. Während sich diese Anregungen und damit die genannten Eigenschaften bei einfachen Metallen wie Silber oder Kupfer sehr gut im Modell freier Elektronen beschreiben lassen, versagt das Modell schon, wenn man wenige Promille Eisenatome in diese Metalle einbettet. So erreicht dann beispielsweise der Sommerfeld-Koeffizient der spezifischen Wärme den etwa hundert- bis tausendfachen Wert eines einfachen Metalls. Da man diese extremen thermodynamischen Eigenschaften formell durch eine Erhöhung der Elektronenmasse beschreiben kann, sind diese Systeme auch als *Heavy-Fermion-Systeme* bekannt.

Neben außergewöhnlichen elektrischen und thermischen Transporteigenschaften zeigen diese Festkörper auch andere bemerkenswerte Besonderheiten, welche durch Wechselwirkung eines lokalisierten *f*- oder *d*-Elektrons mit den Elektronen der Leitungsbänder beschrieben werden kann. Spinpolarisationseffekte, nicht ganzzahlige Orbitalbesetzungszahlen oder sogar der Zusammenbruch von Fermiflüssigkeitseigenschaften und quantenkritisches Verhalten sind die Resultate dieser starken Korrelationseffekte [1, 2]. Besonders ausgeprägt sind diese Phänomene bei Verbindungen, die Elemente der Lanthanoid- oder Actinoidreihe beinhalten – aber auch in Verbindungen der Übergangsmetalle können elektronische Korrelationen eine wichtige Rolle spielen.

Verbindungen, welche Cer oder Uran enthalten, wurden in den letzten Jahren und Jahrzehnten ausführlich und mit verschiedenen experimentellen Methoden untersucht [3, 4]. Da das Ceriumatom im Grundzustand nur ein *f*-Elektron besitzt, ist es als Modellsystem besonders geeignet. Viele

Heavy-Fermion-Uranverbindungen zeigen bei tiefen Temperaturen interessante supraleitende und magnetische Phasen. Trotz dieser umfassenden Untersuchungen, konnten die oben erwähnten besonderen Eigenschaften dieser Verbindungen bis zum heutigen Tage nicht vollständig durch theoretische Modelle verstanden werden. Das ansonsten sehr erfolgreiche Modell der Dichte-Funktional-Theorie liefert keine gute Beschreibung, da es die starken Korrelationen der lokalen f -Elektronen vernachlässigt. Bessere theoretische Beschreibungen basieren auf dem Ansatz von Kondo [5]. Besonders gute Übereinstimmungen mit verschiedensten Experimenten liefert das *Single-Impurity-Anderson-Modell* (\rightarrow SIAM). So konnten sowohl experimentelle thermodynamische, als auch spektroskopische Ergebnisse für viele Verbindungen erklärt werden. Allerdings hat das Modell auch eine entscheidende Unzulänglichkeit: es vernachlässigt die Gittereigenschaften der Kristalle und kann deshalb auftretende anisotrope Effekte, sowie den Übergang zu magnetischen und supraleitenden Phasen nicht beschreiben. Solche müssen von theoretischer Seite aus durch eine zusätzlich einzuführende Gitterperiodizität in das SIAM beschrieben werden. Die Lösung des *periodischen-Anderson-Modells* und ähnlicher Modelle mit numerischen Methoden stellt bis heute eine große Herausforderung an die theoretische Physik dar.

Verbesserte experimentelle Bedingungen und neue technische Entwicklungen machen es erst seit kurzer Zeit möglich die Eigenschaften der *Heavy-Fermion-Systeme* systematisch mit der winkelaufgelösten Photoemissionsspektroskopie zu untersuchen. Diese Technik liefert einen direkten Zugang zu den niederenergetischen Anregungen, die für die besonderen physikalischen Eigenschaften dieser Systeme verantwortlich sind. In den letzten Jahren hat sich die Analysatortechnik hier soweit entwickelt, dass man Auflösungen von wenigen meV, und Winkelaufösungen von besser als einem Grad erreicht. Beides ist extrem wichtig um die faszinierenden und bisher nicht vollständig verstandenen Korrelationseffekte auflösen und spektroskopieren zu können.

Die vorliegende Arbeit widmet sich der Photoemissionsspektroskopie von Festkörpern mit stark korrelierten Elektronen. Nach anfänglichen, grundlegenden Betrachtungen über die experimentelle Methodik und die Theorie stark korrelierter Elektronen, folgt der experimentelle Teil. In diesem werden vier ausgewählte Verbindungen untersucht. Jede für sich allein wirft wegen der speziellen individuellen Eigenschaften interessante Fragestellungen auf:

- ▣ **CeCu_{6-x}Au_x** stellt den Prototyp eines Heavy-Fermion-Systems dar, das ausgehend vom paramagnetischen CeCu₆ zu einem langreichweitig geordneten Antiferromagneten gemacht werden kann, indem man einige Kupferatome durch Gold ersetzt. Am quantenkritischen Punkt tritt in den thermodynamischen und Transporteigenschaften Non-Fermi-Liquid-Verhalten auf, was nicht im Rahmen der üblichen Theorie der Quantenphasenübergänge beschrieben werden kann. Die Photoemission bietet die Möglichkeit die Rolle der lokalen Energieskala T_K beim Quantenphasenübergang aufzuklären.
- ▣ Kondogittereffekte lassen sich mit der Photoemission nur unter der Voraussetzung einer sauberen, geordneten Probenoberfläche spektroskopieren. In diesem Kontext bieten *in situ* präparierte Oberflächenlegierungen gegenüber Einkristallen einige Vorteile, was hier anhand eines **CePt₅**-Films demonstriert werden soll.
- ▣ Das Heavy-Fermion-System **URu₂Si₂** hat bei $T_0 = 17.5$ K einen Phasenübergang zweiter Ordnung, dessen Ordnungsmechanismus, trotz langjähriger Forschung, bisher unverstanden ist. Mit Hilfe von temperaturabhängigen Messungen soll hier untersucht werden, welche Rolle die $5f$ -Elektronen beim Phasenübergang spielen.
- ▣ Wegen starker Ähnlichkeiten der physikalischen Eigenschaften von **FeSi** mit den $4f$ -Kondoisolatoren, wurde die Verbindung in der Vergangenheit immer wieder in diese Klasse von Materialien eingeordnet. Im Rahmen hochaufgelöster Photoemissionsmessungen soll hier der Frage nachgegangen werden, ob die Physik dieser $3d$ -Übergangsmetallverbindung wirklich im Rahmen eines lokalen Bildes beschrieben werden kann.

Somit werden jeweils eine Übergangsmetallverbindung, eine Actinoidverbindung sowie zwei Lanthanoidverbindungen untersucht, die alle in die Klasse der Heavy-Fermionsysteme eingeordnet werden. Neben dem Studium der individuellen mikroskopischen Physik jedes einzelnen Systems bietet sich dadurch die Gelegenheit eine vergleichende Betrachtung anzustellen. Was sind die gemeinsamen Merkmale der Spektren der Heavy-Fermion-Verbindungen? Was ist der mikroskopische Unterschied?

Jedes Kapitel beinhaltet eine kurze separate Einführung zur jeweiligen Fragestellung, einen experimentellen Teil, sowie eine Zusammenfassung. Im letzten Kapitel folgt dann eine abschließende Diskussion und ein Ausblick auf zukünftige wissenschaftliche Arbeiten in diesem Gebiet.

Kapitel 2

METHODIK

2.1 Photoelektronenspektroskopie

Die ersten systematischen Untersuchungen zum photoelektrischen Effekt wurden bereits 1887 von Heinrich Hertz [6] und Wilhelm Hallwachs [7] durchgeführt. Doch erst Albert Einstein konnte ihn 1905 [8] durch die Annahme von Lichtquanten erklären: ein Photoelektron wird durch ein auf die Festkörperoberfläche auftreffendes Photon mit Energie $h\nu$ herausgelöst, falls die Photonenenergie größer ist als die Summe aus Bindungsenergie des Elektrons im Festkörper E_B und der Austrittsarbeit der Festkörperoberfläche.

$$h\nu = E_{kin} + |E_{bind}| + \Phi \quad (2.1)$$

Unter Annahme der sogenannten *sudden approximation* ergibt sich für den Photostrom:

$$I \propto \sum_{s,i} \underbrace{|\langle \phi_f | \mathbf{r} | \phi_i \rangle|^2}_{\text{Matrixelemente}} \underbrace{|\langle \Psi_{f,s}(N-1) | \Psi_i(N-1) \rangle|^2}_{\text{Spektralfunktion}} \quad (2.2)$$

wobei die Erhaltung der Gesamtenergie und des -impulses zu beachten ist. Man sieht, dass sich der Photostrom aus zwei Faktoren zusammensetzt. Der erste Faktor beschreibt die Übergangswahrscheinlichkeit für ein Elektron im Zustand $|\phi_i\rangle$ in den Endzustand $|\phi_f\rangle$, welcher meist als konstant angenommen wird [9]. Der zweite Faktor ist die so genannte Spektralfunktion. Diese beschreibt sowohl die impuls- und energieabhängige Bandstruktur als auch Vielteilcheneffekte im Festkörper. Die Möglichkeit all diese Eigenschaften eines Festkörpers *direkt* zu messen ist einzigartig. Daher wurden

ab Mitte des letzten Jahrhunderts Elektronenanalysatoren entwickelt, welche den Photostrom in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Elektronen und deren Austrittswinkel aus dem Festkörper messen können. Bis heute stellt die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (*angle resolved photoelectron spectroscopy* → ARPES) die direkteste Untersuchungsmethode für die elektronische Struktur dar. Die modernsten Experimentieranlagen erreichen heute eine Energieauflösung im meV-Bereich und ermöglichen somit die direkte Beobachtung von niederenergetischen Vielteilcheneffekten.

Aufgrund der geringen Austrittstiefe der Photoelektronen aus dem Festkörper ist die PES eine sehr oberflächenempfindliche Methode. Dies wird oft für Kritik an den Messergebnissen verwendet, da man meistens an den Volumeneigenschaften der Festkörper interessiert ist. Andererseits bietet die ARPES damit eine Möglichkeit zweidimensionale Modellsysteme – welche einfacher theoretisch berechnet werden können – an Kristalloberflächen zu untersuchen. Den Einfluss der Kristalloberfläche muss bei jedem Photoemissionsexperiment durch eine geeignete Methode bestimmt werden.

In den nächsten beiden Abschnitten wird etwas genauer auf die Spektralfunktion eingegangen, da ein Verständnis ihrer Eigenschaften grundlegend für die Interpretation der hier gezeigten experimentellen Spektren ist. Für umfassende, detailliertere Beschreibungen der Theorie der Photoemission empfiehlt es sich aber, in der Literatur nachzulesen [9, 10, 11, 12].

2.1.1 Bandstruktur

Der zweite Faktor von Gl. (2.2), die Spektralfunktion $A(\mathbf{k}, E)$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Elektron aus einem Elektronensystem im Grundzustand herausgelöst werden kann und das verbleibende System mit $(N - 1)$ Elektronen in einem der s angeregten Zustände übergeht. Dies wird deutlicher, wenn man $A(\mathbf{k}, E)$ in der Nomenklatur der zweiten Quantisierung schreibt:

$$A(\mathbf{k}, E) = \sum_s |\langle \Psi_{f,s}(N-1) | \Psi_i(N-1) \rangle|^2 = \sum_s |\langle N-1, s | c_{\mathbf{k}} | N \rangle|^2 \quad (2.3)$$

Dies ist äquivalent zu einer unmittelbaren Erzeugung eines Lochs. Dessen zeitliche und örtliche Entwicklung wird von der avancierten Greenschen Funktion $iG^-(r_1, r_2, t_2 - t_1)$ beschrieben. Transformiert man diese in den reziproken Orts- und den Energieraum, erhält man die Spektralfunktion

$$A(\mathbf{k}, E) = \frac{1}{\pi} |\text{Im } G^-(\mathbf{k}, E)| \quad (2.4)$$

Bei Vernachlässigung aller Vielteilcheneffekte ergibt sich die ungestörte Greensche Funktion zu

$$G_0^-(\mathbf{k}, E) = \frac{1}{E - \varepsilon_{\mathbf{k}} - i\delta} \quad (2.5)$$

und somit für die Spektralfunktion eine Deltafunktion bei allen $\varepsilon_{\mathbf{k}}$. Dies entspricht der Einteilchenbandstruktur des Festkörpers.

$$A_0(\mathbf{k}, E) = \frac{1}{\pi} \delta(E - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \longrightarrow \text{Einteilchenbandstruktur} \quad (2.6)$$

Möchte man diese nun \mathbf{k} -aufgelöst spektroskopieren, ist zu beachten, dass nur die \mathbf{k} -Komponente parallel zur Probenoberfläche k_{\parallel} erhalten bleibt. Die senkrechte Komponente k_{\perp} wird beim Austritt des Elektrons aus dem Festkörper nicht erhalten und muss durch ein geeignetes Modell abgeschätzt werden, um Vergleiche zu theoretischen Bandstrukturrechnungen machen zu können. Eine weit verbreitete Methode besteht darin, das emittierte Photoelektron als ein freies Elektron zu behandeln [9, 13, 14]. Die Wellenvektoren ergeben sich dann zu

$$k_{\parallel} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E_{kin}} \sin \Theta \quad (2.7)$$

$$k_{\perp} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E_{kin} + V_0 - \frac{\hbar^2}{2m} k_{\parallel}^2} \quad (2.8)$$

wobei m die Masse eines freien Elektrons ist, V_0 und E_{kin} sind das sogenannte innere Potential und die kinetische Energie des Photoelektrons (siehe auch [9] für eine ausführliche Beschreibung). Aus den beiden Gleichungen (2.7) und (2.8) wird ersichtlich, dass ein Spektrum, welches mit konstanter Anregungsenergie und bei bestimmter kinetischer Energie der Photoelektronen aufgenommen wurde (z.B. bei der Fermienergie \rightarrow *Fermifläche*), eine gekrümmte Fläche im \mathbf{k} -Raum darstellt.

Abb. 2.1 demonstriert schematisch, wie die im Winkelmodus des Analytators aufgenommene Fermifläche (bei Anregung mit einer He II $_{\alpha}$ -Linie), bei der Umrechnung in den k -Raum verzerrt wird. Die Aufnahme solch einer Fermifläche geschieht mittels Zusammenfügung vieler ADCs (\rightarrow *angular distribution curve*). Fügt man jetzt auch noch weitere ADCs bei anderen kinetischen Energien hinzu und rechnet diese um, erhält man einen vierdimensionalen Datensatz aus k_x , k_y , E_{bind} und Intensität I . Ein Beispiel eines solchen Datenvolumens ist in Abb. 2.2 gezeigt (CePt₅/Pt(111)),

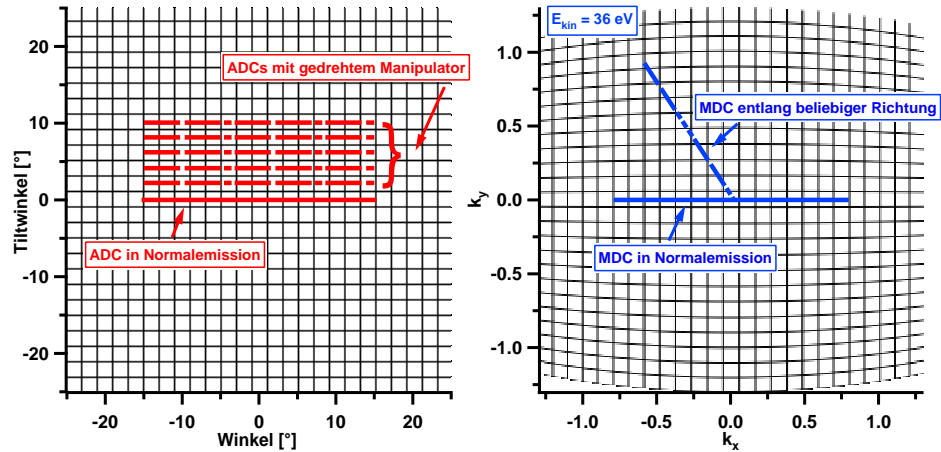


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer im Winkelmodus des Analysators aufgenommenen Fermifläche und deren Abbild im k -Raum. Die Umrechnung wurde für einen Wert der kinetischen Energie von $E_{\text{kin}} = 36$ eV durchgeführt – dies entspricht ungefähr dem Wert der Fermienergie bei einer Anregung mit der He II $_{\alpha}$ -Linie.

$h\nu = 40.8$ eV). Nun hat man die Möglichkeit, Schnitte durch dieses Volumen in beliebiger Richtung zu machen, und kann somit alle interessanten Punkte im k -Raum oder z.B. EDMs (\rightarrow *energy distribution map*) entlang einer Hochsymmetrierichtung in einem einzigen Datensatz untersuchen.

Möchte man eine Dispersion oder eine Fermifläche entlang einer Hochsymmetrierichtung aufnehmen, geht dies nur in Verbindung mit einer Anregungsquelle, welche die Möglichkeit bietet, die Energie kontinuierlich durchzustimmen, z.B. am Elektronenspeicherring (Synchrotronstrahlung). Misst man entlang einer Hochsymmetrierichtung in einem ausreichenden Energiebereich, kann man mehrere Brillouinzonen des Kristalls durchlaufen und die Periodizität der Bänder erkennen. Diese muss natürlich mit der reziproken Geometrie des Kristalls und der theoretischen Bandstruktur übereinstimmen. Somit bieten diese energieabhängigen Messungen entlang der Hochsymmetrierichtungen eine ausgezeichnete Möglichkeit, um den unbekannt Parameter V_0 zu bestimmen.

Etwas einfacher hat man es mit winkelaufgelösten Photoemissionsspektren von Oberflächenzuständen. Da diese an der Kristalloberfläche lokalisiert sind, besitzen sie keine Dispersion in k_{\perp} -Richtung (siehe auch [15]). So lassen sich mit Hilfe energieabhängiger Messungen Obflächenzustände von

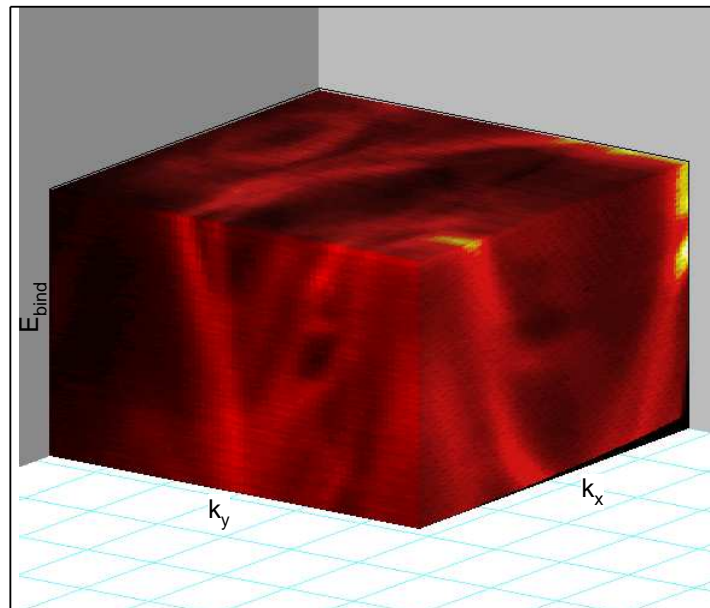


Abbildung 2.2: Beispiel eines vierdimensionalen Datenvolumens welches durch ARPES mit konstanter Anregungsenergie gewonnen werden kann. Gezeigt ist ein Datensatz von $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ (s. auch Kapitel 5) bei einer Anregung mit einer He II_α -Linie.

volumenartigen Zuständen unterscheiden.

2.1.2 Vielteilcheneffekte

Neben der Spektroskopie der Bandstruktur bietet ARPES einen weitaus größeren Anwendungsbereich, denn werden die Vielteilcheneffekte nicht vernachlässigt, beschreibt die Greensche Funktion ein Quasiteilchen. Dieses Teilchen kann als Loch verstanden werden, welches von einer Wechselwirkungswolke umgeben durch den Festkörper propagiert. In dieser Wolke stecken alle Wechselwirkungen, die das Loch mit dem verbleibenden $(N - 1)$ -Elektronensystem macht, also z.B. Elektron-Elektron- oder Elektron-Phonon-Wechselwirkungen. Mit Hilfe des von Landau [16] entwickelten Quasiteilchenkonzeptes kann das mit einer Wechselwirkungswolke dekorierte Loch wieder als schwach wechselwirkendes Teilchen behandelt werden, welches eine effektive Masse m^* , entsprechend der Wechselwirkungen, besitzt. Dem entsprechend unterscheidet sich auch die Energie des Quasiteil-

chens vom undekorierten Teilchen. Die Differenz

$$\Sigma_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\text{Quasiteilchen}}(\mathbf{k}) - \varepsilon_{\mathbf{k}} \quad (2.9)$$

wird Selbstenergie des Quasiteilchens genannt [17]. Mit Hilfe der Dysongleichung

$$G(E) = G_0(E) + G_0(E)\Sigma G(E) \quad (2.10)$$

erhält man dann den Propagator des wechselwirkenden Systems:

$$G_{\mathbf{k}}^{-}(E) = \frac{1}{E - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma_{\mathbf{k}}(E)}. \quad (2.11)$$

Die mit der ARPES gemessene Spektralfunktion ergibt sich somit zu:

$$A(\mathbf{k}, E) = \frac{1}{\pi} \frac{|\text{Im} \Sigma_{\mathbf{k}}(E)|}{(E - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \text{Re} \Sigma_{\mathbf{k}}(E))^2 + (\text{Im} \Sigma_{\mathbf{k}}(E))^2}. \quad (2.12)$$

Abhängig von den Wechselwirkungen hat die Selbstenergie viele verschiedene Formen und führt daher zu den unterschiedlichsten Spektren. Die zentrale Aufgabe zur Lösung eines Vielteilchenproblems besteht nun darin, die korrekte Selbstenergie Σ für das System zu finden, beziehungsweise diese zu berechnen. In den Spektren tauchen jetzt nicht nur die renormierten Einteilchenbänder auf (\rightarrow *Quasiteilchen*), sondern es können auch noch weitere unkohärente Strukturen entstehen. Die in dieser Arbeit untersuchte *Kondoresonanz* ist zum Beispiel ein solcher Quasiteilchenpeak, ein *Heavy-Fermion-Band* ein Quasiteilchenband. Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, kann man durch eine genaue Untersuchung der mittels ARPES gewonnenen Spektralfunktionen vieles über die grundlegende Physik solcher Vielteilchensysteme herausfinden.

Ausführlichere Behandlung von Vielteilcheneffekten finden sich in der Literatur [18, 17, 19], ebenso finden sich gute Übersichten zur Photoelektronenspektroskopie an korrelierten Systemen in [9, 10].

2.1.3 Normierungsmethode

Aufgrund der Fermi-Dirac-Verteilung (\rightarrow *Fermi-Dirac distribution, FDD*) ist mit der PES nur der besetzte Teil der Spektralfunktion zugänglich. Allerdings befinden sich bei manchen korrelierten Systemen charakteristische Merkmale der Spektralfunktion – wie z.B. die Kondoresonanz – genau an

oder kurz oberhalb der Fermienergie. Diese können somit schon bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen thermisch besetzt werden und spielen für die Physik dieser Festkörper eine wichtige Rolle. Unter den Voraussetzungen einer satellitenfreien, höchst intensiven Strahlungsquelle und einer experimentellen Auflösung, die in der Größenordnung der Temperaturverbreiterung der Fermi-Dirac-Verteilung liegt, kann mit Hilfe einer mittlerweile etablierten Methode ein Teil der thermisch angeregten Zustände zugänglich gemacht werden [10, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26]. Die Methode und deren Anwendbarkeit bei der hochaufgelösten Spektroskopie an Kondosystemen wird detailliert in [27] diskutiert. Daher wird hier nur Grundsätzliches beschrieben.

Die experimentell gemessene Spektralfunktion $A(\mathbf{k}, E)$ wird gemäß der temperaturabhängigen Fermi-Dirac-Verteilung $f(E, T)$ abgeschnitten und anschließend durch eine Faltung mit der Auflösungsfunktion $g(E, \Delta E)$ des Spektrometers verbreitert:

$$I(E, T) = [A(\mathbf{k}, E) \cdot f(E, T)] \otimes g(E, \Delta E) \quad (2.13)$$

Um nun den Einfluss der FDD heraus zu rechnen, dividiert man (2.13) durch eine Fermifunktion $f(E, T_{\text{eff}})$ mit einer effektiven Temperatur

$$T_{\text{eff}} = \sqrt{T^2 + (\Delta E / 4k_B)^2}, \quad (2.14)$$

was eine Annäherung für eine auflösungsverbreiterte Fermifunktion ist.

$$I_{\text{norm}}(E, T) = \frac{[A(\mathbf{k}, E) \cdot f(E, T)] \otimes g(E, \Delta E)}{f(E, T_{\text{eff}})} \quad (2.15)$$

Da die Faltung in (2.13) nicht distributiv ist, kann (2.15) nicht die intrinsische Spektralfunktion liefern. Deshalb ist die Normierung nicht exakt und nur für Temperaturen in der Größenordnung von ΔE oder darüber gültig [27].

Um sicher zu gehen, dass der Vergleich zwischen experimenteller, normierter Spektralfunktion und theoretischer Spektren trotzdem zulässig ist, wurden alle theoretischen Vergleichsspektren ebenfalls mit Gleichung (2.15) berechnet. Das heißt, die theoretische Spektralfunktion wurde zuerst mit der Fermifunktion multipliziert, dann mit der Auflösungsfunktion gefaltet und anschließend durch eine Fermifunktion mit effektiver Temperatur dividiert. Dazu ist eine genaue Kenntnis der Temperatur, der Lage der Fermienergie und der Auflösung des Spektrometers notwendig. Diese Parameter wurden für jede Messung mit Hilfe einer polykristallinen Metallprobe bestimmt, welche sich in unmittelbarer Nähe der jeweiligen Probe auf dem

selben Probenhalter befand. Kennt man die genaue Auflösung (s. Abschnitt 2.2.2) kann man T mit (2.14) bestimmen.

Streng genommen lässt sich mit dieser Methode nur die Lage des chemischen Potentials μ bestimmen. Dessen Lage weicht bei endlichen Temperaturen von der Fermienergie ab [28]:

$$\mu(T) = E_F + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{g'(E_F)}{g(E_F)} \quad (2.16)$$

Hierin ist $g(E_F)$ die Zustandsdichte an der Fermienergie und $g'(E_F)$ deren Ableitung. Aus (2.16) wird ersichtlich, dass besonders im Falle einer sich an der Fermienergie stark ändernden Zustandsdichte die Lage des chemischen Potentials von der Fermienergie abweichen kann. Um die Größenordnung dieses Effektes bei einer besonders starken Steigung der Zustandsdichte einordnen zu können, wurde die Verschiebung von μ anhand der experimentellen Daten (siehe Abb. 2.3) für CeCu_6 abgeschätzt. Dabei ist zu beachten, dass bei der verwendeten Anregungsenergie von $h\nu = 40.8$ eV (He II_α) die Leitungselektronen im Verhältnis zu den $4f$ -Elektronen um etwa einen Faktor $1/30$ unterrepräsentiert sind. Dies ist eine Folge der Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes für den Photoemissionsprozess (siehe dazu Ref. [29]). Da die metallischen Leitungselektronen im wesentlichen nur zu $g(E_F)$ beitragen, nicht aber zu $g'(E_F)$, stellt der hier abgeschätzte Wert eine obere Grenze dar. Für die in Abbildung 2.3 gezeigten Daten bei 15 K ergibt sich für μ ein Wert von $\mu_{\text{CeCu}_6}(T = 15 \text{ K}) \ll E_F + 0.15 \text{ meV}$ und liegt damit deutlich unterhalb der Auflösung des Spektrometers. Für die Auswertungen, die in den folgenden Kapiteln gezeigt werden, wurde daher davon ausgegangen, dass die Referenzmessungen auf den polykristallinen Metallen in guter Näherung die Fermienergien der Proben wiedergeben.

Abbildung 2.3 demonstriert die Normierungsmethode anhand eines Spektrums des Kondosystems CeCu_6 . Schon in den Rohdaten ist ein klarer Anstieg der spektralen Intensität an der Fermikante zu erkennen. Auch oberhalb dieser ist die Intensität noch höher als die einer normalen Fermikante bei der gleichen Temperatur (strichpunktierte Linie). Mit Hilfe der Normierung auf die FDD kann dieser thermisch besetzte Teil der Spektralfunktion zugänglich gemacht werden. Ab ca. $5k_B T$ oberhalb von E_F überwiegen dann statistische Fluktuationen, welche durch das Untergrundrauschen in den Rohdaten hervorgerufen werden (grauer Bereich).

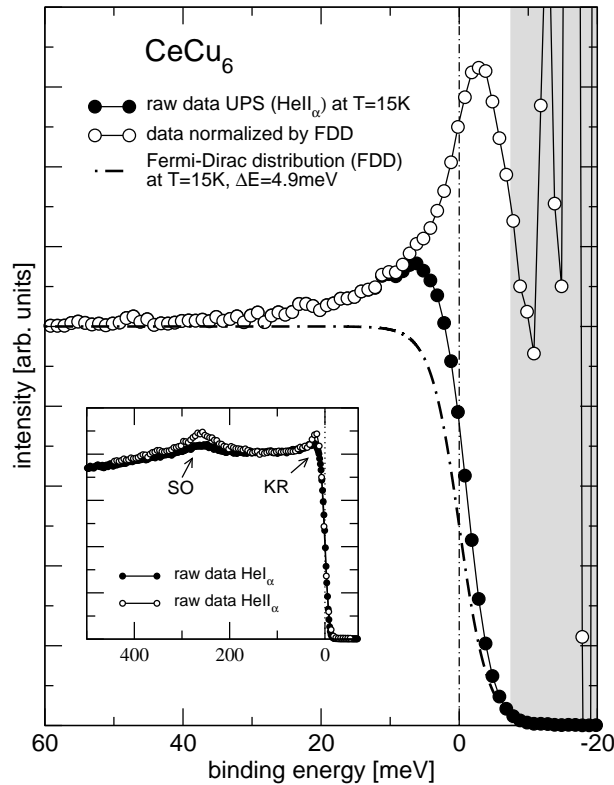


Abbildung 2.3: Demonstration der FDD-Normierungsmethode anhand eines CeCu_6 -Spektrums. Schwarze Punkte geben die Rohdaten wieder, weiße Punkte die normierten Daten. Der graue Bereich kennzeichnet den verrauschten Bereich oberhalb von $5k_B T$ und die strichpunktiierte Linie eine auflösungsverbreiterte FDD bei $T = 15\text{ K}$. Links unten sind Rohdaten mit zwei unterschiedlichen Anregungsenergien ($h\nu = 40.8\text{ eV}$ (He II α), $h\nu = 21.2\text{ eV}$ (He I α)) in einem größeren Energiebereich gezeigt. Man erkennt den Ausläufer der Kondo resonanz (KR) und deren Spin-Bahn-Partner (SO).

2.1.4 Resonante Photoemission (ResPES)

Die resonante Photoemission ist eine Messmethode, die mit der Verfügbarkeit durchstimmbarer Synchrotronstrahlungsquellen entwickelt wurde. Sie beruht auf einem Interferenzeffekt zwischen dem direkten Photoemissionskanal und Augerelektronen, welche mit Hilfe eines Coster-Kronig-Prozesses emittiert werden. Dies führt zu einer selektiven Verstärkung bestimmter Photoemissionsstrukturen und findet in dieser Arbeit bei der Herauskristallisierung der $4f$ -Anteile des Cers eine Anwendung:

Erreicht man mit der Anregungsenergie $h\nu$ den Bereich einer Absorptions-

kante, so existiert neben dem Photoemissionsprozess noch eine weitere Möglichkeit der Anregung: die Absorption eines Photons. Dabei wird z.B. ein $4d$ -Elektron in das höher gelegene, nur teilweise besetzte $4f$ -Niveau gehoben. Durch einen Coster-Kronig-Prozess kann nun dieser angeregte Zustand in den gleichen Endzustand wie der Photoemissionsendzustand zerfallen. Dies führt zu einem ausgeprägten Maximum (*On-Resonanz*) bei der Energie der Absorptionskante sowie einem Minimum (*Off-Resonanz*) der PES-Intensität kurz davor. Die resonante Erhöhung führt bei den Elementen der Lanthanoidreihe zu einer etwa fünfzigfachen Verstärkung des PES-Signals und stellt somit eine hervorragende Möglichkeit dar, die $4f$ -Beiträge des Spektrums hervorzuheben [30, 31].

2.2 Experimenteller Aufbau

2.2.1 Photoemissionslabor in Würzburg

Der Großteil der Messungen wurde im Labor in Würzburg durchgeführt. Das Herzstück dieser UHV-Anlage ist ein SCIENTA R4000 Halbkugelanalysator der Firma GAMMADATA aus Uppsala in Schweden. Der Analysator bietet verschiedene Messmodi um den Photostrom zu messen. Zum einen den *Transmissionsmodus*, der auf maximale Transmission des Linsensystems optimiert ist, jedoch keine Winkelauflösung hat. Zum anderen gibt es verschiedene *AngularXY*-Modi, welche eine winkelaufgelöste Detektion der Photoelektronen erlauben. Die Modi unterscheiden sich in Akzeptanzwinkel und Winkelauflösung [32]. Für die Spektroskopie von ganzen Bandstrukturen empfiehlt sich der Modus mit maximalem Akzeptanzwinkel von $\pm 19^\circ$. Für große Winkel ist die Winkelaufösung in diesem Modus jedoch sehr schlecht und die Daten sind nur in einem Bereich von $\pm 15^\circ$ verwendbar (\rightarrow *Angular30*). Je nach Kristall und Anregungsenergie kann man in diesem Modus eine parallele Detektierung eines Schnittes durch eine ganze Brillouinzone erreichen. Möchte man eine ganze Fermifläche aufnehmen, geht dies durch ein schrittweises Abrastern des Winkelraums. Dabei wird abwechselnd ein Spektrum im *Angular30* Modus aufgenommen und anschließend der Manipulator um 0.5° oder 1° gedreht (s. Abb. 2.1).

Die für den Photoemissionsprozess benötigten Photonen können von zwei unterschiedlichen Quellen geliefert werden. Im ultravioletten Bereich ist dazu ein kombiniertes System aus einer mikrowelleninduzierter Gasentladungslampe (VUV-5010) und einem UV-Monochromator der Firma

GAMMADATA installiert. Die Lampe wird dabei mit reinem He-Gas betrieben, sodass die intensivsten Übergangslinien He I $_{\alpha}$ ($h\nu = 21.218$ eV), He I $_{\beta}$ ($h\nu = 23.087$ eV) und He II $_{\alpha}$ ($h\nu = 40.841$ eV) für die Anregung genutzt werden können. Der Monochromator ist so konstruiert, dass die wenig intensive He II $_{\alpha}$ -Linie auf die Probenposition fokussiert wird. So wird die Intensität für die Anregung mit dieser Linie maximiert. Dies ist insbesondere für die Detektion der 4*f*-Niveaus in dieser Arbeit vorteilhaft. Aufgrund der Matrixelemente in Gl. (2.2) ist zu beachten, dass das monochromatisierte Licht zu einem hohen Anteil *s*-polarisiert ist. Der Betrieb der Lampe erhöht den Druck in der Hauptkammer von $p = 1 \times 10^{-10}$ mbar auf ca. 1×10^{-9} mbar und beschleunigt somit die Probenalterung, da es hier zu einer verstärkten Adsorption von Gasen aus dem Lampenbrennraum kommt [33].

Neben der Anregung im UV-Bereich besteht auch noch die Möglichkeit, im Röntgenbereich anzuregen (XPS \rightarrow X-Ray Photoemission Spectroscopy), um die tieferliegenden Rumpfniveaus zu erreichen. Hierzu dient eine Röntgenröhre mit Aluminiumanode, welche mit einem Siliziummonochromator ausgestattet ist. Dieser fokussiert die Al-K $_{\alpha}$ -Linie ($h\nu = 1486.7$ eV) gleichzeitig auf die Probenposition um dort eine möglichst hohe Intensität zu erzeugen

Zur Probenkühlung wird ein zweistufiger Verdampferkryostat mit offenem Heliumkreislauf verwendet, welcher direkt in den Manipulator mit drei Translations- und einem Drehfreiheitsgrad eingebaut ist. Aufgrund der Verdampfung des Heliums unterschreitet die Temperatur an der kältesten Stelle sogar die Verflüssigungstemperatur und beträgt ≈ 2 K. Mehrere Kontaktstellen zwischen Kryostat und Probenhalter, bei denen jeweils ein Temperaturgradient entsteht, sowie der Einwirkung der Wärmestrahlung auf die unabgeschirmte Probenoberfläche, erhöhen die Temperatur der Probe um einige K. Zur Messung dieser wurde zu jeder Tieftemperaturmessung eine Fermikantenreferenzmessung an einem polykristallinen Metall durchgeführt, welches in unmittelbarer Nähe der Probe auf dem Probenhalter befestigt war. Mit Hilfe dieser Messung und der Kenntnis der genauen Auflösung kann man dann die Proben temperatur bestimmen, wie im nächsten Abschnitt genauer beschrieben wird.

Neben der beschriebenen Hauptkammer mit Manipulator, Lampe und Analysator hat das UHV-System eine zweite große Kammer, die Präparationskammer. Diese enthält ein LEED (\rightarrow Low Energy Electron Diffraction) sowie verschiedene Instrumente, welche zur Präparation der Probenoberfläche vor der Messung verwendet werden. Hierzu zählen eine Ar-Sputtergun, ein Heizstand, eine Spaltzange sowie verschiedene Verdampferquellen. Da sich

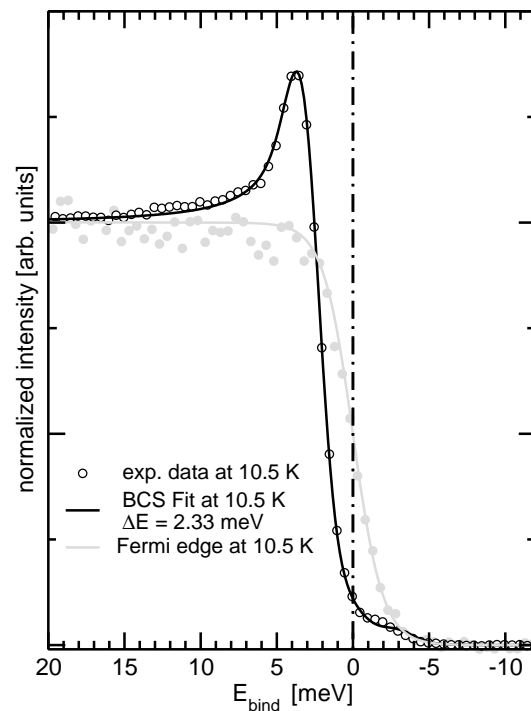
die verwendeten Methoden zur Oberflächenbehandlung in dieser Arbeit von Kristall zu Kristall unterscheiden, wird die Prozedur im jeweiligen Kapitel separat beschrieben.

2.2.2 Energieauflösung des Spektrometers

Um eine Vorstellung zu bekommen, welche Strukturen überhaupt noch mit dem Spektrometer auflöst werden können, muss die Energieauflösung in geeigneter Weise charakterisiert werden. Die Kenntnis des Auflösungsvermögens ist außerdem wichtig für den Vergleich von theoretischen Spektralfunktionen mit experimentellen Daten und grundlegend für die Anwendung der FDD-Normierung (s. Abschn. 2.1.3). Es ist üblich, die Auflösungsbestimmung mit Hilfe einer metallischen Fermikante durchzuführen. Wie man aber mit Gl. (2.14) erkennt, ist dies nur sinnvoll, wenn die genaue Proben temperatur bekannt ist oder die Verbreiterung durch die Temperatur klein gegenüber der instrumentellen Auflösung ist. Ansonsten erhält man mit T_{eff} nur ein oberes Limit der Auflösung, welches für höchstauflösende Experimente unzureichend ist.

Eine Spektralfunktion, die nicht der thermischen Verbreiterung der Fermi-Dirac-Verteilung unterliegt, findet sich bei BCS-Supraleitern (*BCS* \rightarrow *Bar-*

Abbildung 2.4: Supraleitung in $V_3\text{Si}$. Vergleich der experimentellen Daten ($E_{\text{pass}} = 2$ eV, Spaltbreite 0.2 mm) bei $T = 10.5$ K mit einer verbreiterten BCS-Zustandsdichte. Die Auflösung konnte so zu $\Delta E = 2.33$ meV bestimmt werden.



deen, Cooper, Schrieffer) im Falle schwacher Kopplung [34]. Unterhalb der Übergangstemperatur bilden sich durch Elektron-Phonon-Kopplung sogenannte *Cooperpaare*. Das Resultat dieser Cooperpaarbildung ist eine Absenkung der Gesamtenergie des Systems und die Entstehung einer Bandlücke in der Zustandsdichte ($DOS \rightarrow$ density of states), an deren Rande sich Singularitäten befinden. Die Singularitäten und die Bandlücke sind nur wenige meV breit. Diese Strukturen befinden sich je nach Größe der Bandlücke außerhalb des Einflusses der Fermi-Dirac-Verteilung und unterliegen deshalb nur der Verbreiterung durch das Spektrometer. Außerdem ist die Größe der Bandlücke von der Temperatur abhängig und eignet sich daher für die Temperaturmessung bei sehr tiefen Temperaturen.

Abbildung 2.4 zeigt ein Spektrum von V_3Si – ein BCS-Supraleiter vom A15-Typ mit $T_c = 17.1$ K. An das gemessene Spektrum wurde eine auflösungsverbreiterte BCS-Zustandsdichte angefitet (für Details zur Anpassung sei auf Referenz [35] verwiesen). Solche Messungen wurden für verschiedene Messmodi durchgeführt und die jeweilige Auflösung bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2.1 und 2.2 aufgeführt, wobei die Auflösungsverbreiterung als gaußförmig angenommen wurde. Die höchste Auflösung des Spektrometers ließ sich demnach im Transmissionsmodus zu $\Delta E = 2.20$ meV bestimmen.

Laut Herstellerangaben ist die Auflösung des Analysators (*resolving power*) $E_{\text{pass}}/\Delta E_{R4000} = 4000$ – d.h. bei $E_{\text{pass}} = 1$ eV ist $\Delta E_{R4000,1 \text{ eV}} = 0.250$ meV, bei $E_{\text{pass}} = 2$ meV ist $\Delta E_{R4000,2 \text{ eV}} = 0.500$ eV [32]. Die Linienbreite der UV-

Transmission			
E_{pass} [eV]	Spaltbreite [mm]	ΔE [meV]	rel. Zählrate
1	0.1	2.20	1
2	0.1	2.26	2.5
2	0.2	2.33	11.3
2	0.3	2.75	36.8
5	0.1	3.92	22.6
5	0.2	4.13	62.6
5	0.3	4.99	180.6
5	0.5	6.89	399.0
10	0.2	6.90	199.7

Tabelle 2.1: Energieauflösung der Messapparatur im Transmissionsmodus, bestimmt aus der Messung von supraleitendem V_3Si ($E_{\text{pass}} = 1$ eV und 2 eV) und von Fermikanten an polykristallinem Silber ($E_{\text{pass}} = 5$ eV und 10 eV). Die Temperaturen lagen zwischen $T = 8.8$ K und 10.5 K.

Angular30			
E_{pass} [eV]	Spaltbreite [mm]	ΔE [meV]	rel. Zählrate
5	0.2	4.31	1
5	0.3	5.18	2.4
5	0.5	6.97	7.7
10	0.2	6.17	7.6
10	0.3	7.58	14.6
10	0.5	7.97	20.8

Tabelle 2.2: Energieauflösung der Messapparatur im *Angular30*-Modus, bestimmt aus der Messung von Fermikanten an polykristallinem Silber. Die Temperaturen lagen zwischen $T = 8.8$ K und 10.5 K.

Quelle wird mit $\Delta E_{\text{VUV5010}} < 1.8$ meV angegeben [36]. Nimmt man diese beiden Werte an kommt man auf einen theoretischen Gesamtfehler von

$$\Delta E_{\text{ges}} = \sqrt{(\Delta E_{\text{R4000,1 eV}})^2 + (\Delta E_{\text{VUV5010}})^2} = 1.82 \text{ meV.} \quad (2.17)$$

Dieser Wert ist nur um 0.38 meV kleiner als der experimentell ermittelte. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Komponenten des Spektrometers optimal aufeinander abgestimmt sind und die bestmögliche Auflösung erzielt wird. Auf die gleiche Weise kann diese Rechnung auch für die weiteren Passenergien ausgerechnet werden und führt zur gleichen Schlussfolgerung. Da der Analysator die derzeit beste Auflösung auf dem Markt bietet, kann eine Verbesserung der Auflösung nur durch eine andere Lichtquelle erzielt werden. Bisher gibt es dazu niederenergetische Synchrotronstrahlung [37] sowie die Anregung mittels Laser [38]. Beide Anregungsquellen sind jedoch nur im niederenergetischen Anregungsbereich ($h\nu < 10$ eV) und daher aufgrund der Photoionisationsquerschnitte [29] für die Spektroskopie von f -Zuständen nicht besonders gut geeignet. Eine Alternative könnte eine neuentwickelte VUV-Lampe der Firma *MBSscientific AB* sein, welche laut Herstellerangaben eine Linienbreite von weniger als 1 eV hat und neben Helium auch mit Argon betrieben werden kann.

In den höchstauflösenden Modi ist die Zählrate so gering, dass diese sich nur für Systeme mit einer hohen DOS eignet bzw. Systeme welche eine sehr geringe Reaktivität der Oberfläche aufweisen. Ansonsten verfälscht die Alterung der Oberfläche die Messergebnisse. Im winkelaufgelösten Modus ist die Einstellung mit $E_{\text{pass}} = 1$ eV wegen der geringen Zählrate ebenfalls unpraktikabel. In dieser Arbeit wurde aufgrund der hohen Reaktivität der gemessenen Oberflächen und der damit verbundenen reduzierten nutzbaren Messzeit hauptsächlich mit $E_{\text{pass}} = 5$ eV gemessen.

2.2.3 Die Synchrotronstrahlungsquellen

Neben den Experimenten, die in Würzburg durchgeführt wurden, wurde auch an den Synchrotronstrahlungsquellen SLS (\rightarrow *Swiss Light Source*) in Villigen und am HSRC (\rightarrow *Hiroshima Synchrotron Radiation Center, HiSOR*) in Hiroshima gemessen. Gegenüber den Messungen im Labor bietet die Durchstimbarkeit der Anregungsenergie einige Vorteile. Erstens besteht die Möglichkeit, die elektronische Bandstruktur in k_{\perp} -Richtung und somit auf einem geraden Pfad durch den reziproken Raum zu messen (s. Gl. (2.8)) und zweitens die Möglichkeit, ResPES durchzuführen. Bei beiden Synchrotronstrahlungsquellen herrschte unter Messbedingungen ein Druck von weniger als 10^{-10} mbar, was einen weiteren Vorteil gegenüber der Anregung mit einer He-Lampe darstellt.

Für FeSi wurden Messungen am SIS-Strahlrohr der SLS durchgeführt (*SIS* \rightarrow *Surface and Interface Spectroscopy*). Das Licht wird hier von zwei hintereinander platzierten Undulatoren produziert. Je nach Schaltung der Undulatoren kann linear polarisiertes (*s*- oder *p*-polarisiert) oder zirkular polarisiertes Licht erzeugt werden. Für die Monochromatisierung der Strahlung stehen zwei Monochromatoren – *normal incidence* und *grazing incidence* – zur Verfügung, welche zusammen einen Bereich von 10 bis 800 eV abdecken. Das Strahlrohr ist mit einem hochauflösenden Spektrometer vom Typ SES-2002 der Firma GAMMADATA ausgestattet, welcher für die winkelaufgelöste Photoemission konzipiert ist. Ein Präzisionsmanipulator mit eingebautem He-Durchflußkryostaten erlaubt die Bewegung der Probe mit sechs Freiheitsgraden. Trotz dieses Aufbaus, der eine komplizierte Mechanik voraussetzt, kann die Probe auf bis zu 10 K abgekühlt werden. Die bestmögliche Energieauflösung beträgt 9 meV.

Am Strahlrohr BL-1 der Strahlungsquelle HiSOR wurden ResPES - Messungen an CePt₅/Pt(111) durchgeführt. Das Strahlrohr besitzt einen Undulator, welcher Licht mit Energien $h\nu > 22.3$ eV liefert. Drei verschiedene Monochromatoren, welche auf verschiedene Wellenlängen optimiert wurden, decken einen Photonenbereich von $h\nu = 26$ eV bis 300 eV ab. Somit ist auch die Ce *4d* – *4f*-Resonanz bei $h\nu = 122$ eV erreichbar. Zur ARPES steht hier ein Analysator vom Typ SES-200 bereit. Die instrumentelle Gesamtauflösung der Apparatur ist maßgeblich von der Linienbreite der anregenden Strahlung abhängig und beträgt $\Delta E = 7.5$ meV bei $h\nu = 40.8$ eV (He II $_{\alpha}$) und $\Delta E = 16$ meV bei $h\nu = 122$ eV (Ce *4d* – *4f*-Resonanz). Der Manipulator hat fünf Freiheitsgrade und kann mittels He-Durchflußkryostat auf ca. 10 K abgekühlt werden.

Kapitel 3

WECHSELWIRKENDE ELEKTRONEN IN FESTKÖRPERN

3.1 Metallische Systeme

3.1.1 Homogene metallische Systeme

Als homogene Systeme sind hier Elektronensysteme mit Wechselwirkungen gemeint, bei denen die Elektronen als weitgehend delokalisiert angesehen werden können – wie z.B. *s*- oder *p*-Leitungselektronen in einem normalen Metall – und die keine inneren Freiheitsgrade haben. Die Wechselwirkungen selbst sind niederenergetisch, werden also nur in der Nähe der Fermikante erwartet und sind somit von der Fermiverteilung abhängig. Wird in solch einem System ein Loch durch den Photoemissionsprozess erzeugt (oder ein Elektron vernichtet), wird dieses mit dem verbleibenden $(N - 1)$ -Elektronensystem durch die Coulombkraft wechselwirken und dadurch eine im Vergleich zu einem nicht wechselwirkenden Loch veränderte Energie haben. Die Wechselwirkung führt auch dazu, dass der Zustand des Lochs instabil wird. Das Loch hat somit eine endliche Lebensdauer.

Bildlich kann man sich das folgendermaßen vorstellen: das Loch zieht die räumlich benachbarten Elektronen durch die Coulombkraft an. Wenn sich dann das Loch in dem aus den anderen Leitungselektronen bestehenden homogenen Untergrund unter Einfluss äußerer Felder bewegt, so schleppt es eine Wolke negativer Ladungen mit sich. Bei thermodynamischen Experimenten wird dies durch eine geänderte effektive Masse m^* des Elektrons berücksichtigt. Durch die Ladungswolke wird die positive Ladung des Lochs

abgeschirmt, wodurch es selbst für eventuell vorhandene weitere Löcher fast unsichtbar wird und somit wieder als wechselwirkungsfrei betrachtet werden kann. Dieses mit einer Wechselwirkungswolke bekleidete Loch wird als Quasiteilchen bezeichnet.

Das Quasiteilchenkonzept hat seinen Ursprung in der von Landau eingeführten *Fermiflüssigkeitstheorie* [16]. Im Rahmen dieser Theorie können die Quasiteilchen mit Hilfe einer Selbstenergie beschrieben werden [39]:

$$\Sigma(E) = \alpha E + i\beta E^2 + \dots \quad (3.1)$$

Die Konsequenzen dieser Selbstenergie auf die Spektralfunktion sind exemplarisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Position der Maxima ε_k der EDCs ist gegenüber den Einteilchenenergien ε_k^0 zu kleineren Bindungsenergien verschoben. Diese Renormierung stellt eine Erhöhung der effektiven Masse des Quasiteilchens durch die Wechselwirkungswolke dar. Quantitativ lässt sich die effektive Masse mit Hilfe des Realteils der Selbstenergie bestimmen [19]:

$$\left. \frac{d \operatorname{Re} \Sigma(E)}{dE} \right|_0 = \lambda \quad (3.2)$$

$$\frac{m^*}{m_0} = \lambda + 1 \quad (3.3)$$

wobei λ als Kopplungskonstante bezeichnet wird. Weiterhin erkennt man, dass die Peaks eine endliche Breite haben – die angeregten Zustände haben aufgrund der Wechselwirkungen eine endliche Lebensdauer. Da das Phasenraumvolumen für diese Streuprozesse stark von der Fermiverteilung abhängt [28], nimmt die Halbwertsbreite der Quasiteilchen mit steigender Bindungsenergie quadratisch zu. Die Fermifläche ($k = k_F$) besteht dann aus einem Punkt. Die Deltafunktion, welche diesen erzeugt, hat allerdings im Vergleich zum wechselwirkungsfreien Fall ein geringeres spektrales Gewicht als 1. Das restliche spektrale Gewicht ist auf den strukturlosen Untergrund verteilt, welcher von inkohärenten Elektron-Loch-Anregungen stammt [40]. Wie man auf der rechten Seite von Gl. (3.1) erkennen kann, führt dieser Untergrund zu einer asymmetrischen Linienform (\rightarrow *Breit-Wigner-Profil*) [40, 41] und einer Änderung der Verteilungsfunktion $n(k)$.

3.1.2 Übergang zu lokalisierten Teilchen

Im vorigen Abschnitt wurde beschrieben, dass die Eigenschaften itineranter Leitungselektronen gut mit Hilfe der Fermiflüssigkeitstheorie beschrieben werden können. Geht man jedoch zu d -Elektronen über, nehmen die

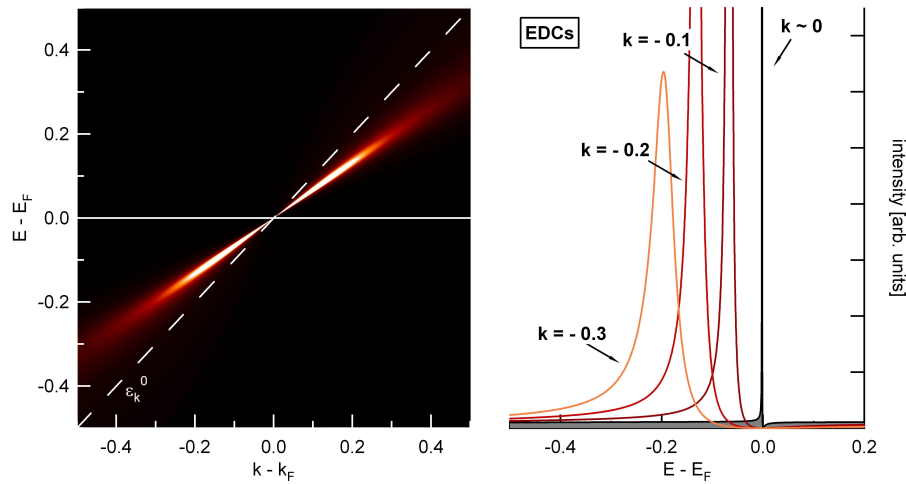


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Spektralfunktion einer Fermiflüssigkeit. Linke Seite: die gestrichelte Linie stellt die Einteilchendispersion ε_k^0 dar, die Spektralfunktion ist als farbige Abbildung dargestellt, wobei intensive Signale als rot bzw. weiß dargestellt sind. Rechte Seite: EDCs bei verschiedenen k -Punkten. Man beachte die asymmetrische Linienform, sowie die schwachen inkohärenten Anteile oberhalb von E_F , welche sich für die hier gewählten Parameter ($\alpha = 0.5$, $\beta = 0.05 \text{ eV}^{-1}$) nur marginal von der Energieachse abheben.

Wechselwirkungen einen anderen Charakter an, denn neben den itineranten Eigenschaften werden nun auch atomare Eigenschaften – wie z.B. die Hund’schen Regeln – wichtig. Zwar sind d -Elektronen prinzipiell als itinerant anzusehen, jedoch können lokale Wechselwirkungen so stark sein, dass sie die d -Besetzungszahlen pro Atom wesentlich beeinflussen und Fluktuationen weitgehend unterdrücken. Ein Hamiltonoperator, der diese lokalen Eigenschaften der Atome in einfacher Weise darstellt, findet sich im *Hubbard-Modell*.

$$H = \sum_{i,j,\sigma} t_{i,j} a_{i,\sigma}^\dagger a_{j,\sigma} + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad (3.4)$$

Der Operator beschreibt Elektronen in einem Gitter, mit jeweils einem Orbital pro Gitterplatz. Die Elektronen können zwischen den Gitterplätzen hin und her hüpfen ($t_{i,j}$), müssen jedoch aufgrund der Coulombabstoßung eine Strafenergie U bezahlen, wenn sie sich auf demselben Gitterplatz befinden. Für den Fall, dass nun die lokalen Wechselwirkungen so stark werden, dass $U \gg t_{i,j}$, ergeben sich weitreichende Konsequenzen für das System. Ist weniger als ein Elektron pro Gitterplatz vorhanden, werden doppelt besetzte Gitterplätze vermieden, da ansonsten die Gesamtenergie des Systems pro

doppelt besetztem Platz um U erhöht würde. Füllt man nun das System weiter mit Elektronen auf, werden zuerst alle Elektronenorbitale einfach besetzt und erst danach doppelt gefüllt.

Ein prominentes Beispiel für Materialien, deren physikalische Eigenschaften sich nur mit Hilfe der starken Wechselwirkungen der d -Elektronen ableiten lassen, ist das Übergangsmetalloxid NiO [9]. Bei dieser Verbindung liegt Ni als Ni^{2+} vor, hat also eine $3d^8$ Konfiguration und sollte demnach ein Metall sein. Messungen zeigen allerdings, dass NiO eine Bandlücke von 4 eV aufweist. Mott zeigte, dass dieses Phänomen durch die starken Wechselwirkungen erklärt werden muss (\rightarrow *Mott-Isolator*, [42, 43]). Denn um eine metallische Leitung im $3d$ -Band zu gewährleisten, müsste folgender Mechanismus möglich sein:

$$2d^8 \rightarrow d^7 + d^9 - U \quad (3.5)$$

Im atomaren Limit beträgt $U = 18$ eV und selbst wenn man eine Reduzierung dieses Wertes aufgrund von Abschirmungseffekten und eine endliche Bandbreite im Festkörper in Erwägung zieht, erklärt diese einfache Überlegung, warum NiO ein Isolator und kein Metall ist. In Wirklichkeit ist das Problem noch etwas komplizierter, da man zur korrekten Lösung des Problems noch die Hybridisierung der d -Elektronen mit den p -Elektronen (L \rightarrow Liganden) des Sauerstoffs einbeziehen muss, die ein Hüpfen der Elektronen vom Ni zum O und umgekehrt ermöglicht (\rightarrow *charge transfer*). Zur Lösung dieses Problems hat die Photoemission einen wesentlichen Beitrag geleistet. Denn die Spektralfunktion enthält wegen der Hybridisierung die zwei Endzustände $d^{n-1}L$ und d^nL^{-1} [44] und ermöglicht somit (mit Hilfe der inversen Photoemission) einen Zugang zur Charge-Transfer-Energie, welche nur 4 eV beträgt und somit die wirkliche Bandlücke von NiO darstellt.

Das Beispiel NiO zeigt nicht nur, welche dramatischen Effekte elektronische Korrelationen in einem Festkörper hervorrufen können, sondern auch die Vielfalt der möglichen PES-Endzustände, die alle in die Spektralfunktion einfließen. Ebenfalls demonstriert es die Nützlichkeit der PES zur Aufklärung dieser Phänomene. Hier zeigt sich, dass die PES neben den im vorigen Abschnitt erwähnten niederenergetischen Anregungen auch Zugang zu hochenergetischen Anregungen bietet, was in dieser Arbeit anhand von XPS-Messungen an $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ ausgenutzt wird (siehe Kapitel 4). Neben diesen ungewöhnlichen Mott-Isolatoren sind die Korrelationen der d -Elektronen noch für viele weitere Phänomene in der Festkörperphysik, wie z.B. die Hoch-Temperatur-Supraleitung verantwortlich [45]. Geht man zu noch höheren Ordnungszahlen im Periodensystem, gelangt man zu den Elementen der Lanthanoid- und Actinoidreihe, welche einen f -Beitrag an

den Valenzelektronen besitzen. Durch den starken Lokalisationsgrad dieser Elektronen nimmt die Coulombabstoßung U so große Werte an, dass das Mott-Hubbard-Modell nicht mehr geeignet ist. Im nächsten Abschnitt werden diese *Kondo*- und *Heavy-Fermion*-Systeme eingehender behandelt.

3.2 Starke Korrelationen

Im vorhergehenden Abschnitt wurde skizziert, wie lokale Korrelationen der d -Elektronen die elektrischen Eigenschaften eines Festkörpers entscheidend verändern können und wie man mit Hilfe der PES Informationen über diese Korrelationen erhalten kann. In diesem Abschnitt wird nun genauer auf die Korrelationen eingegangen, die man in Systemen mit f -Elektronen finden kann. Dabei wird zuerst der Kondoeffekt im Rahmen des *Single-Impurity-Anderson-Modells* (\rightarrow *SIAM*) erklärt und dann auf die Methoden eingegangen, die benutzt wurden um Spektralfunktionen zu berechnen. Anschließend wird auf die Rolle des periodischen Kondogitters und dessen Einwirkung auf die Spektralfunktion eingegangen.

3.2.1 Der Kondoeffekt

Fügt man einem normalen Metall wie z.B. Kupfer einige magnetische Störstellen hinzu (z.B. Ceratome), verändern sich die physikalischen Eigenschaften des Systems im Gegensatz zum reinen metallischen System grundlegend. So fällt zum Beispiel der elektrische Widerstand bei tiefen Temperaturen nicht monoton bis zu einem durch nichtmagnetische Störstellen verursachten Restwiderstand. Vielmehr durchläuft er ein Minimum bei einer bestimmten Temperatur. Diese Temperatur beträgt im Allgemeinen nur wenige Kelvin, was auf einen niederenergetischen Mechanismus schließen lässt. Auch das magnetische Verhalten wird maßgeblich beeinflusst. So folgt die magnetische Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen nicht mehr dem Curie'schen Gesetz, sondern saturiert bei 0 K, was andeutet, dass das magnetische Moment der Störstelle durch die Leitungselektronen des Metalls abgeschirmt wird. Auch die spezifische Wärme verhält sich nahe der Temperatur des Widerstandminimums nicht wie man es von einem normalen Metall kennt.

All diese phänomenologischen Effekte kann man unter dem Stichwort *Kondoeffekt* zusammenfassen. Obwohl viele dieser Phänomene schon lange bekannt waren (z.B. [46]) konnte erst der japanische Physiker Kondo 1964

zeigen, dass man dieses Phänomen mit Hilfe von Streuung der Leitungselektronen an einem spinabhängigen Potential der Form

$$H_K = -J\mathbf{S} \cdot \mathbf{s} \quad (3.6)$$

erklären kann [5], wobei \mathbf{S} der Spin der Störstelle ist und \mathbf{s} der Spin der Leitungselektronen. J ist die Kopplungskonstante, von der man generell zeigen kann, dass $J < 0$ ist (antiferromagnetisch) und dass daher die Leitungselektronen das lokale Moment abschirmen. Kondo konnte zeigen, dass die Streurate von (3.6) in zweiter Ordnung stark energieabhängig und somit wegen der Fermiverteilung temperaturabhängig ist. Im elektrischen Widerstand ergibt sich daraus eine logarithmische Divergenz für $T \rightarrow 0$.

Um die Relation des Kondo-Problems mit den starken elektronischen Korrelationen in Verbindung zu bringen, geht man besser weg vom Transportbild von Kondo zum *Singe-Impurity-Anderson-Modell* (für eine Betrachtung der Relation von H_K und SIAM siehe auch [2, 1, 47]):

$$\begin{aligned} H = & \sum_k \varepsilon_k [c_{k,\uparrow}^\dagger c_{k,\uparrow} + c_{k,\downarrow}^\dagger c_{k,\downarrow}] + \varepsilon_f [c_{f,\uparrow}^\dagger c_{f,\uparrow} + c_{f,\downarrow}^\dagger c_{f,\downarrow}] \\ & + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k,\sigma} [V_{k,f} c_{k,\sigma}^\dagger c_{f,\sigma} + V_{k,f}^* c_{f,\sigma}^\dagger c_{k,\sigma}] + U n_{f,\uparrow} n_{f,\downarrow} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Hier sind $c_{k,\uparrow}^\dagger$ und $c_{k,\uparrow}$ Erzeuger- und Vernichtungsoperator für Leitungselektronen des Metalls mit Wellenvektor \mathbf{k} , Spin σ und Dispersion ε_k , wobei die Fermienergie $E_F \equiv 0$ ist. Die Operatoren $c_{f,\uparrow}^\dagger$ und $c_{f,\uparrow}$ sind der Erzeuger- und Vernichtungsoperator für die Störstelle – z.B. ein f -Elektron – mit Energie ε_f . Da hier nur die wesentlichen Aspekte der Wechselwirkung veranschaulicht werden sollen, werden im Folgenden einige Näherungen gemacht. Die Coulombabstoßung zwischen zwei f -Elektronen wird so groß angenommen, dass eine Doppelbesetzung des f -Orbitals nicht möglich ist ($U \rightarrow \infty$). Die Matrixelemente der Hybridisierung werden als konstant angenommen ($V_{k,f} = V$). Außerdem ist die Halbwertsbreite des f -Orbitals $\Gamma \ll \varepsilon_f$. Abb. 3.2 veranschaulicht die wesentlichen Aspekte des Modells schematisch.

In einer ersten Näherung für kleine Hybridisierungen und $U \rightarrow \infty$ kann man den Singulett-Grundzustand $|\Psi\rangle$ des Gesamtsystems als eine Linearkombination aus den in Abb. 3.2 dargestellten Zuständen annehmen.

$$|\Psi\rangle = A|\Phi_0\rangle + \sum_k a(k) [c_{f,\uparrow}^\dagger c_{k,\uparrow} + c_{f,\downarrow}^\dagger c_{k,\downarrow}] |\Phi_0\rangle \quad (3.8)$$

Basiszustände mit zwei oder mehr Löchern werden in dieser Näherung nicht berücksichtigt. Der Anderson-Operator nimmt dann die Form an, wie

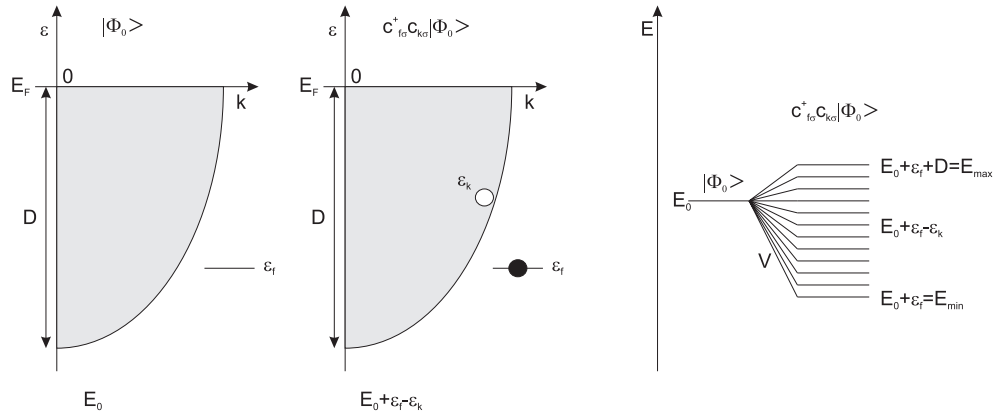


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des vereinfachten Hamiltonoperators. Die magnetische Störstelle ist mit einem einzelnen Orbital genähert, welches aufgrund von $U \rightarrow \infty$ mit höchstens einem Elektron besetzt ist. Der Grundzustand des Fermisees und dessen Grundzustandsenergie ist mit Φ_0 und E_0 bezeichnet, D ist die halbe Breite des Leitungsbandes, die Fermienergie E_F liegt bei 0.

auf der rechten Seite von Abb. 3.2 schematisch dargestellt. Mit Hilfe von Renormierungsmethoden unter Anwendung von (2.10) erhält man dann die Green'sche Funktion des Systems.

$$G(E) = \frac{1}{E - E_0 - 2V^2 \frac{1}{N} \sum_{k < k_F} \frac{1}{E - [E_0 + \varepsilon_f - \varepsilon_k]}} \quad (3.9)$$

Die Polstellen der Green'schen Funktion sind die Energien des angeregten Systems minus der Energie des Grundzustandes. Diese finden sich bei

$$E - E_0 - 2V^2 \frac{1}{N} \sum_{k < k_F} \frac{1}{E - [E_0 + \varepsilon_f - \varepsilon_k]} = 0. \quad (3.10)$$

Setzt man nun $\varepsilon = E - E_0 - \varepsilon_f$ und nähert die Summe außerdem mit

$$\frac{1}{N} \sum_{k < k_F} \frac{1}{\varepsilon + \varepsilon_k} = n_0(E_F) \int_{-D}^0 \frac{1}{\varepsilon + \varepsilon_k} = n_0(E_F) \ln \left| \frac{\varepsilon}{\varepsilon - D} \right|, \quad (3.11)$$

erhält man

$$\varepsilon + \varepsilon_f = 2V^2 n_0(E_F) \ln \left| \frac{\varepsilon}{\varepsilon - D} \right|. \quad (3.12)$$

Eine graphische Lösung dieser Gleichung sieht man in Abb. 3.3. Man erkennt, dass der neue Grundzustand, welcher eine Mischung aus den Leitungsbandzuständen und dem f -Zustand ist, eine geringere Energie hat als

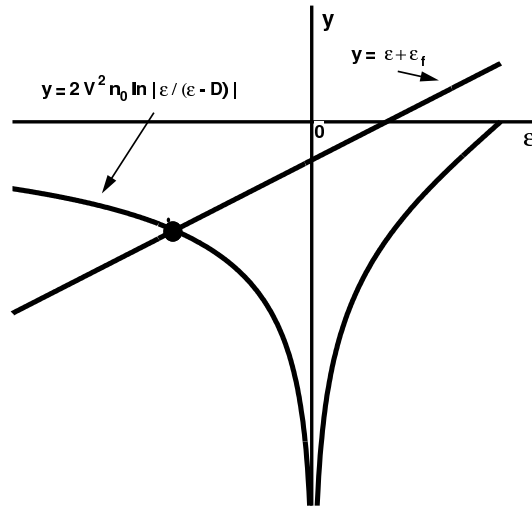


Abbildung 3.3: Graphische Lösung der Gleichung (3.12). Es gibt eine Lösung mit $\varepsilon < 0$.

die einfache Summe aus Leitungsbandzuständen und f -Elektron ohne Hybridisierung. Wird angenommen, dass die Energieabsenkung klein ist – also $\varepsilon \ll D$ und $\varepsilon \ll \varepsilon_f$, ergibt sich die Kondotemperatur T_K zu

$$k_B T_K \equiv |\varepsilon| = D \exp\left(-\frac{|\varepsilon_f|}{2V^2 n_0(E_F)}\right) = D \exp\left(-\frac{1}{J_{\text{eff}} n_0(E_F)}\right). \quad (3.13)$$

Mit Hilfe dieser Näherungen lässt sich analytisch zeigen, dass das System in einen neuen Grundzustand übergeht. Möchte man jetzt PES-Spektren ausrechnen, muss man Basiszustände verwenden, die ein Loch mehr haben. Bei endlichen Temperaturen sind auch thermisch angeregte Multipletts möglich. Um quantitative Aussagen zu treffen, muss außerdem noch die Struktur des f -Orbitals (Spin-Bahn-Aufspaltung, Kristallfeldaufspaltung) beachtet werden, sowie die Effekte einer endlich großen Coulombabstoßung U . In den folgenden zwei Abschnitten werden zwei Methoden vorgestellt, mit welchen Photoemissionsspektren auf Grundlage obiger Betrachtungen ausgerechnet werden können.

Gunnarsson-Schönhammer-Ansatz

Ein wichtiger Fortschritt zur Lösung des SIAM bei $T = 0$ K und endlichem U wurde 1983 von Gunnarsson und Schönhammer (\rightarrow GS) gemacht [48, 49, 50]. Sie zeigten, dass für die Berechnung von Spektralfunktionen $1/N_f$ als

ein kleiner Parameter behandelt werden kann, wobei N_f die Entartung des f -Orbitals ist (\rightarrow *large- N_f approach*). Zur Berechnung unterteilt man nun die Gewichtung der Basiszustände in Ordnungen von $(1/N_f)$ und berücksichtigt nur die kleinsten Ordnungen. Somit lassen sich für UPS, XPS, IPES (\rightarrow *inverse PES*) und XAS (\rightarrow *Röntgenabsorptionsspektroskopie*) geeignete Basiszustände finden und verschiedene Experimente an ein und demselben Material mit Hilfe eines theoretischen Parametersatzes vergleichen (siehe z.B. [50, 51]). Die Basiszustände für die PES und ihre Unterteilung in Ordnungen von $(1/N_f)$ sind anschaulich in Abb. 3.4 dargestellt.

In dieser Arbeit wird der GS-code zur Berechnung von XPS-Spektren benutzt. Der XPS-Prozess ist ein hochenergetischer Prozess, bei dem ein Elektron aus einem tief liegenden Rumpfniveau – z.B. ein Ce- $3d$ -Elektron – ausgelöst wird, welches nahe des Kerns lokalisiert ist. Da das $4f$ -Niveau ebenfalls in Kernnähe lokalisiert ist, spürt es dieses zusätzliche attraktive Potential mehr als die Leitungselektronen. Um dies zu berücksichtigen wird im Anderson-Operator (3.7) ein zusätzlicher Term eingeführt:

$$H_c = \varepsilon_c n_c - U_c (1 - n_c) \sum_{m,\sigma} n_{m\sigma}. \quad (3.14)$$

Hierbei ist ε_c die Energie des Rumpfniveaus und U_c das zusätzliche attraktive Rumpflochpotential (\rightarrow *core-hole potential*). Die energetische Reihenfolge der verschiedenen f -Konfigurationen wird deshalb im XPS-Endzustand

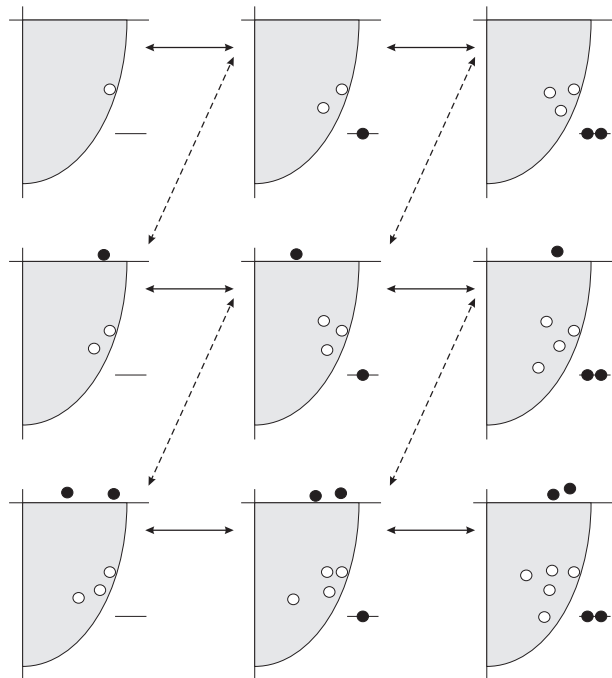


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Basiszustände zur Berechnung von PES-Spektren. Die Pfeile symbolisieren die Kopplung der Zustände untereinander. Durchgezogene Linien haben die Stärke V , gestrichelte die Stärke $V/\sqrt{N_f}$ (siehe auch Ref. [50]).

vertauscht. In Abwesenheit des Rumpflochs liegt die f^2 -Konfiguration aufgrund der Coulombabstoßung U um einige eV oberhalb der f^1 -Konfiguration, wohingegen es ungefähr 5 eV unterhalb liegt, falls ein Rumpfloch vorhanden ist [50, 52]. Die Lage der f^0 -Konfiguration bleibt hingegen unverändert. Aufgrund dieser energetisch stark verschiedenen Endzustände werden im XPS-Spektrum, genau wie beim NiO, mehrere Peaks pro Zustand erwartet. Die energetische Lage der einzelnen f^n -Peaks können mit

$$E_{\text{bind}}^{(n)} = E_{\text{bind}}^{(0)} - nU_c + \frac{1}{2}(n^2 - n)U \quad (3.15)$$

abgeschätzt werden. Die Parameter für die Berechnung eines XPS-Spektrums sind folgende:

ε_f	<i>Lage des 4f-Niveaus</i>
U_c	<i>core-hole Potenzial</i>
U	<i>Coulombabstoßung für doppelte f-Besetzung</i>
V	<i>Hybridisierung</i>
D	<i>Leitungsbandbreite</i>
Δ_{SO}	<i>Spin-Bahn-Aufspaltung des Rumpfniveaus</i>

Abb. 3.5 zeigt ein Ce3d-Spektrum, welches mit dem GS-code berechnet wurde. Man erkennt die spin-bahn-aufgespaltenen $3d_{3/2}$ und $3d_{5/2}$ Peaks, welche sich teilweise überlappen. Jeder Peak hat drei Komponenten, welche hauptsächlich den verschiedenen f^0 , f^1 und f^2 zugeschrieben werden können. Die relative Lage und Intensität der Peaks zueinander sind von den Parametern U , U_c und der effektiven Hybridisierung $\Delta = \pi V^2$ abhängig [50, 53]. Generell kann man sagen, dass die Intensität in den f^0 - und f^2 -Peaks steigt, wenn die Hybridisierung größer wird, da Elektronen dann leichter aus dem Leitungsband ins f -Orbital hüpfen können oder umgekehrt.

Mit Hilfe der relativen Peakintensitäten lässt sich noch eine weitere charakteristische Größe des f -Elektronensystems feststellen: die Besetzungszahl des f -Orbitals im Anfangszustand, n_f [50, 53, 54, 55]. Näherungsweise kann n_f mit Hilfe von

$$n_f \approx 1 - \frac{I(f^0)}{I(f^0) + I(f^1) + I(f^2)} \quad (3.16)$$

experimentell bestimmt werden, wobei $I(f^n)$ die Intensität des f^n -Peaks ist. Allerdings ist zu beachten, dass das Intensitätsverhältnis, wie schon

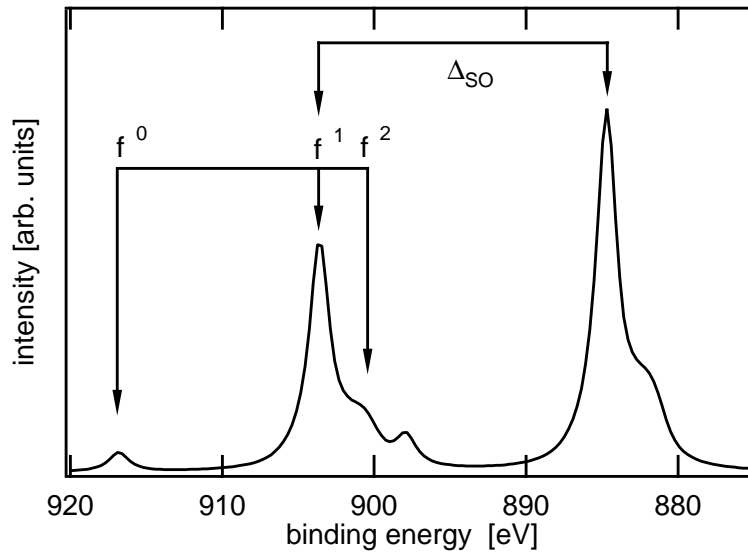


Abbildung 3.5: Beispiel eines mit dem GS-code berechneten XPS-Spektrums für $Ce3d$. Man erkennt die drei verschiedenen Endzustände f^0 , f^1 und f^2 , sowie die Spin-Bahn-Aufspaltung des $3d$ -Rumpfniveaus.

erwähnt, von Δ abhängt und daher nicht linear ist. Die Bestimmung von n_f aus den XPS-Spektren in Kapitel 4 wurde daher direkt aus den GS-Simulationen bestimmt. Zur Demonstration ist in Abb. 3.6 aus [50] das Verhältnis der relativen Intensität des f^0 -Peaks gegenüber der wirklichen Besetzung im Grundzustand gezeigt. Hier ist $\Delta = 0.1$ eV, was in etwa den Hybridisierungen der gemessenen Systeme entspricht. Wie man in Abb. 4 in [53] erkennen kann, spielt die Abweichung von Δ um $\sim 10\%$ im Vergleich zum in dieser Arbeit gemessenen Regime von n_f keine ausschlaggebende Rolle.

Zum Abschluss sei noch erwähnt, dass für die UPS-Messungen keine GS-Spektren ausgerechnet wurden. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, kann die wesentliche Größe eines Kondosystems – die Kondotemperatur T_K – in der PES nur durch die Temperaturabhängigkeit der Spektren bestimmt werden. Außerdem fehlen im GS-code für die hochauflösende PES die wesentlichen Merkmale der Spin-Bahn- und Kristallfeldaufspaltung des $4f$ -Niveaus.

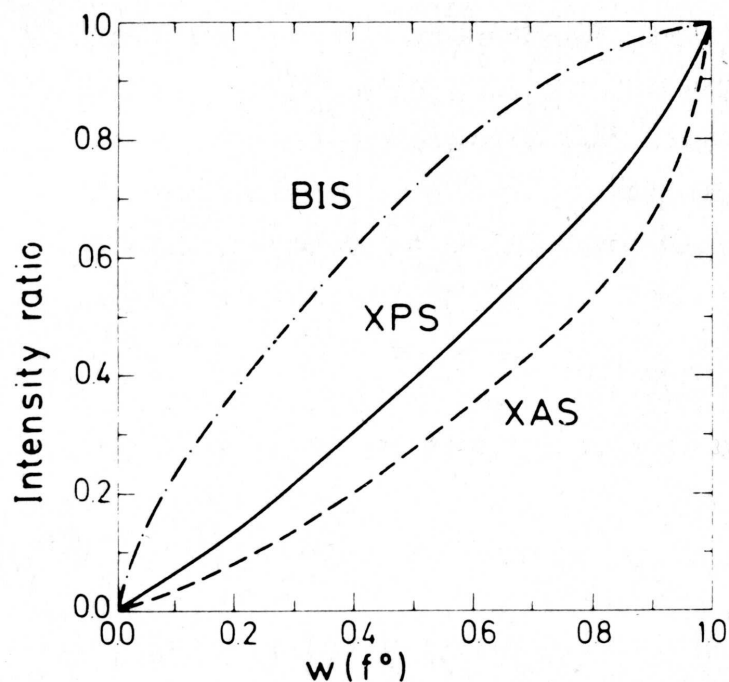


Abbildung 3.6: Das Intensitätsverhältnis $I(f^0)/[I(f^0) + I(f^1) + I(f^2)]$ für ein XPS-Spektrum, sowie Kurven für BIS- und XAS-Spektren als Funktion des f^0 -Gewichtes $w(f^0)$ im Anfangszustand [50].

Non-crossing approximation

Die Erweiterung des *large- N_f approach* für endliche Temperaturen wurde von einer Vielzahl von Autoren gemacht (siehe Reviewartikel [56]). Trotz der Verwendung unterschiedlicher Techniken führen alle Ansätze in der sogenannten *non-crossing approximation* (\rightarrow NCA) zum gleichen Satz von Integralgleichungen, welche mit numerischen Methoden gelöst werden müssen. Bei $T \ll T_K$ gestaltet sich die Berechnung der NCA-Gleichungen schwierig. Trotzdem kann gezeigt werden, dass die NCA-Spektren bei tiefen Temperaturen identisch zu den GS-Spektren sind [57].

Die in dieser Arbeit verwendete Version der NCA wurde von J. Kroha et al. entwickelt und erfolgreich bei der Analyse mehrerer Cersysteme angewandt [13, 27, 21, 58, 24, 59, 60]. Hierbei wurde besonders auf die korrekte Einbindung des spin-bahn- und kristallfeldaufgespaltenen f -Orbitals geachtet. Die aus dem Vergleich von PES- und NCA-Spektren bestimmten Kondotemperaturen und Kristallfeldaufspaltungen stimmen sehr gut mit den aus vo-

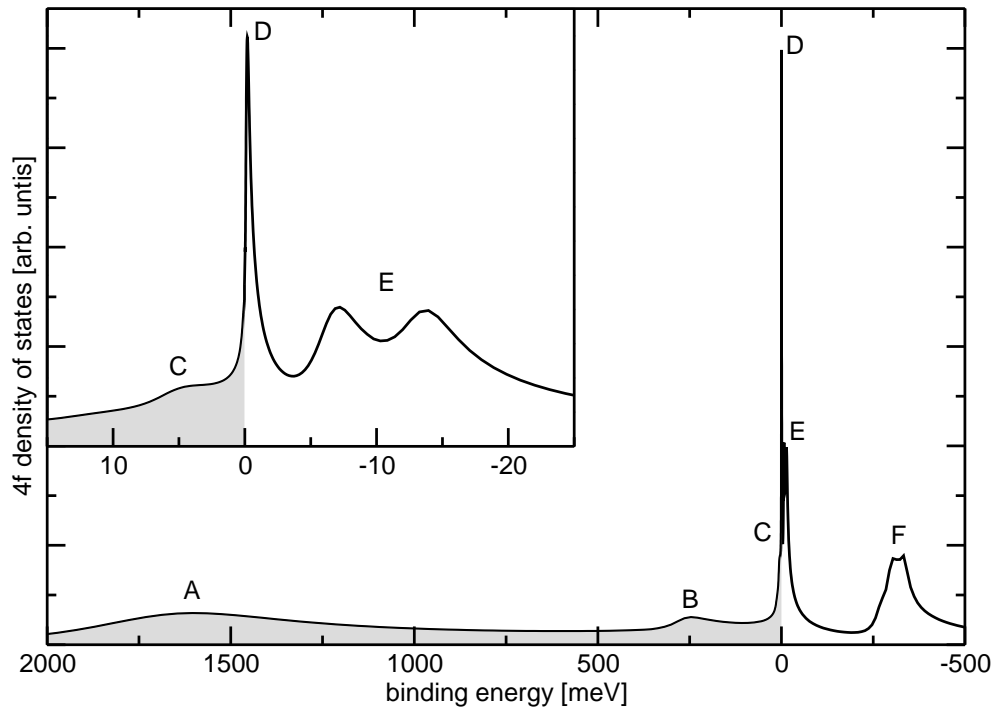


Abbildung 3.7: Theoretische Spektralfunktion aus einer NCA-Rechnung auf der Grundlage des SIAM inklusive Spin-Bahn- und Kristallfeldaufspaltung. Es wurden die Parameter für CeCu_6 verwendet. Die Großbuchstaben bezeichnen die spektralen Strukturen wie im Text beschrieben. A: Ionisationsstruktur $4f^1 \rightarrow 4f^0$; B und F: Spin-Bahn-Partner der Kondoresonanz D; C und E: Kristallfeldstrukturen. Der Endzustand mit 2 f -Elektronen ist nicht zu sehen, da $U \rightarrow \infty$ angenommen wurde.

lumensensitiven Neutronenstreu- und thermodynamischen Experimenten bestimmten überein. Da die Anwendbarkeit der NCA auf hochauflösende PES-Spektren in den oben genannten Arbeiten im Detail diskutiert wurde, soll hier nur eine zusammenfassende Übersicht gegeben werden, welche für das Verständnis der Spektralfunktion sowie die Bestimmung von T_K wesentlich sind.

Die Coulombabstoßung U wird als so groß angenommen, dass eine Doppelbesetzung des f -Orbitals in jedem Fall vermieden wird ($U \rightarrow \infty$). Für die quantenmechanischen Spin- und Ladungsfluktuationen werden bosonische und fermionische Operatoren eingeführt. Ein Spektrum ist in Abb. 3.7 exemplarisch dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die $4f$ -Orbitale in der Rechnung nicht entartet, sondern spin-bahn- (*spin orbit* \rightarrow SO) und kristallfeld- (*crystal field* \rightarrow CF) aufgespalten sind. Das heißt, die $4f$ -Einteil-

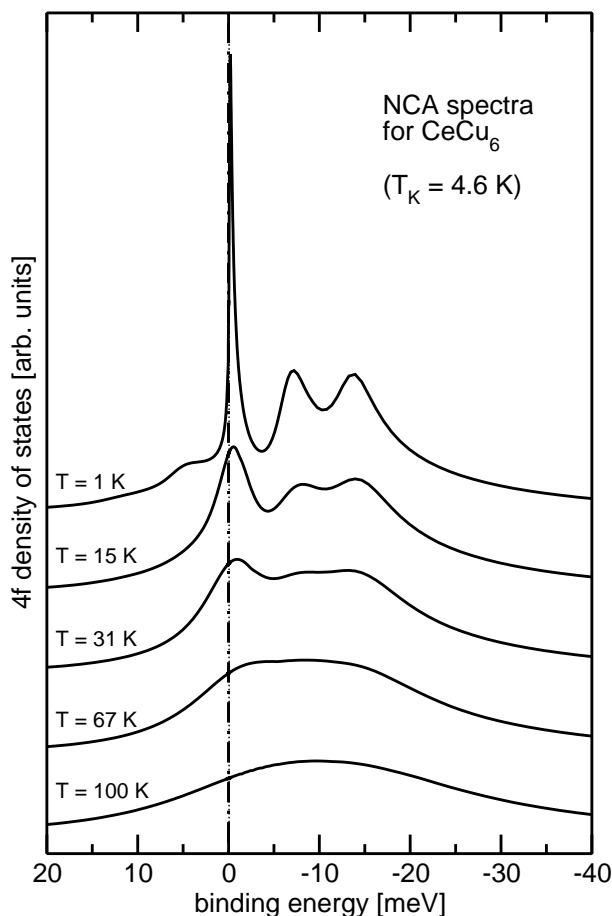


Abbildung 3.8: Temperaturentwicklung der Spektralfunktion. Es wurden wieder exemplarisch die Parameter für CeCu_6 gewählt.

chenniveaus müssten in (3.7) mit ε_{fm} , $m = 1, \dots, 7$ bezeichnet werden. Das Spektrum weist im Wesentlichen sechs unterscheidbare Strukturen (A-F) auf, welche folgendermaßen interpretiert werden können: Bei tiefen Temperaturen kann davon ausgegangen werden, dass nur das niedrigenergetischste des kristallfeld- und spin-bahn-aufgespaltenen f -Orbitals besetzt ist. Daher lässt sich der breite $f^1 \rightarrow f^0$ Ionisationspeak (A) auf das niederenergetischste Einteilchenniveau ε_{f1} zurückführen. Dessen halbe Halbwertsbreite ist bei niedrigen Temperaturen durch

$$\Gamma = \pi n(0)V^2 = \sum_{m,n} \Gamma_{m,n} \approx \sum_n \Gamma_{1,n} = \pi \sum_n \sum_{\mathbf{k}} V_{1,\mathbf{k}}^* V_{\mathbf{k},n} A_{\mathbf{k},\sigma}(\omega) \quad (3.17)$$

gegeben, wobei $A_{\mathbf{k},\sigma}(\omega)$ die Spektralfunktion der Leitungselektronen und

$n(0) = \sum_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k},\sigma}(\omega)$ die Zustandsdichte der Leitungselektronen pro Spin ist. Durch die resonante Spin-Flip-Streuung (Kondoeffekt) der Elektronen entsteht an der Fermikante eine neue Vielteilchenstruktur, die sogenannte Kondoresonanz (D). Diese hat bei $T \rightarrow 0$ eine Breite von $\sim k_B T_K$ und ist zu $\delta = \sin(\pi n_{f1}) k_B T_K$ oberhalb E_F verschoben. Die Spin-Bahn- (B, F) und Kristallfeldpeaks (C, E) tauchen sowohl oberhalb als auch unterhalb der Fermienergie auf. Sie entstehen durch virtuelle Anregungen vom Grundzustand in die unbesetzten, angeregten Spin-Bahn-Zustände (F) und Kristallfeldzustände (E) und umgekehrt (B, C). Eine genaue Untersuchung des Temperaturverhaltens dieser Strukturen zeigt, dass diese ebenfalls als Kondoresonanzen bezeichnet werden können, also auch durch Spin-Flip-Prozesse entstehen und zu der zentralen Kondoresonanz (D) um $\omega = \pm(\varepsilon_{fm} - \varepsilon_{f1})$ verschoben sind und eine eigene charakteristische Temperatur besitzen [61, 24]. Trotz dieser verschiedenen charakteristischen Temperaturen lässt sich eine Kondotemperatur T_K definieren. Analog zu (3.13) ist dies die Temperatur bei der sich ein neuer kollektiver Singulettgrundzustand ausbildet.

$$k_B T_K \approx \sqrt{2J E_F} \exp(-1/(2n(0)J)) \quad (3.18)$$

Dies entspricht der Breite der zentralen Kondoresonanz (D) bei $T \rightarrow 0$. Daher kann T_K direkt aus dem Tieftemperaturspektrum ($T \approx 0.1 T_K$) bestimmt werden. Zur genauen, praktischen Bestimmung von T_K mittels PES muss aber die Temperaturabhängigkeit des Spektrums mit einfließen. Abb. 3.8 zeigt exemplarisch die Temperaturentwicklung einer für CeCu_6 simulierten Spektralfunktion. Wie man schon in Abb. 3.7 erkennen konnte, erscheint die Kondoresonanz bei tiefen Temperaturen als schmaler Peak direkt oberhalb der Fermienergie und ist deutlich von den Kristallfeldresonanzen zu unterscheiden. Wird die Temperatur erhöht, so wird der Peak breiter, verschiebt, und die maximale Intensität wird geringer. Somit wird die Trennung der unterschiedlichen Strukturen mit zunehmender Temperatur immer schwieriger, bis diese bei $T \gg T_K$ vollständig verschwimmen. Bei hohen Temperaturen ist das spektrale Hauptgewicht nicht mehr in der zentralen Resonanz (D) sondern in den Kristallfeldresonanzen oberhalb von E_F . Das Aussehen der Spektralfunktion ist also stark vom Verhältnis von T/T_K abhängig. Lassen sich also PES-Spektren bei verschiedenen Messtemperaturen mit ein und demselben NCA-Parametersatz beschreiben, bekommt man aus dem NCA-Tieftemperaturspektrum also eine gute Abschätzung von T_K .

Mit Hilfe der NCA lässt sich auch die Temperaturabhängigkeit der f -Besetzungszahl berechnen [62]. Sie ergibt mit Hilfe der f -Zustandsdichte $\rho_f(\varepsilon)$

und der Fermiverteilung

$$n_f(T) = N \int_{-\infty}^{\infty} f(\varepsilon) \rho_f(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (3.19)$$

Abb. 3.9 zeigt das Ergebnis für CeCu_6 . In diesem Fall ist die Besetzungszahl nur äußerst schwach von T abhängig. Schon bei $T \ll T_K$ liegt n_f fast bei eins. Das Grundzustandssingulett besteht hauptsächlich aus Zuständen mit f^1 -Charakter mit einem nur kleinen Anteil von f^0 . Mit steigender Temperatur wird n_f noch etwas größer, da jetzt angeregte Zustände mit überwiegendem f^1 -Charakter besetzt werden. Die Anregungen haben wiederum T_K als charakteristische Temperatur. Da die Besetzungszahländerungen für die NCA-Parametersätze von $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ so klein sind, kann angenommen werden, dass die in dieser Arbeit aus XPS-Messungen bei $T > T_K$ bestimmten f -Besetzungszahlen in guter Näherung mit denen des Grundzustandes übereinstimmen.

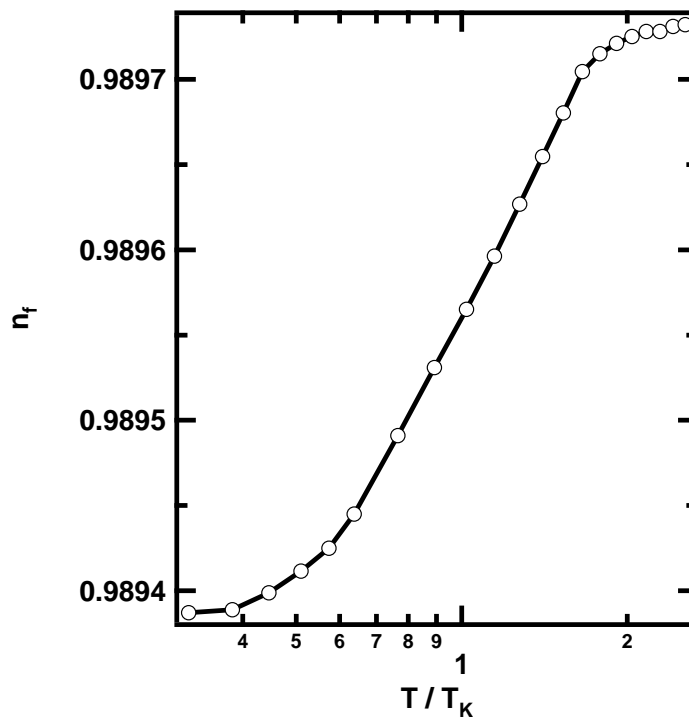


Abbildung 3.9: Temperaturabhängigkeit der Besetzungszahl n_f wie sie mit Hilfe der NCA und dem Parametersatz für CeCu_6 berechnet wurde.

3.2.2 Einflüsse des periodischen Gitters

Kondogitter, Heavy-Fermion-Systeme

Im vorhergehenden Abschnitt wurde die Physik vereinzelter magnetischer Störstellen beschrieben. Obwohl dies ein sehr vereinfachtes Modell für geordnete Kristalle wie z.B. CeCu_6 ist, kann deren Physik erstaunlich gut damit beschrieben werden. Dies gilt jedoch nur für ausreichend hohe Temperaturen. Bei $T^* \ll T_K$ ändern sich die physikalischen Eigenschaften solcher geordneter *Kondogitter* wesentlich. Bei dieser Temperatur überlagern die Abschirmwolken der einzelnen Kondostörstellen und werden zu kohärenten, sehr schweren Quasiteilchen. Deren effektive Masse m^* kann mehrere hundert Elektronenmassen haben (\rightarrow *heavy fermions*), was sich z.B. in den Werten der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen niederschlägt [3, 63]. Der elektrische Widerstand verhält sich im Kontrast zum Kondo-Problem – wo unterhalb von T_K eine logarithmische Divergenz von ρ mit Stagnation bei einem hohen Wert zu beobachten ist – wie in einer Fermiflüssigkeit, also $\rho \propto T^2$. Dies bedeutet mit anderen Worten, dass aus dem System mit Eigenschaften lokalisierter Störstellen ein System mit Eigenschaften von itineranten Quasiteilchen geworden ist.

Bei der theoretischen Beschreibung solcher Teilchen muss man jedoch beachten, dass der Überlapp benachbarter f -Elektronen so gering ist, dass Ladungsfluktuationen und Spin-Spin-Wechselwirkungen sehr unwahrscheinlich sind. Die f -Elektronen können nur indirekt über die Leitungselektronen miteinander koppeln. Um ein Kondogitter zu beschreiben, muss der Hamiltonoperator des SIAM (3.7) erweitert werden. Man erhält so den Operator des Periodischen-Anderson-Modells (\rightarrow *PAM*) [64]. Dieser beinhaltet ein Band von Leitungselektronen, welche mit den auf den Gitterplätzen i lokalisierten f -Elektronen hybridisiert:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \epsilon_{fm} \sum_{i\sigma} f_{i\sigma}^\dagger f_{i,\sigma} + V \sum_{i\sigma} [c_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + f_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}] \\
 & + U \sum_i (n_{f\downarrow} - \frac{1}{2})(n_{f\uparrow} - \frac{1}{2})
 \end{aligned} \tag{3.20}$$

Der Operator beinhaltet sowohl lokale als auch Gittereigenschaften, deren Wechselspiel eine Lösung extrem schwierig machen. In einer ersten Näherung kann man das Problem mit *Mean-Field*-Modellen lösen [2, 1, 65]. Diese Ansätze sind allerdings statisch und können somit die Vielteilchenphysik des Problems nicht richtig beschreiben. Dies wird besonders deutlich, wenn das System bei endlichen Temperaturen oder im Magnetfeld beschrieben werden soll [65].

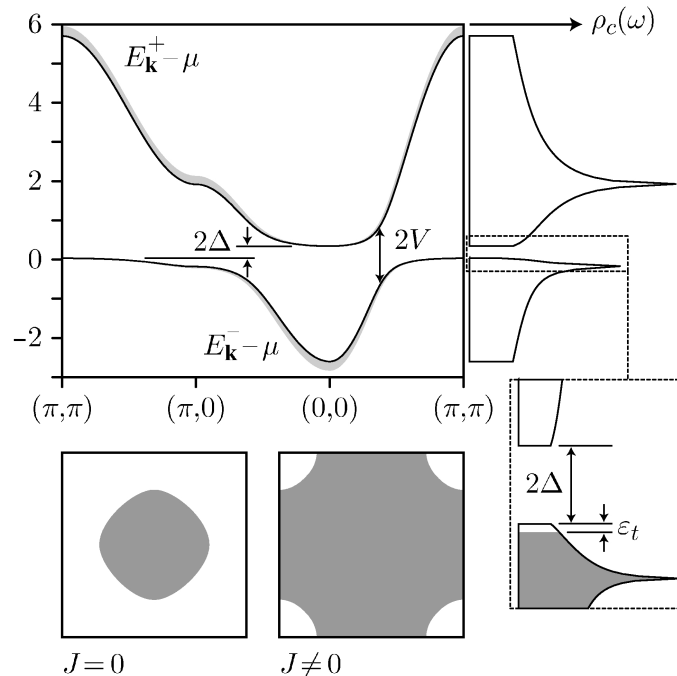


Abbildung 3.10: Renormierte Bandstruktur der Mean-Field-Lösung für das Kondo-Lattice-Modell (aus [65]). Für die Leitungsbänder wurde ein Tight-Binding-Modell mit Dispersionsrelation $\varepsilon(\mathbf{k}) = -2t(\cos(k_x) + \cos(k_y))$ angenommen. Links oben erkennt man die beiden hybridisierten Bänder welche durch die indirekte Bandlücke 2Δ bzw. die optische Bandlücke $2V$ voneinander getrennt sind. Rechts ist die Zustandsdichte der Leitungselektronen geplottet, unten die Fermifläche für den wechselwirkenden bzw. wechselwirkungsfreien Zustand.

Bei tiefen Temperaturen $T \ll T^*$ liefert die Mean-Field-Theorie einige korrekte Aussagen über die renormierte Bandstruktur im Heavy-Fermion-Zustand. Abb. 3.10 (aus Ref. [65]) zeigt die hybridisierte Mean-Field-Bandstruktur [65] für das *Kondo-Lattice-Modell* (\rightarrow *KLM*), welches eine Näherung des PAM für ein großes U und halb gefülltes f -Orbital ist [64]. Man sieht, dass sich durch die Hybridisierung zwei Bänder geformt haben (\rightarrow *oberes und unteres hybridisiertes Band*). Diese sind durch eine indirekte Bandlücke 2Δ bzw. optische Bandlücke $2V$ voneinander getrennt. Die Bänder weisen in der Nähe der Fermienergie eine große effektive Masse auf und werden deshalb als *Heavy-Fermion-Bänder* bezeichnet. An der gerin-

gen Zustandsdichte der Leitungselektronen an den Rändern der Hybridisierungslücke erkennt man (siehe rechte Seite der Abb. 3.10), dass die Bänder in der Nähe von E_F hauptsächlich f -Charakter haben, während die Leitungselektronen bei höheren Energien zu finden sind. Im Zusammenhang mit den schon diskutierten Photoionisationsquerschnitten ist dies eine wertvolle Information um PES-Spektren zu interpretieren. Die beiden Abbildungen im unteren Teil des Bildes zeigen die Fermiflächen für den wechselwirkenden und wechselwirkungsfreien Zustand. Die Vergrößerung der Fläche ist auf die zusätzliche Einbindung des f -Elektrons in die Fermifläche zurückzuführen.

Ein erweiterter, erfolgreicher Ansatz, ist die *Dynamical-Mean-Field-Theory* (\rightarrow DMFT) [64, 65]. Diese bildet das Gittermodell (3.20) auf ein lokales quantenmechanisches Problem ab, welches sich in einem effektiven Bad befindet. Anders als im klassischen Fall der *Mean-Field*-Theorie werden hier jedoch nicht alle Fluktuationen eingefroren. Nur die langreichweitigen Gitterfluktuationen werden gemittelt, während die lokalen Fluktuationen voll berücksichtigt werden. Daher bleibt das Problem – im Gegensatz zum klassischen Fall – ein Vielteilchenproblem.

Die DMFT betrachtet einen f -Gitterplatz mit Hilfe einer effektiven lokalen Dynamik

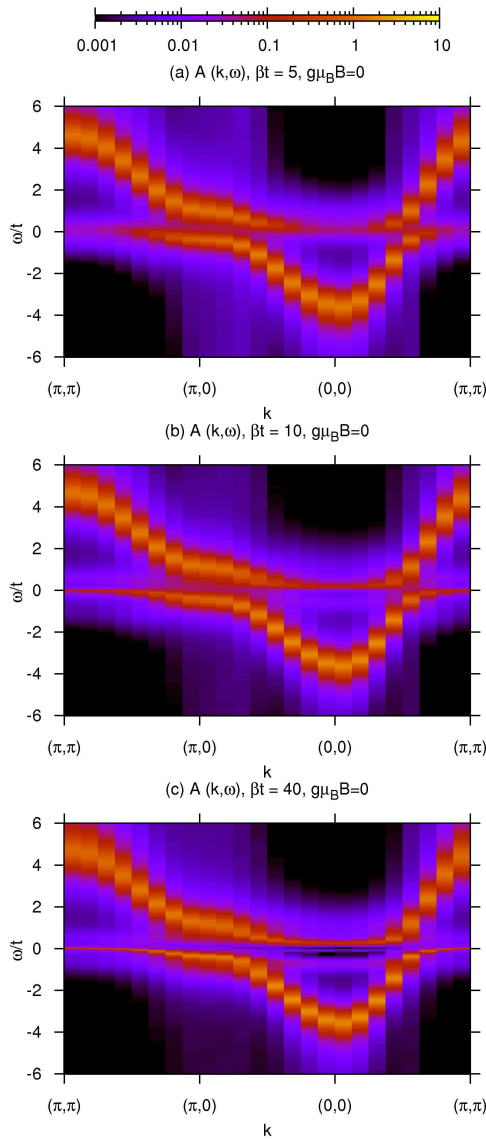
$$S_{\text{eff}} = - \int_0^\tau dt \int_0^\tau dt' \sum_\sigma f_\sigma^\dagger(t) \mathcal{G}_0^{-1}(t-t') f_\sigma(t') + U \int_0^\tau dt [n_{f\uparrow}(t) - \frac{1}{2}] [n_{f\downarrow}(t) - \frac{1}{2}]. \quad (3.21)$$

mit deren Hilfe sich $G(i\omega_n)$ berechnen lässt (siehe z.B. [64]). In der Gleichung stellt $\mathcal{G}_0^{-1}(t-t')$ analog zur Mean-Field-Theorie eine Art effektives Weiss-Feld dar. Die physikalische Bedeutung des Operators ist die effektive Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür, dass zum Zeitpunkt t ein Elektron auf dem lokalen Gitterplatz erzeugt wird, welches aus einem externen Bad kommt, und dann zum Zeitpunkt t' wieder vernichtet wird, also zurück ins externe Bad geht. Der Hauptunterschied zum klassischen Fall ist, dass der Weiss-Operator zeitabhängig ist und damit die lokalen Fluktuationen voll berücksichtigt.

Die Selbstenergie kann dann mit

$$\Sigma(i\omega_n) = \mathcal{G}_0^{-1}(i\omega_n) - G^{-1}(i\omega_n) \quad (3.22)$$

berechnet werden und ist daher k -unabhängig und räumlich lokalisiert. Mit Hilfe der Bedingung, dass die lokale Green'sche Funktion des effektiven

**Abbildung 3.11:**

Temperaturabhängigkeit der Spektralfunktion im KLM [65], $T_K/t = 0.09$, $\beta = 1/T$. Die Temperaturen der einzelnen Abbildungen entsprechen von oben nach unten $2T_K$, T_K und $0.25T_K$. Mit fallenden Temperaturen erkennt man bei $\omega/t = 0$ die Entstehung von zwei voneinander vollständig getrennten, kohärenten Heavy-Fermion-Bändern aus der Single-Particle-Kondoresonanz.

Problems zur gleichen Lösung führt wie die des Gitters,

$$G(i\omega_n) \equiv \frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{G_0^{-1}(k, i\omega_n) - \Sigma(i\omega_n)} = \frac{1}{\mathcal{G}_0^{-1}(i\omega_n) - \Sigma(i\omega_n)} \quad (3.23)$$

erhält man zwei selbstkonsistente Gleichungen, welche zur numerischen Lösung des Problems genutzt werden können. Hat man damit die Selbstenergie bestimmt, kann man die Spektralfunktion temperaturabhängig berechnen. Abb. 3.11 zeigt die Entwicklung der Spektralfunktionen des KLM bei drei verschiedenen Temperaturen (vgl. [65]). Bei Temperaturen ober-

halb von T_K (oben) taucht eine verschwommene, nicht dispergierende Resonanz bei $\omega = 0$ auf, welche man als Kondoresonanz eines lokalisierten Teilchens ansehen kann. Bei $T \simeq T_K$ (mittleres Bild) wird diese Struktur schärfer und intensiver und fängt an sich in zwei separate Strukturen aufzuteilen. Diese sind allerdings noch sehr verschwommen und überlappen sich. Erst bei $T \ll T_K$ (unten) sind diese Strukturen wirklich voneinander getrennt, und können als Heavy-Fermion-Bänder bezeichnet werden. Vergleicht man das untere Bild nun mit der hybridisierten Bandstruktur des Mean-Field-Ansatzes, wird die Übereinstimmung sofort offenbar. Das Beispiel demonstriert, dass die DMFT in der Lage ist, den Übergang vom lokalen Kondoprobem zum Kondogitter zu simulieren und zeigt, was prinzipiell bei einer temperaturabhängigen ARPES-Messung an einem Kondogitter zu erwarten ist.

Die DMFT wird im Limit unendlicher Dimensionen, oder besser gesagt im Limit unendlich großer Gitterkoordinationszahl exakt. Für dreidimensionale Gitter ist diese bereits mit $z = 6$ für einfach kubische Systeme oder $z = 12$ für das fcc-Gitter als groß anzusehen und liefert daher gute Näherungen [64]. Die enorme Leistungssteigerung der Rechner hat auch direkte numerische Methoden wie z.B. *Quantum Monte Carlo* möglich gemacht [66]. Diese haben jedoch alle gewisse Nachteile, wie beispielsweise die geringe Größe und der begrenzte Temperaturbereich der untersuchbaren Systeme und bringen daher nicht in allen Fällen Informationen über stark korrelierte Systeme.

Kondoisolatoren

Die Klasse von Materialien, welche allgemein als *Kondoisolatoren* [67] oder *Heavy-Fermion-Halbleiter* [68] bezeichnet wird, zeichnet sich durch Eigenschaften aus, welche bei hohen Temperaturen denen von Metallen mit lokalisierten Störstellen entsprechen. Bei tiefen Temperaturen verhalten sich die Materialien hingegen wie stark korrelierte Halbleiter mit im Vergleich zu LDA-Rechnungen stark renormierten Bandlücken. Die meisten der bekannten Verbindungen, welche in diese Klasse von Materialien fallen, haben eine kubische Gitterstruktur und sind Cer-, Uran- oder Ytterbiumverbindungen. Theoretisch kann man dieses Verhalten mit einem Spezialfall des PAM beschreiben, bei dem $n_f \simeq 1$ und das Leitungsband genau halb gefüllt ist. Die Fermienergie E_F liegt in diesem Fall genau in der Bandlücke zwischen oberem und unterem hybridisiertem Band und das System wird im Grundzustand ein Halbleiter.

Diese Überlegungen entsprechen denen aus der elementaren Bandtheorie, nämlich, dass ein Halbleiter entsteht, wenn es eine gerade Anzahl von Valenzelektronen pro Elementarzelle gibt, wobei das f -Elektron mitgezählt werden muss. Experimentell kann man die prinzipielle Richtigkeit dieser einfachen Überlegungen nachweisen, indem man beispielsweise das $4f$ -Elektron des Cers durch ein weniger lokalisiertes Elektron ersetzt. Dazu bieten sich die tetravalenten Elemente Titan oder Thorium an [67, 69]. So ist beispielsweise $\text{Th}_3\text{Sb}_4\text{Ni}_3$ mit einer Bandlücke von 70 meV [69] eine isoelektronische und isostrukturelle Verbindung zum Kondoisolator $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$. Wie auch die Heavy-Fermion-Metalle lassen sich die Kondoisolatoren erfolgreich im Rahmen der DMFT [70] oder mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen beschreiben [71, 72].

RKKY vs. Kondo → Quantenphasenübergang

Das magnetische Verhalten der Seltenen Erden wird von den nur teilweise besetzten $4f$ -Elektronenschalen bestimmt. Sie sind, wie schon erwähnt, durch die äußeren $6s$ -, $5s$ - und $5p$ -Elektronen gut abgeschirmt, so dass ein direkter Austausch nicht der entscheidende Mechanismus sein kann. Eine indirekte Kopplung benachbarter Atome bzw. deren Spins kann nur über die Leitungselektronen stattfinden. Die Spins der $4f$ -Elektronen polarisieren die s -Leitungselektronen, welche die Leitungselektronenspins ausrichten. Die polarisierten Elektronen wandern durch den Kristall, kommen also auch zu benachbarten Atomen. Dort treten sie wieder mit den $4f$ -Elektronen in Wechselwirkung und verursachen damit eine indirekte Kopplung zwischen den $4f$ -Elektronen benachbarter Atome. Man spricht in diesem Falle vom indirekten $s - f$ -Austausch, welcher zuerst von M. A. Ruderman, Ch. Kittel, T. Kasuya und K. Yosida (→ RKKY) behandelt wurde. Man erhält auf diesem Weg eine effektive Austauschwechselwirkung in Abhängigkeit der Abstandes r_{ij} :

$$I_{\text{RKKY}} \propto 2k_F r_{ij} \cos(2k_F r_{ij}) - \sin(2k_F r_{ij}) / (2k_F r_{ij}), \quad (3.24)$$

wobei k_F der Fermivektor der s -Elektronen ist. I_{RKKY} oszilliert also stark als Funktion des Abstandes der Atome, man kann sowohl ferro- als auch antiferromagnetische Kopplung erhalten.

Abb. 3.12 stellt exemplarisch das Wechselspiel zwischen RKKY- und Kondowechselwirkung dar. Während der Kondoeffekt ein lokaler Effekt ist, bei dem die lokalen Momente durch die Leitungselektronen abgeschirmt werden, ordnet die RKKY-Wechselwirkung die lokalen Momente der $4f$ -Elektronen. So existieren in einem Kondogitter zwei Energieskalen: die

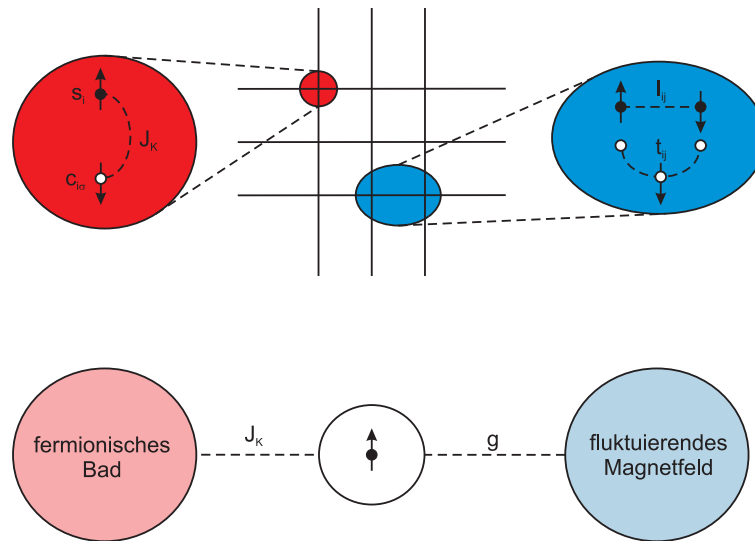


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung des Kondogittermodells mit zusätzlicher RKKY-Wechselwirkung. Oben: Auf jedem Gitterplatz sitzt ein lokaler Spin i , welcher mit den Leitungselektronen einen Kondoeffekt macht (J_K). Die Leitungselektronen können sich frei im Gitter bewegen und mit der Hüpffrequenz t_{ij} zwischen Atomen springen. Die Fouriertransformierte von t_{ij} ist die Dispersion ϵ_k . Mit Hilfe dieser itineranten Leitungselektronen können die lokalen Spins miteinander wechselwirken (RKKY, I_{ij}). Unten: effektives Modell des Problems, wie man es in der DMFT verwendet. Hierin koppeln die lokalen Spins mit J_K bzw. g an zwei dissipative Bäder, ein fermionisches und ein bosonisches. Das bosonische Bad beschreibt das fluktuierende magnetische Feld.

Kondotemperatur T_K und die magnetische Ordnungstemperatur T_N (bei Antiferromagneten). Welchen Grundzustand das System einnimmt, hängt dann vom Verhältnis der Kopplungsstärken $\delta = J/I_{\text{RKKY}}$ ab.

Der Kontrollparameter δ kann durch einen äußeren, temperaturunabhängigen Parameter wie z.B. Magnetfeld, Druck oder chemische Zusammensetzung eingestellt werden. Durch die Variation eines solchen Parameters kann die Stärke der Quantenfluktuationen am absoluten Nullpunkt verändert werden. Sind diese Quantenfluktuationen stark genug, macht das System einen *Quantenphasenübergang* und geht in einen neuen Grundzustand über, welcher bis heute ein weitgehend ungelöstes Rätsel und ein Fokuspunkt theoretischer und experimenteller Physik ist [73, 74, 75].

Schon vor 30 Jahren entwickelte J. Hertz eine Theorie über die Auswirkung der Quantenmechanik auf Phasenübergänge, welche heute allgemein als *Hertz-Millis-Szenario* [76, 77] oder klassischer Quantenphasenübergang

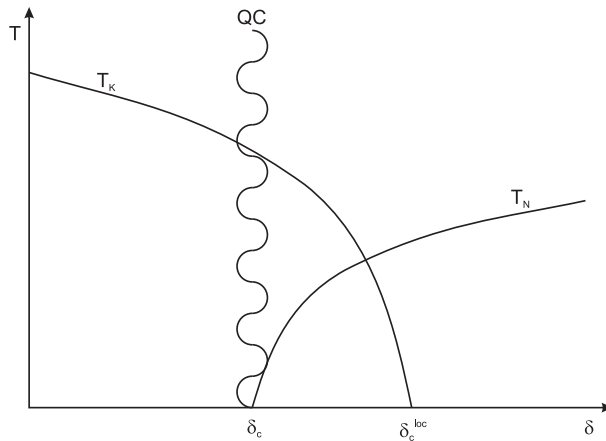


Abbildung 3.13: Diagramm eines Hertz-Millis-Quantenphasenübergangs im Kondogitter. Der Kontrollparameter δ stellt das Verhältnis zwischen RKKY- und Kondo-Wechselwirkung dar. Solange δ klein ist werden die lokalen Momente vollständig abgeschirmt und das System ist paramagnetisch. Eine Erhöhung von δ verstärkt die magnetische Kopplung zwischen den Momenten und das System wird durch eine Spin-Dichte-Welle der Quasiteilchen am quantenkritischen Punkt antiferromagnetisch (δ_c).

bezeichnet wird. Analog zu einem klassischen Phasenübergang zweiter Ordnung sind die kritischen Fluktuationen nur durch die räumlichen Fluktuationen des Ordnungsparameters charakterisiert. Der einzige Unterschied zum klassischen Analogon besteht darin, dass die Fluktuationen auch in imaginärer Zeit stattfinden. Das bedeutet, dass die räumlichen Fluktuationen (RKKY) und lokalen Fluktuationen (Kondo) unabhängig voneinander kritisch werden ($\delta_c < \delta_c^{\text{loc}}$), wie schematisch in Abb. 3.13 gezeigt. Am Nullpunkt sind auf der paramagnetischen Seite des quantenkritischen Punktes (\rightarrow *quantum critical point, QCP*) die lokalen Momente komplett abgeschirmt und erzeugen mit den Leitungselektronen die Kondoresonanz. Die RKKY-Wechselwirkung tritt dann zwischen diesen Quasiteilchen auf, was zu einer Spin-Dichte-Wellen-Instabilität führt, welche letztendlich den Phasenübergang auslöst [78]. Am QCP entsteht eine neue universelle Klasse für das elektronische Verhalten (\rightarrow *non-fermi liquid behaviour, NFL*), welches sich auf endliche Temperaturen ausweitet [77] und in thermodynamischen und magnetischen Experimenten messbar ist.

Messungen des Sommerfeldkoeffizienten der spezifischen Wärme an $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ haben das Bild dieses klassischen Quantenphasenübergangs ins Wanken gebracht [79]. Bei diesem Material wird der Quantenphasenübergang durch die Ersetzung von einigen Kupferatomen durch Gold hervorgerufen ($x_c \sim 0.1$). Hilbert von Löhneysen et al. fanden heraus, dass der Sommerfeldkoeffizient am kritischen Punkt divergiert, was eine unendliche Masse der Quasiteilchen bedeutet. Seit diesen Messungen wurden noch ei-

ne Menge anderer Diskrepanzen in quantenkritischen Materialien entdeckt [4, 80]. Zum Beispiel ist der spezifische Widerstand linear von der Temperatur [81] und die Neutronenstreurrate nur vom Verhältnis der Energie zur Temperatur abhängig [82]. Es scheint, als ob die Temperatur die alleinige Energieskala im quantenkritischen Regime darstellt. Dieses universelle Regime für das elektronische Verhalten weitet sich v-förmig von diesem Punkt auf endliche Temperaturen (teilweise über mehrere Größenordnungen) aus [74, 75]. All diese neuartigen Entdeckungen lassen sich nicht oder nur unter spekulativen Annahmen im Rahmen des Hertz-Millis-Szenarios erklären.

Die daraufhin unternommenen theoretischen Studien zeigten, dass in diesem Fall die Fluktuationen des langreichweitigen Ordnungsparameters unzureichend sind und noch eine weitere kritische Mode – die lokale Kondofluktuation – dazugenommen werden muss [83, 84]. Im Rahmen dieses *lokal kritischen Szenarios* (siehe Abb. 3.14) wird der Kondoeffekt durch die Kopplung der lokalen Momente an die Spins der Nachbaratome gestört. Diese magnetischen Fluktuationen – welche selbst bei δ_c kritisch werden – zerstören die Kohärenz zwischen den Kondo-Quasiteilchen und letztendlich den Kondoeffekt selbst. In diesem Fall ist $\delta_c = \delta_c^{\text{loc}}$. Das System erreicht die magnetische Ordnung an genau dem Punkt, an dem auch die lokalen Fluktuationen kritisch werden, d.h. die Kondotemperatur verschwindet am QCP und zwei kritische Freiheitsgrade existieren gleichzeitig.

Zur Zeit wird viel darüber spekuliert, welche weiterreichenden physikalische Auswirkungen quantenkritisches Verhalten hat [74, 75]. So befinden sich viele Heavy-Fermion-Supraleiter in der Nähe eines QCP. Für CeCu_2Si_2 und CeCu_2Ge_2 kann beispielsweise gezeigt werden, dass kritische Valenzfluktuationen die Cooperpaarbildung hervorrufen, also das quantenkriti-

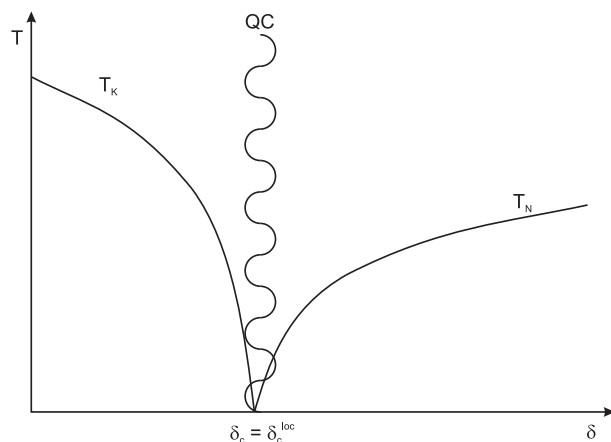


Abbildung 3.14: Diagramm eines lokal kritischen Quantenphasenübergangs. Am QCP existieren sowohl kritische lokale als auch kritische langreichweitige Freiheitsgrade.

sche Verhalten selbst mitverantwortlich für die Supraleitung ist [85, 86]. Neben den supraleitenden Phasen bilden sich eine Reihe anderer bisher nicht identifizierter Phasen aus, wie beispielsweise die *Hidden-Order-Phase* in URu_2Si_2 [87]. All diese unverständenen Eigenschaften machen das quantenkritische Verhalten heute zu einem der Brennpunkte der Festkörperphysik, der die Forschung sicherlich noch einige Jahre in Anspruch nehmen wird.

Kapitel 4

QUANTENPHASENÜBERGANG IN $\text{CECu}_{6-x}\text{AU}_x$

4.1 Einleitung

Wie schon im vorhergehenden Kapitel erwähnt wurde, stellt $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ den Prototyp eines Heavy-Fermion-Systems dar, welches man ausgehend von einem paramagnetischen System CeCu_6 zu einem langreichweitig geordneten inkommensurablen Antiferromagneten machen kann, wenn man einige Kupferatome durch Gold ersetzt. Die kritische Konzentration liegt bei $x_c = 0.1$ [81]. Der Quantenphasenübergang wird durch die Änderung des Ordnungsparameters $\delta = I_{ij}/J$ hervorgerufen. Dies geschieht experimentell durch das Ersetzen von Kupferatomen durch Goldatome und der daraus resultierenden, mit x linearen Vergrößerung der Gitterkonstanten [88, 89]. Andererseits lässt sich der Übergang durch die Anwendung von hydrostatischem Druck unterdrücken [88, 90]. $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ ist ein anisotropes System mit einer orthorhombischen Pnma-Struktur, weshalb eine anisotrope Änderung der Gitterkonstanten bei Golddotierung beachtet werden muss: es gibt eine kleine monokline Verzerrung ($< 1.5^\circ$) für $x < 0.14$ [91]. Zwar vermutet die Gruppe um Robinson, dass beide Phasenübergänge bei $x = 0.13$ stattfinden, man also einen multiplen kritischen Punkt sieht [92], aber detaillierte Messungen der Gruppe um von Löhneysen zeigen, dass es keinen Zusammenhang zwischen strukturellem Phasenübergang und Quantenphasenübergang gibt [93].

Man hat es in diesem System also mit einer idealen magnetischen Instabilität zu tun, welche sich bis zu den niedrigsten experimentell erreichbaren Temperaturen verfolgen lässt. In der Nähe des QCP tritt non-Fermi-

liquid-Verhalten (\rightarrow NFL) auf, welches sich stark von den thermodynamischen und Transporteigenschaften einer Fermiflüssigkeit unterscheidet. So hat der Sommerfeldkoeffizient der spezifischen Wärme $\gamma = C/T$ eine ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit, $\gamma \propto -\ln(T/T_0)$, und der temperaturabhängige Anteil der elektrischen Leitfähigkeit $\Delta\rho = \rho - \rho_0$ verhält sich wie $\Delta\rho \propto T^m$, mit $m \approx 1$ [81]. Von Rosch et. al. wurde vorgeschlagen, diese Eigenschaften im Rahmen der Hertz-Millis-Theorie [76, 77] unter der Annahme von 2D-Fluktuationen, welche zu itineranten 3D-Quasiteilchen gekoppelt sind, zu erklären [94]. Diese wurden dann auch mit Hilfe inelastischer Neutronenstreuung gefunden [95].

Andererseits zeigte sich dann bei einer detaillierten Untersuchung der Energie- und Temperaturabhängigkeit der kritischen Fluktuationen allerdings, dass diese mit $(E/T)^\alpha$ mit einem kritischen Exponenten $\alpha = 0.75$ skalieren und in der gesamten Brillouinzone zu finden sind [82, 96]. Dieses Verhalten lässt sich nicht mehr im Rahmen der traditionellen Theorie beschreiben und es wurde ein neues Modell mit koexistierenden lokalen und räumlich ausgedehnten kritischen Fluktuationen vorgeschlagen [83, 84], das schon oben erwähnte lokal kritische Modell.

Eine Hauptaussage dieses Modells ist, dass die lokale Energieskala – die Kondotemperatur T_K – am QCP verschwindet. Daher wurden in den letzten Jahren Messungen der spezifischen Wärme [97, 89, 98], des elektrischen Widerstandes [99] und Neutronenstreuexperimente [100] durchgeführt um die Entwicklung der Kondotemperatur in Abhängigkeit von x zu untersuchen. All diese Methoden haben jedoch das Problem, dass sie die lokalen Eigenschaften nicht alleine – also ohne Einwirkungen der magnetischen Ordnung, der Gitterkohärenz, quantenkritischen Fluktuationen oder Änderung der Gitterstruktur – messen können. Die Photoemission hingegen hat mit der Spektralfunktion, wie schon erwähnt, einen direkten Zugang zu den lokalen Eigenschaften. Insbesondere wenn man das Temperaturverhalten der Kondoresonanz weit oberhalb der anderen charakteristischen Temperaturen ($T_N < 2$ K, $T_{\text{coh}} \ll T_K \simeq 5$ K, $T_{\text{QC}} < 7$ K) misst. Aus diesem Grunde wurden temperaturabhängige, hochaufgelöste PES-Messungen an Kristallen mit verschiedenen Goldkonzentrationen durchgeführt.

4.2 Probenherstellung und Oberflächenpräparation

Bei den hier untersuchten CeCu_{6-x}Au_x-Proben handelt es sich um Einkristalle. Die Herstellung erfolgte unter Verwendung der Czochralski-Methode im Lichtbogenofen in einem Wolframtiegel unter reiner Argon-Atmosphäre [93]. Um für die Photoemission geeignete Oberflächen zu produzieren, wurden die Kristalle *in situ* zerbrochen. Dazu wurden die Proben mit einem vakuumtauglichen Zweikomponentenkleber auf den Probenhalter aufgeklebt. Auf die Oberflächen wurden dann mit dem gleichen Kleber Spaltheber befestigt. Damit sich der elektrisch isolierende Kleber nicht durch die Photoemission auflädt, was zu Verzerrungen der PES-Spektren führt, wurden die gesamten Oberflächen mit kolloidalem Graphit überzogen. Mit Hilfe des Spalthebels wurden die Proben dann zerbrochen und so eine saubere Probenoberfläche geschaffen. Das auf dem Probenhalter befindliche Graphit beeinflusst das Messsignal in manchen Fällen, bei denen die Probenoberfläche kleiner ist als der Durchmesser des Lichtflecks der Lampe. In diesen Fällen erhält man einen etwas höheren Untergrund, welcher in der Nähe der Fermienergie linear (mit kleiner Steigung) ist. Aus diesem Grunde kann man T_K nicht ohne weiteres nur aus der relativen Intensität der Kondoresonanz ablesen (wie z.B. in [27, 101]). Diese ist zwar ein guter Anhaltspunkt, die genaue Bestimmung von T_K ist aber nur mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der Spektralfunktion möglich.

Die Rauigkeit der Oberfläche kann beim Abbrechen der Probe nicht beeinflusst werden. Im Falle der hier verwendeten Kristalle mit dreidimensionaler Gitterstruktur waren die Oberflächen makroskopisch und mikroskopisch sehr rau. Die Oberflächen erlauben aus diesem Grund keine winkelaufgelösten Messungen. Im Gegenteil: durch die Rauigkeit kann man die Oberfläche als polykristallin betrachten und man kann, ohne den Manipulator verdrehen zu müssen, die Zustandsdichte des Kristalls spektroskopieren. Wie in [27] gezeigt wurde, stimmen die Kondotemperaturen, welche mit derartigen Oberflächen an mehreren Cerverbindungen bestimmt wurden, mit volumensensitiven Messungen überein. Es wird daher angenommen, dass auch die Oberflächen der mit Gold dotierten Kristalle die Volumenkondotemperatur aufweisen. Es sei hier schon im Vorab erwähnt, dass die weiter unten gezeigten volumensensitiven XPS-Messungen diese Annahme bestätigen.

Die Seltenen Erden sind sehr reaktive Materialien, welche leicht oxidieren [27, 102]. In den UPS-Messungen spiegelt sich die Kontamination der

Oberfläche direkt in der Intensität der $O2p$ -Linie bei einer Bindungsenergie von $E_{\text{bind}} = 6$ eV wider [27, 103]. Die Messzeiten wurden daher möglichst kurz (≤ 12 h) gehalten, so dass der Anteil des $O2p$ -Signals am Valenzband möglichst gering war. Um genügend Statistik im Messsignal zu erreichen wurden stattdessen mehrere Messreihen gemacht und die Spektren aufaddiert.

4.3 Hochauflösende UPS-Messungen

Alle hier gezeigten Spektren wurden mit der He II_{α} -Linie aufgenommen, da für die Anregungsenergie $h\nu = 40.8$ eV der Photoionisationsquerschnitt für die $Ce4f$ Zustände im Vergleich zu den Leitungsbandzuständen wesentlich höher ist als bei He I_{α} ($h\nu = 21.2$ eV) [29]. Zu Beginn der Untersuchung wird in Abb. 4.1 eine Übersicht des Valenzbandes für verschiedene Goldkonzentrationen x gezeigt. Die Temperatur betrug bei den gezeigten Messungen etwa 10-20 K und die Energieauflösung betrug etwa $\Delta E \approx 20$ meV. Die linke Seite zeigt die ersten 8 eV Bindungsenergie für $x = 0, 0.5$ und 1. Für alle drei Dotierungen sind die $Cu3d$ -Bänder bei $E_{\text{bind}} = 3$ eV bis 4 eV dominierend. Mit steigendem x verlieren sie allerdings an Intensität, während zwei neue Strukturen – die $Au5d$ -Bänder – zwischen $E_{\text{bind}} = 5$ eV und 7 eV auftauchen. Die Bindungsenergien und die Spin-Bahn-Aufspaltung entsprechen in etwa denen von Cu-Au-Legierungen [104] und ändern sich nicht für die verwendeten Goldkonzentrationen $0 < x < 1$.

Neben diesen intensiven Strukturen sind drei weitere, wesentlich intensitätsschwächere Strukturen bei $E_{\text{bind}} = 1.6$ eV und nahe der Fermikante erkennbar. Sie können mit der Ionisationsstruktur $4f^0$ und als spin-bahnaufgespaltene Kondoresonanz ($4f^1$) des Cers identifiziert werden [27, 24]. Dies wird noch deutlicher, wenn man den Energiebereich etwas verkleinert, wie auf der rechten Seite von Abb. 4.1. Für die verschiedenen Goldkonzentrationen lassen sich keine signifikanten Änderung der Ionisationsstruktur feststellen. Nahe der Fermienergie sind die beiden f^1 -Strukturen für alle drei Konzentrationen erkennbar. Wenn auch die Auflösung dieser Valenzbandmessungen für eine quantitative Aussage zu schlecht ist, so kann schon hier qualitativ festgestellt werden, dass der Kondoeffekt bei allen gemessenen x zu beobachten ist.

Um quantitative Aussagen über das Verhalten der f^1 -Strukturen für verschiedene Goldkonzentrationen über den Quantenphasenübergang hinweg machen zu können, wurden für $x = 0, 0.1 = x_c, 0.2, 0.5$ und 1 hochauflösen-

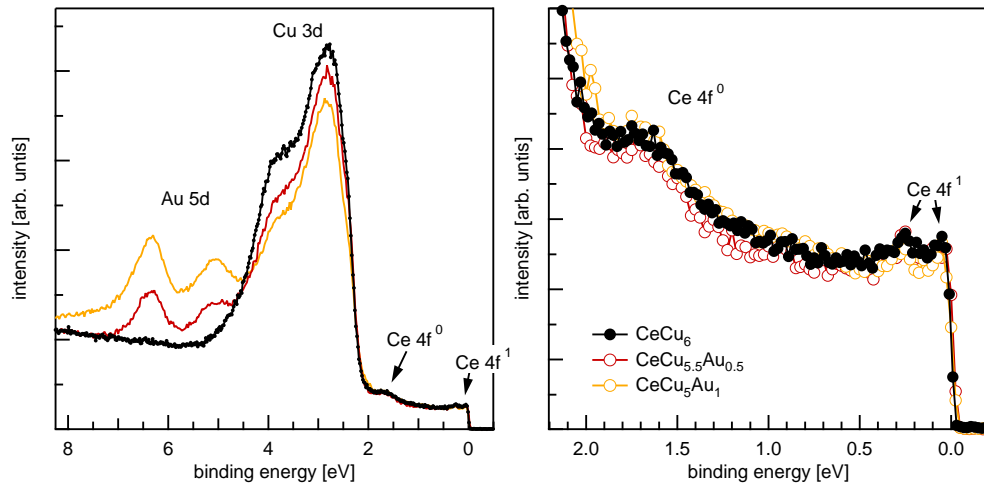


Abbildung 4.1: UPS-Spektren des Valenzbandes von $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ für verschiedene Goldkonzentrationen x . Die Spektren wurden bei Temperaturen zwischen $T = 10$ K und 20 K und $\Delta E \approx 20$ meV aufgenommen. Links erkennt man, dass die $\text{Au}5d$ -Strukturen mit x an Intensität gewinnen, während die $\text{Cu}3d$ -Zustände schwächer werden. Die rechte Seite zeigt die $\text{Ce}4f$ -Strukturen in der Nähe der Fermienergie. Für alle x sind die beiden $4f^1$ -Peaks klar erkennbar.

de Messungen durchgeführt. Abb. 4.2 zeigt Spektren, welche den Energiebereich des Spin-Bahn-Peaks (SO) bei $E_{\text{bind}} = 250$ meV und den Ausläufer der Kondoresonanz (KR) nahe der Fermienergie beinhaltet. Die Spektren wurden auf den Bereich zwischen KR und SO normiert, die Auflösung betrug $\Delta E \approx 15$ meV und die Temperatur betrug 15 K. Für alle Dotierungen sind SO und KR klar erkennbar. Während sich die Intensität und die Bindungsenergie des SO nicht signifikant ändern, zeichnet sich schon bei dieser etwas besseren Auflösung eine Intensitätsveränderung der KR zwischen $x = x_c = 0.1$ und 0.2 ab, was am relativen Verhältnis der KR zum SO gesehen werden kann. Die Auflösung reicht aber auch in diesem Fall noch nicht aus, um verlässliche Aussagen über die Entwicklung der KR in Abhängigkeit von x zu treffen.

Abb. 4.3 zeigt Spektren im Bereich der Fermikante mit einer noch besseren Auflösung von $\Delta E = 4.9$ meV und einer Temperatur von $T = 15$ K. Die Spektren wurden auf den Bereich zwischen KR und SO, bei 100 meV, normiert. Für alle Dotierungen steigt die Intensität ab $E_{\text{bind}} \approx 20$ meV in Richtung der Fermienergie an. Dies ist der besetzte Teil der Kondoresonanz. Betrachtet man die relative Höhe der KR im Vergleich zum metallischen

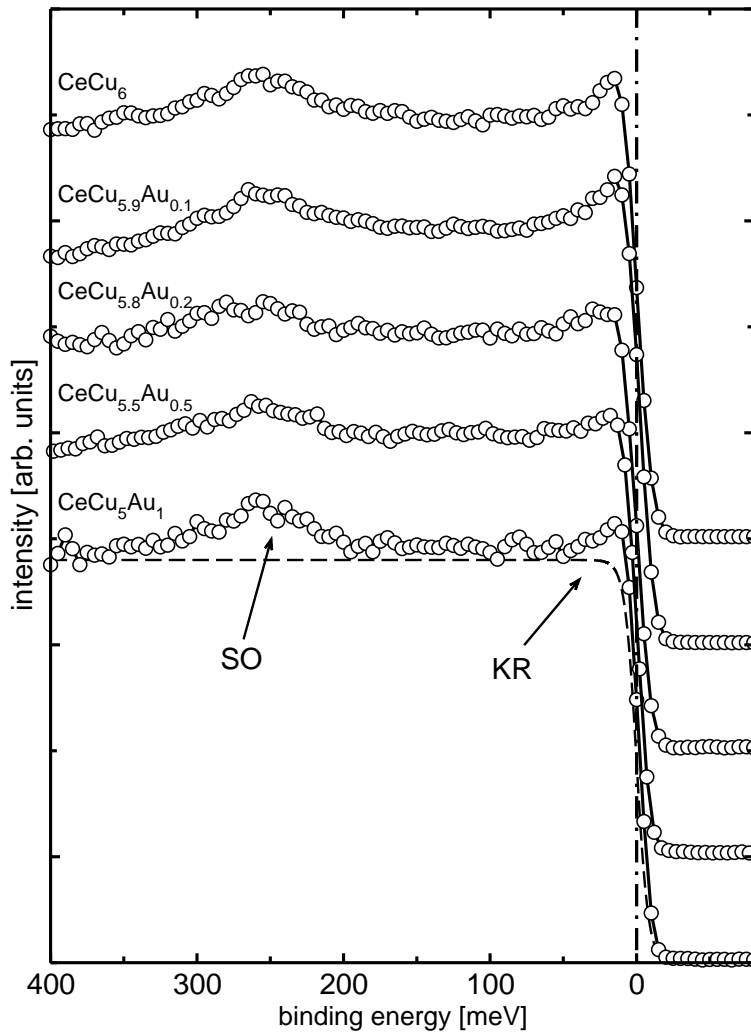


Abbildung 4.2: UPS-Spektren für verschiedene x bei $T = 15$ K und mit Energieauflösung $\Delta E \approx 15$ meV. Man erkennt jeweils den Spin-Bahn-Peak (SO) bei $E_{\text{bind}} = 250$ meV und den Ausläufer der Kondoresonanz (KR) nahe der Fermienergie (siehe auch Abb. 3.7). Die gestrichelte Linie ist eine auflösungsverbreiterte Fermifunktion bei $T = 15$ K.

Untergrund (gestrichelte Linien) erkennt man eine sprunghafte Intensitätsabnahme zwischen $x = 0.1$ und 0.2 – also genau bei der kritischen Konzentration. Da die Intensität der KR unterhalb E_F mit T_K skaliert [101, 57], lässt dies qualitativ auf eine sprunghafte Erniedrigung von T_K schließen.

Dabei ist aber zu beachten, dass die Lage der KR mit kleiner werdender T_K in Richtung E_F wandert und daher ein größerer Anteil unterhalb von E_F

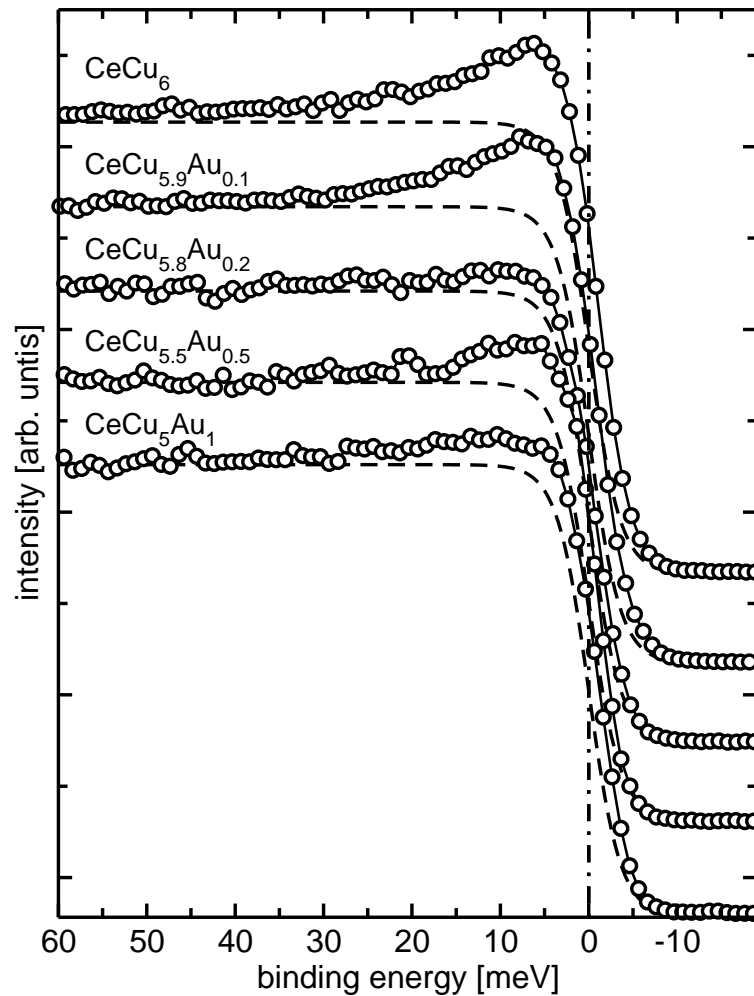


Abbildung 4.3: Hochauflösende UPS-Spektren von $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ für verschiedene x bei $T = 15$ K ($\Delta E = 4.9$ meV). Der Anstieg der Intensität ist der Ausläufer der Kondoresonanz, welche sich wenige meV über der Fermienergie befindet. Der metallische Untergrund ist mit Hilfe der gestrichelten Linie dargestellt. Die Spektren wurden auf den Bereich zwischen KR und SO, bei 100 meV, normiert. Zwischen $x \leq x_c$ und $x > x_c$ lässt sich ein signifikanter Unterschied in der Intensität der Kondoresonanz feststellen.

zu erwarten ist - der Sprung in T_K könnte also größer sein als die Rohdaten vermuten lassen. Andererseits wird die KR mit kleinerer T_K auch schmaler, was die Intensität unterhalb von E_F wiederum erniedrigt. Auch die Kristallfeldsatelliten spielen eventuell eine nicht unerhebliche Rolle, da sie sich mit x ändern [100] und somit die Form der Spektralfunktion verändern.

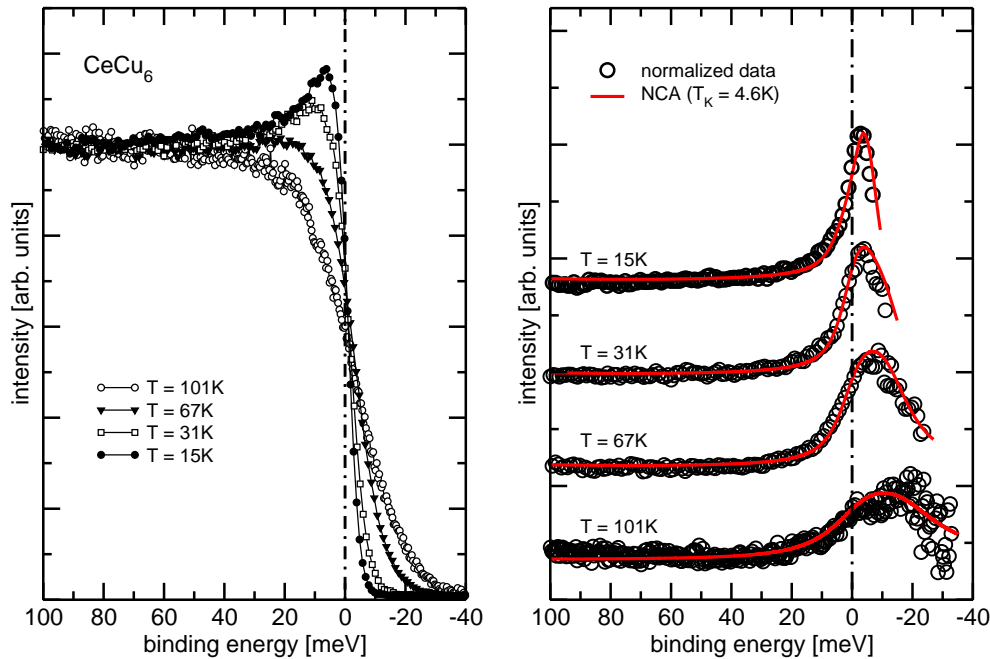


Abbildung 4.4: UPS-Spektren in der Nähe der Fermikante ($\Delta E = 4.9$ meV). Linke Seite: Rohdaten. Rechte Seite: FDD-Normierte Daten und NCA-Spektren ($\epsilon_f = 1.05$ eV, $D = 2.8$ eV, $\Delta_{SO} = 250$ meV, $\Delta_{CF1/2} = 7.2/13.9$ meV, $V = 116$ meV).

Außerdem ist der Untergrund – aufgrund der schon erwähnten winzigen Größe der Kristalle – nicht genau bekannt, was zu kleinen Änderungen der relativen Intensität der KR im Verhältnis zum Untergrund führen kann. Dies ist zum Beispiel beim $x = 0.5$ -Spektrum zu beobachten, welches eine leicht intensivere KR hat als die $x = 0.2$ - und 1 -Spektren. Eine quantitative Bestimmung der Kondotemperatur kann daher nur aus der Temperaturabhängigkeit und einem Vergleich mit der NCA bestimmt werden.

Die linke Seite von Abb. 4.4 zeigt Rohdaten von CeCu₆ bei verschiedenen Temperaturen zwischen 15 K und 101 K. Die Daten für die 101 K Messung wurden [27] entnommen und wurden unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen aufgenommen. Man erkennt, dass die Intensität der KR mit zunehmender Temperatur abnimmt. Während sie bei $T = 15$ K noch deutlich ausgeprägt ist, ist sie bei $T = 101$ K komplett verschwunden. Dies wird aber nicht nur durch die intrinsische Temperaturabhängigkeit der Spektralfunktion, sondern auch durch den Einfluss der Fermi-Dirac-Verteilung (FDD) hervorgerufen. Um den Einfluss dieser zu unterdrücken und mehr Gewicht auf den unbesetzten Teil der Spektralfunktion zu legen,

wurden die Daten mit Hilfe der FDD und Referenzmessungen an polykristallinem Silber normiert.

Auf der rechten Seite von Abb. 4.4 werden die normierten Spektren für die jeweiligen Temperaturen gezeigt. Bei $T = 15$ K erscheint die KR offensichtlich als schmale Struktur direkt oberhalb von E_F . Sie weist eine Halbwertsbreite von etwa $\text{FWHM} = 6$ meV und eine Lage des Maximums von etwa 3 meV oberhalb von E_F auf. Mit steigender Temperatur wird die KR immer breiter, entfernt sich weiter von E_F und verliert an maximaler Höhe. Diese Verbreiterung zu hohen Energien geht mit der Verbreiterung und gleichzeitigen Höhenabnahme der KR, sowie ihrer Verschmierung mit den oberhalb liegenden Kristallfeldstrukturen einher (siehe Abb. 3.8). Um die Kondotemperatur zu bestimmen, wurden die Daten mit NCA-Spektren verglichen (rote Linien). Dabei wurden die gleichen Parameter verwendet, wie sie schon bei früheren Simulationen verwendet wurden (siehe [27] und Bildunterschrift). Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist sehr gut und die Daten aus dem früheren Experiment für 101 K passen ebenfalls sehr gut in die Temperaturserie. Dies kann als ein starkes Argument für die Reproduzierbarkeit der Messungen gewertet werden, und spricht somit für die Genauigkeit der T_K -Bestimmung durch die Photoemission. Aus dem theoretischen Tieftemperaturspektrum der NCA lässt sich die Kondotemperatur $T_K = 4.6$ K bestimmen.

Die temperaturabhängigen Spektren für die anderen Goldkonzentrationen sind in Abb. 4.5 zu sehen. Dabei sind die Rohdaten jeweils links oben zu sehen, während die dazugehörigen FDD-normierten Daten groß abgebildet sind (Kreise). Der schon in den Rohdaten beobachtete Intensitätsunterschied zwischen $x = 0.1$ und 0.2 kommt in den normierten Daten noch wesentlich stärker zum Ausdruck. Auch die Lage des Intensitätsmaximums ist für $x > x_c$ um etwa 2 meV in Richtung der Fermienergie verschoben und liegt nur etwa 1 meV oberhalb von E_F . Die Breite der KR ist ebenfalls kleiner und ist nun identisch mit der experimentellen Auflösung.

Um für alle x die Kondotemperaturen herauszufinden, wurden jeweils NCA-Spektren an die Daten gefittet. Dabei diente der CeCu₆-Parametersatz und die durch spezifische Wärme- und Neutronenstreuexperimente bestimmten Kristallfeldaufspaltungen [100] als Ausgangspunkte. Die Einteilchenenergie ϵ_f , die Leitungsbandbreite D und die Spin-Bahn-Aufspaltung Δ_{SO} wurden in den Fits beibehalten, da es keine experimentellen Anzeichen für eine Änderung dieser Parameter gibt. Die Kristallfeldaufspaltungen sind hier anders als beispielsweise beim CeCu₂Si₂ [59] zu klein, um spektroskopisch aufgelöst zu werden. Deshalb bestimmt $\Delta_{CF1,2}$ im Experiment im wesentlichen nur die Form des auflösungsverbreiterten Fermikantenpeaks

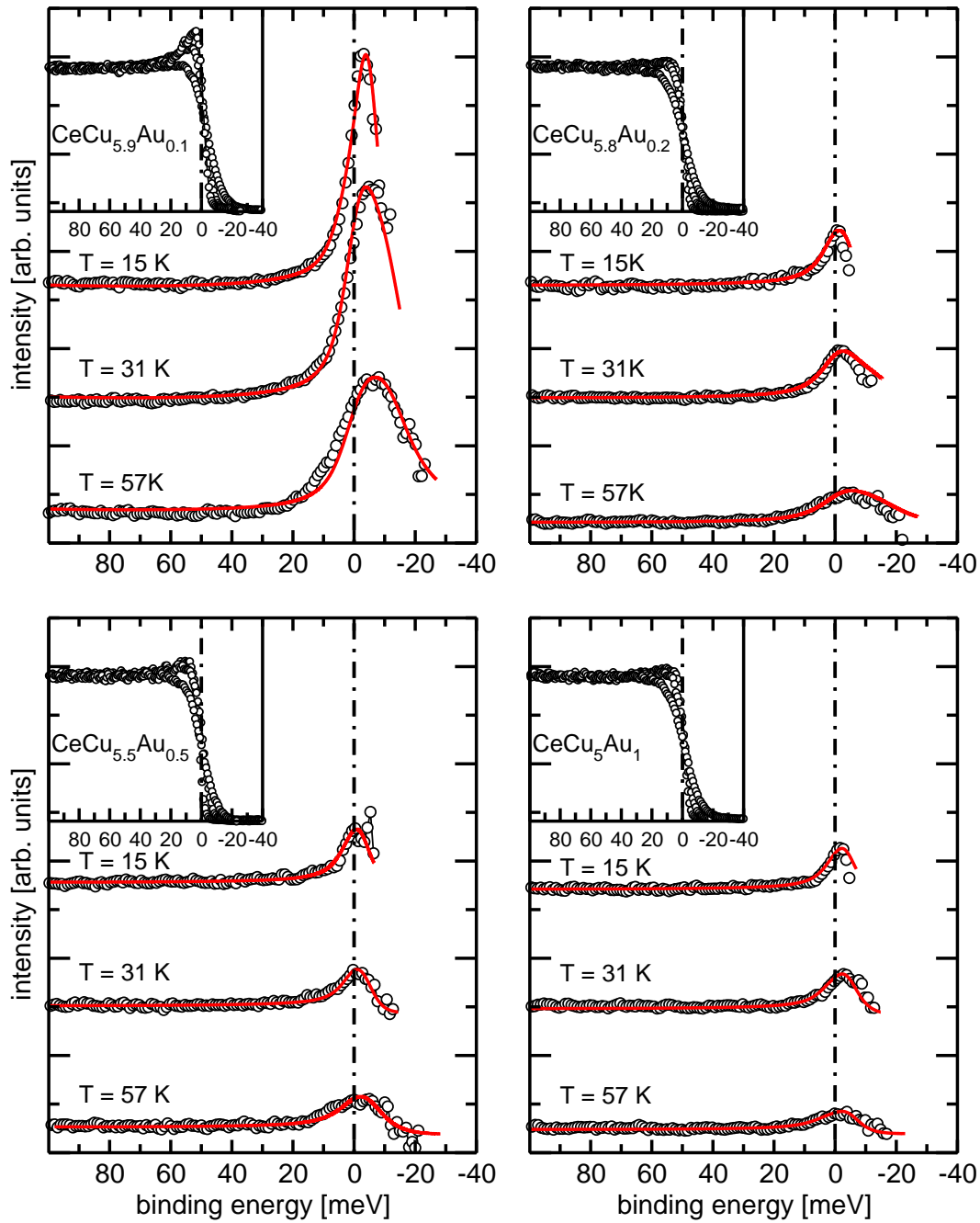


Abbildung 4.5: UPS-Spektren für verschiedene Goldkonzentrationen x ($\Delta E = 4.9$ eV). Die Einfügungen in den linken oberen Ecken zeigen jeweils die Rohdaten für verschiedene Temperaturen, die Hauptbilder die FDD-normierten Daten (Kreise) und die NCA-Fits (rote Linien). Die Parameter für die jeweiligen Fits sind in Tab. 4.1 zu finden.

unterhalb von E_F (bei hohen Temperaturen auch oberhalb von E_F). Auf die Kondotemperatur – welche nur aus der Breite der zentralen Kondoresonanz bestimmt wird – haben die kleinen Änderungen der $\Delta_{CF1,2}$ nur einen sehr geringen Einfluss und verringern diese daher nicht ausschlaggebend [61, 13, 24]. Andererseits hängt T_K aber laut (3.13) exponentiell von $-\frac{|\epsilon_f|}{2V^2n_0(E_F)}$ ab. Schon eine geringe Verkleinerung der Hybridisierung V ändert somit das Temperaturverhalten, die Lage und die Breite der zentralen Kondoresonanz erheblich und daher stellt V einen maßgeblichen Fitparameter dar. Die resultierenden besten Fits sind in Abb. 4.5 als rote Linien dargestellt. Sie stimmen für alle x in energetischer Lage, Form und Temperaturabhängigkeit sehr gut mit den experimentellen Daten überein.

In Tabelle 4.1 sind die im Vergleich zum CeCu₆-Parametersatz veränderten Parameter aufgelistet. Zwischen den Daten für $x = 0$ und $0.1 = x_c$ lässt sich kein signifikanter Unterschied feststellen. Die selben NCA-Spektren passen zu beiden Datensätzen. Für die größeren Goldkonzentrationen $x > x_c$ müssen jedoch die Kristallfeldaufspaltungen und die Stärke der Hybridisierung geändert werden, um die Daten erfolgreich zu fitten. Die aus den Fits resultierenden Größen der Kristallfeldaufspaltungen stimmen gut mit [100] überein. Die Hybridisierung zwischen $4f$ -Orbital und Leitungsband nimmt bei $x = x_c$ um ca. 5 % ab und sinkt dann leicht weiter zu noch größeren x . Die aus diesen Fits resultierenden Kondotemperaturen weisen einen deutlichen Sprung bei $x = x_c$ auf: während sie für $x < x_c$ bei ca. 4.5 K liegen, sind sie darüber auf nur ~ 3.3 K gefallen.

Die mit Hilfe der NCA bestimmten Werte von T_K quantifizieren die schon aus den Rohdaten hervorgehende Vermutung, dass sich die Kondotemperatur bei Übergang über die kritische Konzentration schlagartig ändert. Die

x	$\Delta_{CF1,2}$ (meV)	V (meV)	T_K (K)
0	7.2, 13.9	116	4.6
0.1	7.2, 13.9	116	4.6
0.2	8.7, 13.6	111	3.4
0.5	8.9, 13.6	109	3.3
1	9.2, 13.6	108	3.1

Tabelle 4.1: SIAM/NCA-Parameter: Kristallfeldaufspaltungen des Ce $4f$ -Orbitals (Δ_{CF1} , Δ_{CF2}), $4f$ -Leitungsband-Hybridisierung V (siehe (3.17)) und die aus den Fits resultierenden Kondotemperaturen T_K für verschiedene Goldkonzentrationen x in CeCu_{6-x}Au_x. Konstante Modellparameter: Leitungsbandbreite $D = 2.8$ eV und Einteilchenenergie $\epsilon_f = 1.05$ eV, Spin-Bahn-Aufspaltung $\Delta_{SO} = 250$ meV.

Übereinstimmung der CeCu_6 -Messungen mit früheren Auswertungen zeigt außerdem, dass die Kondotemperatur mit Hilfe dieses Verfahrens für $x = 0$ und 0.1 sehr genau bestimmt werden kann. An der Genauigkeit für die Konzentrationen $x > x_c$ kann allerdings gezweifelt werden, da die Breite der Strukturen – welche maßgeblich für die Anpassung der NCA-Spektren ist – in etwa der instrumentellen Auflösung entspricht. Andererseits entspricht die Temperaturentwicklung der NCA-Spektren genau dem experimentellen Verlauf. Trotz der Zweifel über die exakte Bestimmung von T_K für große x , ist die sprunghafte Abnahme der Intensität, sowie die Änderung der Maximumposition der KR signifikant und sie deuten auf eine dramatische Änderung der physikalischen Eigenschaften bei der kritischen Konzentration x_c hin.

4.4 XPS-Messungen an den $\text{Ce}3d$ -Rumpfniveaus

Die hochaufgelösten UPS-Messungen bieten zwar den direktesten Zugang zur Kondoresonanz und damit zu T_K . Andererseits ist diese Technik sehr oberflächensensitiv und die Gültigkeit der Messungen für das Volumen muss überprüft werden. Daher wurden komplementär zu den UPS-Messungen auch XPS-Messungen durchgeführt. Die damit geprüften Elektronen haben eine in etwa zehnmal so große Ausdringtiefe und die Ergebnisse gelten im Allgemeinen als volumensensitiv [54, 55, 105, 106].

Die experimentellen Rahmenbedingungen stimmen mit den UPS-Messungen überein. Als Anregung wurde jedoch die Al-K_α -Linie benutzt. Aufgrund der im Vergleich zum XPS-Lichtfleck winzigen Proben und der damit verbundenen Intensitätsschwäche konnte nur mit einer Energieauflösung von ≈ 2 eV gemessen werden, was aber für die hier gezeigte Auswertung unerheblich ist. Die Messtemperatur lag für alle Messungen bei ca. 15 K.

Abb. 4.6 zeigt eine Übersicht über alle gemessenen $\text{Ce}3d$ -Rumpfniveaus. Alle Spektren bestehen aus zwei intensiven Hauptpeaks und intensitätsschwächeren Peaks bei höheren Bindungsenergien. Die Peaks entsprechen jeweils den $3/2$ - und $5/2$ -Peaks, welche durch eine Spin-Bahn-Aufspaltung von $\Delta_{\text{SO}} = 18.9$ eV voneinander getrennt sind. Da die Spektren mit der instrumentellen Auflösung verbreitert sind, ist nur durch eine leichte Schulter auf der jeweils rechten Seite der intensiven Peaks zu vermuten, dass diese eigentlich aus zwei Peaks zusammengesetzt sind. Dies wird deutlich, wenn man die zweiten Ableitungen der Spektren betrachtet, die in Abb. 4.7 gezeigt sind. Jedes Spektrum besteht demnach aus zweimal drei Peaks,

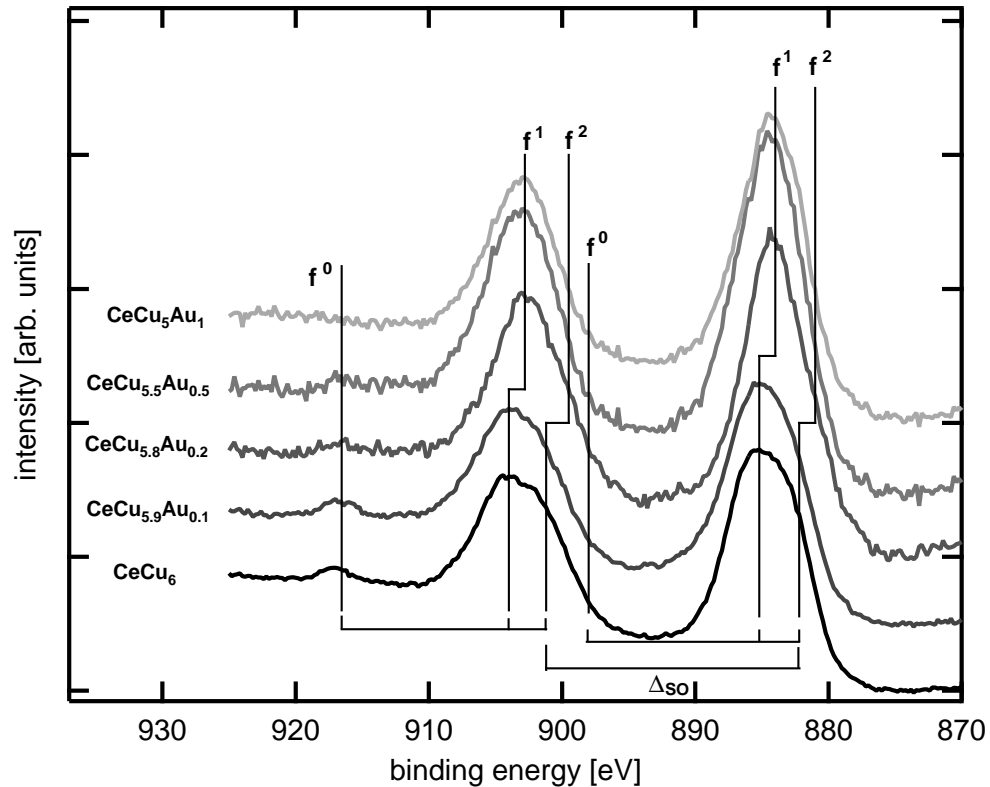


Abbildung 4.6: XPS-Spektren von $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ für verschiedene Goldkonzentrationen x ($\Delta E \approx 2\text{eV}$, $T = 15\text{ K}$). Die vertikalen Linien beschreiben die Peakpositionen, welche eine abrupte Verschiebung zwischen $x = 0.1$ und 0.2 zeigen.

welche, wie in Abb. 3.5 gezeigt, den drei verschiedenen Endzuständen f^0 , f^1 und f^2 zugeordnet werden können.

Schon bei einem qualitativen Vergleich lassen sich die Spektren – genau wie schon bei den UPS-Messungen – in die zwei Klassen $x \leq x_c$ und $x > x_c$ unterteilen: für $x \leq x_c$ ist der f^0 -Peak bei $E_{\text{bind}} \approx 917\text{ eV}$ klar zu erkennen, während er sich bei $x = 0.2$ nur kaum merklich vom Untergrund abhebt und bei $x = 1$ nicht mehr erkennbar ist. Die relative Intensität des f^0 -Peaks ist in etwa mit der relativen Intensität der Kondoresonanz in den UPS-Spektren vergleichbar [54, 55] und schon insofern stimmen die XPS-Messungen qualitativ mit den hochaufgelösten UPS-Spektren überein. Weiterhin ist in den XPS-Daten ein weiterer, die energetische Lage der f^1 - und f^2 -Peaks betreffender Unterschied zu erkennen: wie an den vertikalen Linien in Abb. 4.6 und den Pfeilen in Abb. 4.7 erkennbar ist, sind die Peaks für $x > x_c$ um ca.

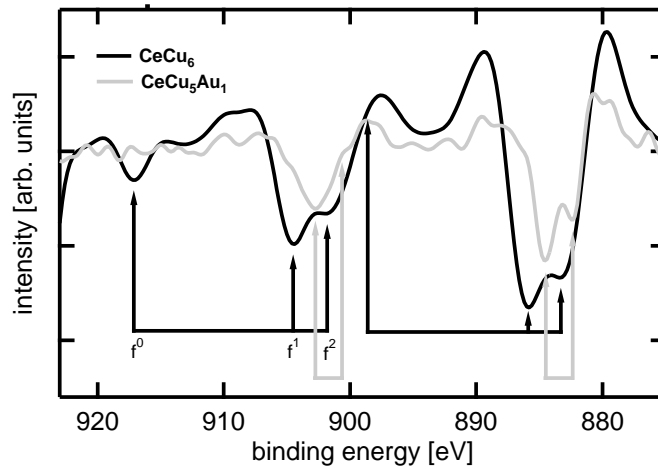


Abbildung 4.7: Die zweite Ableitung der XPS-Spektren für $x = 0$ und 1 . Die Pfeile markieren die Positionen der f^0 -, f^1 - und f^2 -Peaks.

1.8 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben.

Um diese Änderungen der Spektralfunktion quantitativ verstehen zu können, wurden die XPS-Spektren mit Hilfe der Gunnarsson-Schönhammer-Theorie simuliert. Da die GS-Theorie und die NCA auf derselben Basis – dem SIAM – beruhen, ist es naheliegend, die jeweils gleichen Parameter für $x \leq x_c$ und $x > x_c$ zu verwenden: $\epsilon_f = 1.05$ eV, $D = 2.8$ eV und die Hybridisierung wurde von $\Delta = 116$ meV für $x = 0$ auf $\Delta = 108$ meV für $x = 1$ reduziert. In der genutzten Version des GS-Codes ist das f -Orbital weder kristallfeld- noch spin-bahn-aufgespalten, was aber für den hochenergetischen XPS-Prozess auch nicht relevant ist. Dafür gibt es aber das schon erwähnte Rumpflochpotential U_c und ein endliches Coulombpotential U , was eine Doppelbesetzung des $4f$ -Orbitals ermöglicht. Letzteres sollte nicht von der Goldkonzentration abhängen und wurde mit einem konstanten, typischen Wert von $U = 10$ eV $\gg |\epsilon_f|$ angenommen.

Somit bleibt als zusätzlicher variabler Parameter nur das Rumpflochpotential U_c . Dieses ist, wie in Gl. (3.15) gezeigt, für die relative energetische Lage der Peaks untereinander mitverantwortlich und wurde benutzt, um die Verschiebung der f^1 - und f^2 -Peaks bestmöglich fitten zu können. Dabei ergibt sich eine Vergrößerung des effektiven Rumpflochpotentials um 1 eV von $U_c = 12.5$ eV für $x \leq 0.1$ auf $U_c = 13.5$ eV für $x > 0.1$. Zusätzlich wurde ein inelastischer Untergrund angenommen, um die experimentellen Daten richtig beschreiben zu können und außerdem wurden sie mit der

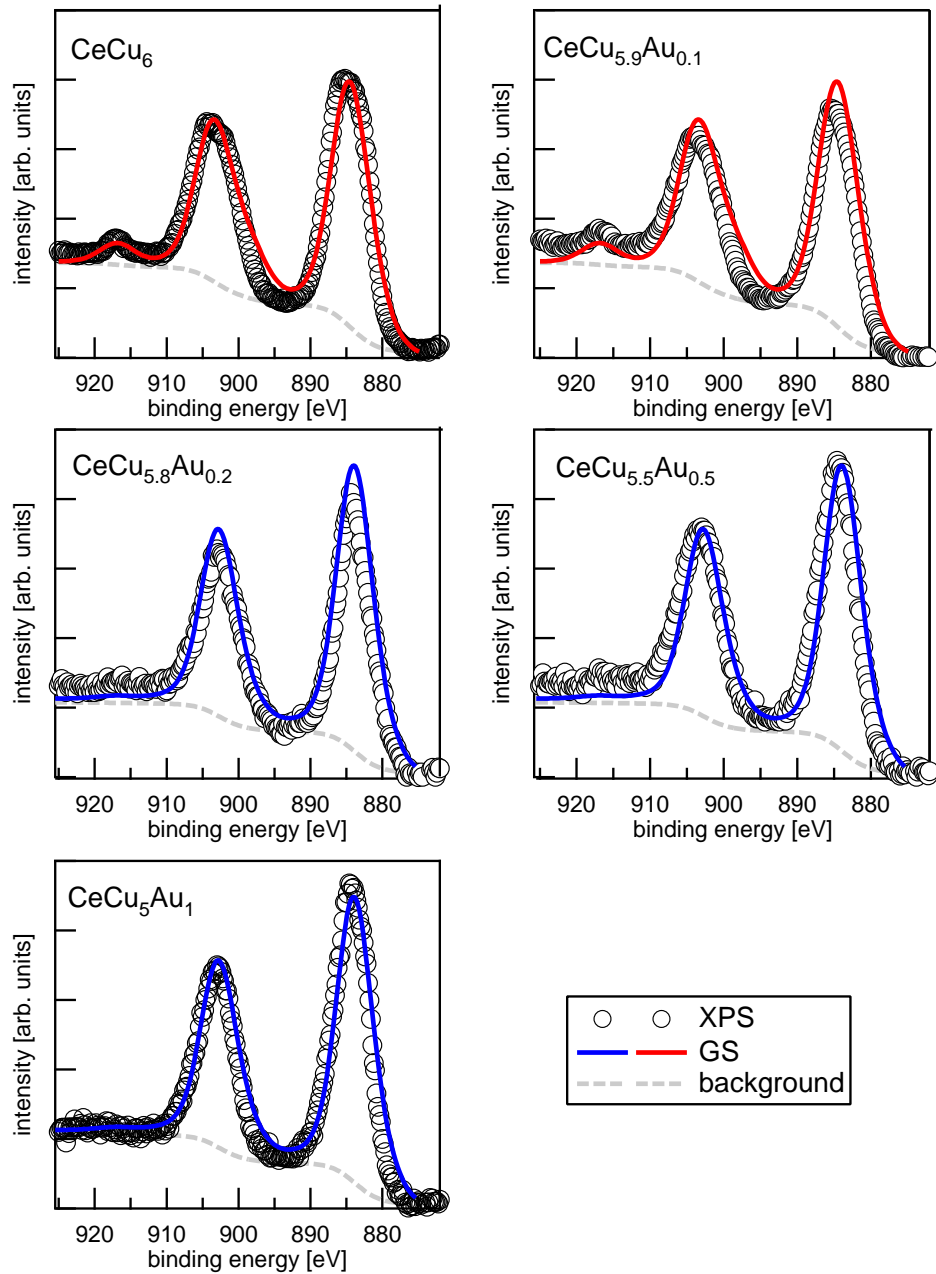


Abbildung 4.8: Vergleich der experimentellen XPS-Daten von $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ und den theoretischen Spektren, welche mit Hilfe des Gunnarsson-Schönhammer-Codes berechnet wurden und mit der experimentellen Auflösung verbreitert wurden. Die gestrichelten Linien repräsentieren den inelastischen Untergrund.

experimentellen Auflösung verbreitert.

Die simulierten Spektren sind zusammen mit den Daten in Abb. 4.8 dargestellt. Die Übereinstimmung mit der Theorie ist sehr gut: sowohl die relativen Peakintensitäten als auch die Form der Spektren sind in guter Übereinstimmung. Insbesondere ist der f^0 -Peak in den simulierten Spektren für $x > x_c$ verschwunden und die Lage des kombinierten f^1 - f^2 -Peaks ist zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Um eine detaillierte Betrachtung der Spektren ohne die Limitierung der instrumentellen Auflösung und des Untergrundes machen zu können, werden die nichtverbreiterten GS-Spektren ohne Untergrund für $x = 0$ und $x = 1$ in Abb. 4.9 dargestellt.

Wie man hier noch deutlicher als in den XPS-Daten erkennt, ist aufgrund der 10 % geringeren Hybridisierung die Intensität des f^2 -Peaks stark reduziert [48, 49], der f^0 -Peak ist in Übereinstimmung mit den XPS-Daten fast vollständig verschwunden. Das Gewicht der f^0 -Konfiguration ist ein gutes Maß dafür, wie dicht das System am $T_K = 0$ K Limit ist. Auf der linken Seite von Abb. 4.10 sind die aus den GS-Rechnungen extrahierten Werte für das

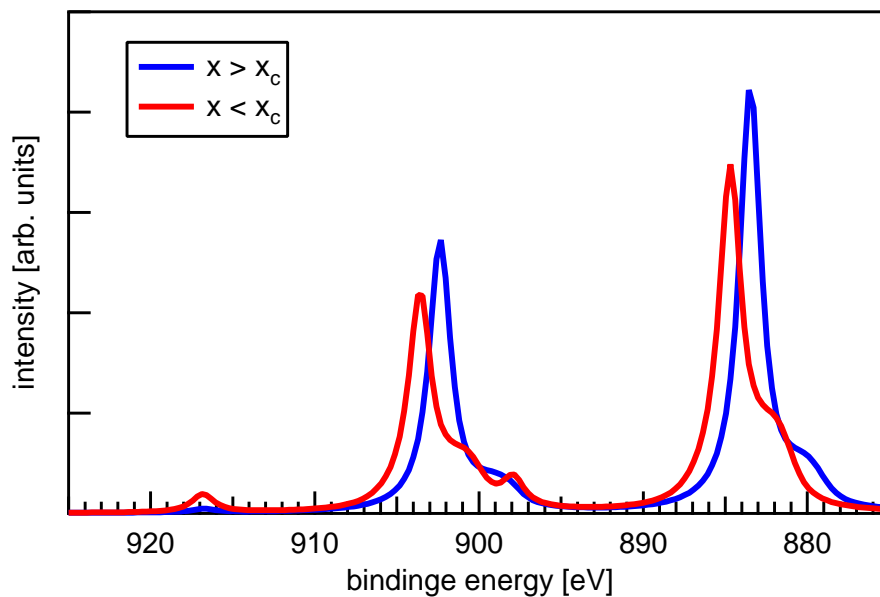


Abbildung 4.9: Theoretische XPS-Spektren für $x = 0$ (rot) und $x = 1$ (blau). Die rote Kurve ist repräsentativ für $x \leq x_c$, die blaue für $x > x_c$. Die Verschiebung des f^1 -Peaks sowie das fast vollständige Verschwinden des f^0 -Peaks für $x > x_c$ sind klar erkennbar.

f^0 -Gewicht gegen x aufgetragen. Man erkennt einen deutlichen Sprung bei $x = x_c$, welcher auf eine signifikante Änderung von T_K hinweist. Im Hinblick auf die UPS-Daten bedeutet dies, dass das spektrale Gewicht der Kondoresonanz abrupt abnimmt. Die Beobachtungen von UPS und XPS sind also in voller Übereinstimmung.

Eine Konsequenz dieses Kollapses der Kondoresonanz oberhalb von E_F ist eine Verschiebung von spektralem Gewicht unter die Fermikante. Das Resultat ist eine Erhöhung der Besetzungszahl n_f (vgl. auch Gl. (3.16)). Diese könnte mit Hilfe von Gl. (3.6) nur qualitativ aus den experimentellen Spektren bestimmt werden, denn die Bestimmung aus den Rohdaten ist wegen des Überlappens der einzelnen Peaks und des inelastischen Untergrundes sehr ungenau [53]. Die Werte für n_f wurden daher direkt aus den GS-Rechnungen bestimmt ($n_f = p(f^1) + 2p(f^2)$) und sind in Abb. 4.10 zu sehen. Zusätzlich wurden in die Abbildung auch die mit Hilfe der NCA berechneten Besetzungszahlen eingezeichnet. Die NCA-Werte wurden bei der experimentellen Temperatur von $T = 15$ K berechnet, was aber, wie schon in Abb. 3.9 gezeigt, kaum einen Unterschied macht und die Werte somit vergleichbar sind.

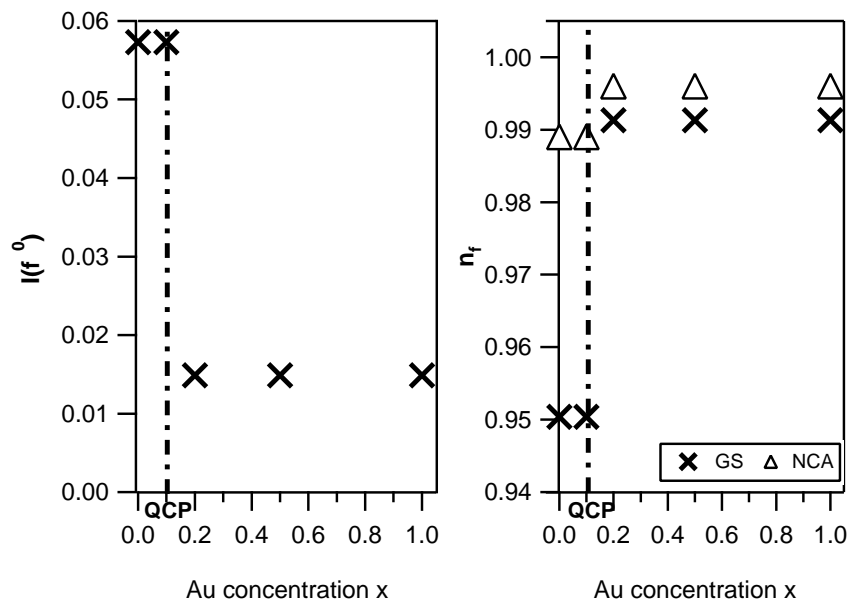


Abbildung 4.10: Die linke Seite zeigt das mit Hilfe der GS-Rechnungen bestimmte Gewicht der f^0 -Konfiguration. Es stellt ein Maß für T_K dar. Auf der rechten Seite ist die Besetzungszahl n_f in Abhängigkeit von x gezeigt.

Es ist zu erkennen, dass die NCA-Werte im Vergleich zu den GS-Werten systematisch nach oben verschoben sind. Die Diskrepanz der beiden theoretisch berechneten Werte ist nicht mit der Temperaturabhängigkeit von n_f erklärbar. Da alle wichtigen Parameter identisch sind, ist sie wahrscheinlich durch die Annahme einer unendlichen Coulombabstoßung U in der NCA zu erklären. Denn dadurch wird bei gleichem Parametersatz T_K in der NCA etwas unterschätzt [107], was zu einem größeren n_f führt. Obwohl sich die absoluten n_f -Werte unterscheiden, ist das wichtigste Merkmal – der Sprung bei $x = x_c$ – in beiden Rechnungen und Experimenten zu sehen.

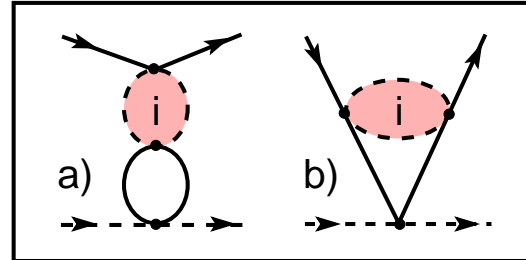
Beide experimentelle Methoden zur n_f -Bestimmung weisen Schwierigkeiten auf. Bei den UPS-Messungen kann die Kondoresonanz nur aus dem thermisch besetzten Teil der Spektralfunktion oberhalb von E_F extrapoliert werden und ist daher insbesondere bei den hier vorliegenden kleinen Kondotemperaturen sehr schwierig (in der Tat sind die hier gemessenen T_K die kleinsten jemals mit PES gemessenen Kondotemperaturen). Bei den XPS-Messungen hingegen gestaltet sich die Bestimmung des inelastischen Untergrundes schwierig. Trotz dieser Schwierigkeiten bei der genauen Bestimmung von n_f lässt sich in beiden Experimenten übereinstimmend eine signifikante, sprunghafte Änderung dieses Wertes bei $x = x_c$ feststellen.

Mit Hilfe dieses sprunghaften Anstiegs von n_f bei x_c lässt sich auch die zweite signifikante Änderung – die Verschiebung der f^1 - und f^2 -Peaks – verstehen: durch das Wegfallen der lokalen Abschirmungswolke, die durch den Kondoeffekt und die Leitungselektronen verursacht wird, erhöht sich das effektive attraktive Rumpflochpotential und führt somit zu geringeren Bindungsenergien der Peaks (vgl. Gl. (3.15)).

4.5 Interpretation der Messergebnisse

Aus den gezeigten Experimenten ergeben sich zusammenfassend folgende Ergebnisse: zwischen $x = 0.1$ und 0.2 – also genau bei x_c – zeigen die UPS- und XPS-Spektralfunktionen eine signifikante Änderung. Daraus lassen sich eine sprunghafte Veränderung der Kondotemperatur T_K und einer damit einhergehenden abrupten Änderung der Besetzungszahl n_f schließen. Wie kann diese abrupte Änderung der Spektralfunktion interpretiert werden? Die gezeigten Messungen liegen weit oberhalb der charakteristischen Temperaturen und auch oberhalb der Temperaturen des strukturellen Phasenübergangs. Eine Änderung der Spektralfunktion aufgrund des Übergangs in eine neue, geordnete Phase kann daher ausgeschlossen werden. Die Git-

Abbildung 4.11: Schematische Darstellung der RKKY-Korrekturen. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen Leitungselektronen, die gestrichelten Linien den $\text{Ce}4f$ -Spin. Die rote Farbe stellt die volle dynamische Spinsuszeptibilität eines benachbarten Ceratoms dar.



terkonstanten ändern sich linear mit der Goldkonzentration [89] und gleiches ist auch für die Zustandsdichte der Leitungselektronen zu vermuten. Messungen von T_K in einem äußeren Magnetfeld, welches die antiferromagnetische Ordnung zerstört, zeigen eine lineare Abhängigkeit von T_K mit x [98]. Dies lässt vermuten, dass die entstehende magnetische Ordnung bei x_c eine ausschlaggebende Rolle für den abrupten Sprung von T_K in den präsentierten Messungen spielt. Um die entstehende magnetische Ordnung mit den gezeigten Messungen und der Auswertung in Verbindung zu bringen, muss jedoch genau analysiert werden, inwiefern sich solch eine Verbindung überhaupt herstellen lässt.

Die Art und Weise, wie die Kondotemperatur extrapoliert wurde, entspricht einem System mit isolierten Störstellen (SIAM). Eine mögliche Entstehung von Gitterkohärenz oder magnetischer Ordnung wurde wegen der hohen Temperaturen nicht in Erwägung gezogen. Die einzigen vorstellbaren Einflüsse des Gitters sind aus diesen Gründen nur als kleine Störungen vorstellbar. Man hat es sozusagen mit einem effektiven SIAM zu tun, bei dem die Kondo-Wechselwirkung J durch die lokalen Spinfluktuationen der benachbarten, identischen Ceratome durch die indirekte RKKY-Wechselwirkung beeinflusst werden. Dieses Problem kann mit Hilfe der Störungstheorie innerhalb der Renormierungsgruppe berechnet werden [108], wie im Folgenden kurz skizziert werden soll.

Die Hauptkorrekturen für die Wechselwirkung J eines Ceratoms am Gitterplatz i sind in Abb. 4.11 diagrammatisch skizziert. Wie man erkennt, behalten diese die volle dynamische Spinsuszeptibilität $\chi_{4f}(T, \Omega)$ des benachbarten $\text{Ce}4f$ -Spins ($i \neq 0$) und können folgendermaßen verstanden werden: in Prozess a) findet am Gitterplatz $i \neq 0$ durch die Kondokopplung ein Spinflip statt. Mit Hilfe der Leitungselektronen und der RKKY-Wechselwirkung, wird die Information über dieses Ereignis an die benachbarte Störstelle $i = 0$ weitergegeben. Dadurch beeinflusst die Störstelle $i \neq 0$ den Spin-Flip-Prozess bei $i = 0$ in indirekter Weise. Prozess b) stellt den quantenmechanischen Austauschterm zu diesem Prozess dar.

Die dynamische Spinsuszeptibilität der eines Cer-Spins ist durch $\chi_{4f}(T, 0) = (g_L \mu_B)^2 N(0) D_0 / (4 \sqrt{T_K^2 + T^2})$ gegeben, wobei $N(0)$ die Zustandsdichte an der Fermienergie, g_L der Landéfaktor und μ_B das Bohrschen Magneton ist. Summiert man diese Störungen über alle Gitterplätze $i \neq 0$, erhält man für die direkten und Austauschkorrekturen die Terme:

$$\delta J^{(d)} = -y \frac{1}{4} J g_i^2 \frac{D_0}{\sqrt{T_K^2 + T^2}} \frac{1}{1 + (D/T_K)^2} \quad (4.1)$$

$$\delta J^{(ex)} = -y \frac{1}{4} J g_i^2 \left(\frac{3}{4} + \frac{T}{\sqrt{T_K^2 + T^2}} \right). \quad (4.2)$$

Dabei ist J die nackte, lokale Kopplung auf dem Gitterplatz $i = 0$, und $g_i = N(0) J_i$ ist die dimensionslose, nackte Kopplung auf den Gitterplätzen $i \neq 0$. y ist ein dimensionsloser Faktor, welcher das Verhältnis der RKKY-Kopplung zur Goldkonzentration beschreibt, was z.B. von Gitterstruktur des Systems abhängig ist. Da dieses Verhältnis experimentell nicht bekannt ist, wird eine lineare Abhängigkeit $y = \alpha(x + x_0)$ in der Nähe des QCP angenommen, wobei α und x_0 Parameter sind, welche angepasst werden müssen.

Der Einfluss der RKKY-Korrekturen auf die Kondokopplung kann in diesem Bild mit

$$J \rightarrow J + \delta J^{(d)} + \delta J^{(ex)},$$

beschrieben werden. Somit berechnet sich die RG-Schleife für die korrigierte Kopplung mit Hilfe der Gleichungen (4.1) und (4.2) zu

$$\frac{dJ}{d \ln D} = -2N(0) \left[J + \delta J^{(d)} + \delta J^{(ex)} \right]^2. \quad (4.3)$$

Man beachte, dass im Limit tiefer Temperaturen ($T \ll T_K$) die direkte RKKY-Korrektur $\delta J^{(d)}$ wegen $\chi_{4f}(0, 0)$ umgekehrt proportional zur Kondotemperatur $T_K(y)$ selbst ist.

Im Falle eines ungestörten Systems bedeutet der Fall $J \rightarrow \infty$ die Entstehung eines Kondo-Singulett-Zustandes. Daher wird die korrigierte Kondotemperatur $T_K(y)$ als der Punkt definiert, bei der die RG-Gleichung (4.3) divergiert. Als Ergebnis ergibt sich eine hochgradig nichtlineare Renormierung der Kondotemperatur, welche durch die folgende selbstkonsistente Gleichung gegeben ist:

$$\frac{T_K(y)}{T_K(0)} = \exp \left\{ - \left(\frac{1}{2g} + \ln 2 \right) \frac{f(u)}{1 - f(u)} \right\}. \quad (4.4)$$

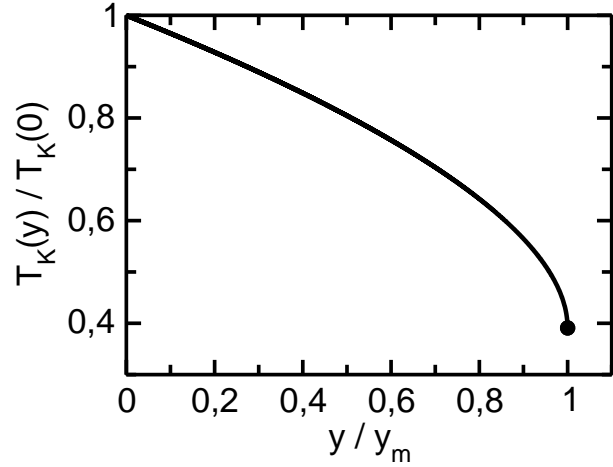


Abbildung 4.12: Universelle Kurve T_K/T_0 in Abhängigkeit von y/y_m , welche mit Hilfe von 4.4 berechnet wurde. Die Funktion ist nur bis zu $y/y_m \rightarrow 1$ berechenbar.

Dabei ist $g = N(0)J$, $f(u) = u - u^2/2$, $u = yg^2D_0/[4T_K(y)]$ und $D_0 \approx E_F$. Im Rahmen der hier gezeigten Ergebnisse wurde sichergestellt, dass der effektive Störparameter $f(u) \leq 0.1$ ist, d.h. der Exponent in Gl. (4.4) klein bleibt. Die Lösung von Gl. (4.4) ist universell, und der Verlauf von $T_K(y)/T_K(0)$ ist in Abb. 4.12 gezeigt. Man erkennt, dass $T_K(y)$ ausgehend von der ungestörten Kondotemperatur, einen hochgradig nichtlinearen Abfall zu tieferen Temperaturen zeigt. Allerdings existieren die dimensionslosen Variablen $T_K(y)/T_K(0)$ und y/y_m nur für Werte von y , die kleiner als ein maximales y_m sind. Für $y/y_m \rightarrow 1$ ist $T_K(y)/T_K(0) = r + b\sqrt{1 - y/y_m}$ mit numerisch bestimmten Konstanten $r \equiv T_K(y_m)/T_K(0) \approx 0.391$ und $b \approx 0.517$.

Der maximale RKKY-Parameter y_m , ab dem keine Lösung für Gl. (4.4) mehr existiert, kann mit dem Punkt bestimmt werden, bei dem $dT_K(y)/dy$ divergiert. Er lässt sich mit

$$y_m = 8r\tau_K(\ln \tau_K)^2 \left[2 - \ln \frac{\tau_K}{2} - \sqrt{\left(2 - \ln \frac{\tau_K}{2}\right)^2 - 4} \right] \quad (4.5)$$

beschreiben, wobei $\tau_K = T_K(0)/D_0$ ist. y_m ist als rote Linie in Abb. 4.13 zu sehen. Für $y > y_m$ divergieren die RKKY-Korrekturen nicht mehr innerhalb der RG, was soviel bedeutet, dass es oberhalb von y_m keine komplette Kondoabschirmung mehr gibt. Dies gilt, obwohl keine explizite magnetische Ordnung angenommen wurde, sondern nur kleine Störungen. Man beachte, dass Gl. (4.5) Ähnlichkeiten mit dem Doniachkriterium [78] hat, das das Wechselspiel zwischen RKKY und Kondo beschreibt. Die blaue Linie beschreibt schematisch die RKKY-Kopplungsstärke y_{SDW} , ab welcher die Fermiflüssigkeit instabil wird und sich eine antiferromagnetische Ordnung in Form einer Spin-Dichte-Welle bildet. Um diese Linie zu erhalten, wurde

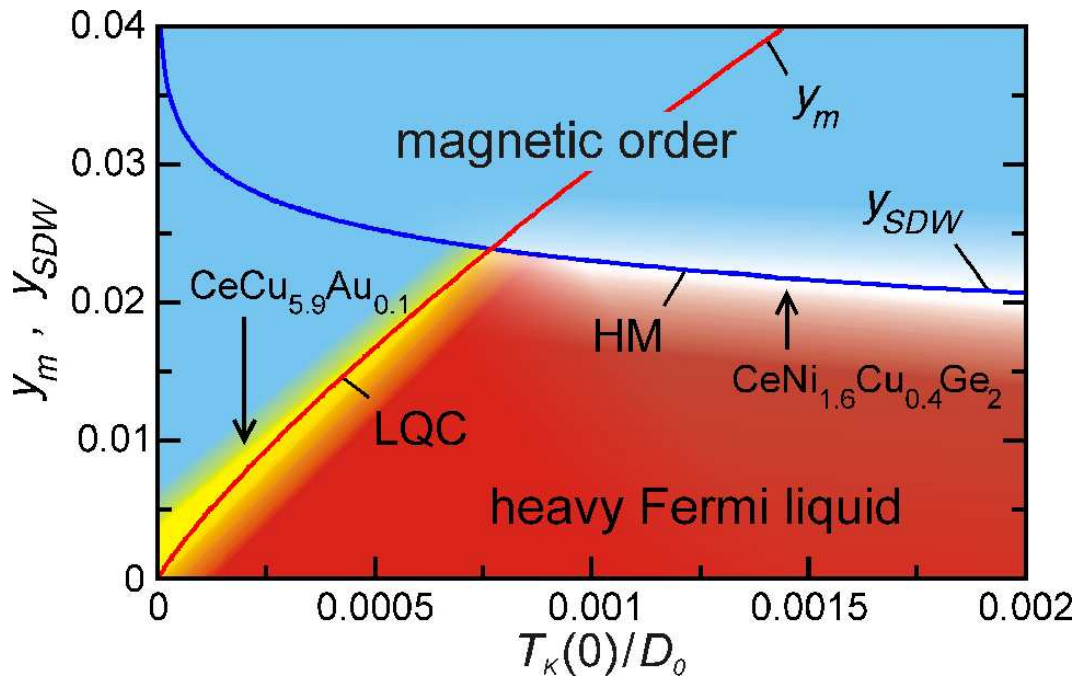


Abbildung 4.13: Schematisches Phasendiagramm für einen magnetischen Quantenphasenübergang bei $T = 0$ K. Blaue Region: magnetische Ordnung; rote Region: paramagnetische Fermiflüssigkeit. Rote Linie: maximale RKKY-Kopplungsstärke y_m , ab der es keinen Kondoeffekt mehr gibt. Blaue Linie: schematische RKKY-Kopplungsstärke y_{SDW} , bei dem eine Spin-Dichte-Wellen-Instabilität zur magnetischen Ordnung führt. Die Fälle $y_m < y_{SDW}$ und $y_m > y_{SDW}$ ordnen den Quantenphasenübergang in lokal-kritisches Szenario (gelb) oder Hertz-Millis-Szenario (weiß) ein. Die Pfeile sind theoretische Vermutungen für $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ und $\text{CeNi}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_2$.

die verbleibende Spinkopplung der Quasiteilchen als proportional zur lokalen Spin-Austausch-Wechselwirkung J angenommen. Die Bedingung für eine SDW-Instabilität y_{SDW} ergibt sich dann zu $y_{SDW}N(0)J = \text{const.}$, wobei J implizit von der ungestörten Kondotemperatur $T_K(0)$ abhängig ist. Der Quantenphasenübergang findet dann bei $y_c = \min(y_m, y_{SDW})$ statt.

Somit ergeben sich im Rahmen dieses störungstheoretischen Modells zwei unterschiedliche Szenarien:

- (1) **Hertz-Millis-Szenario** Es entsteht eine magnetische Ordnung bei $T = 0$ für einen RKKY-Parameter $y = y_{SDW} < y_m$, d.h. ohne den Zusammenbruch des Kondoeffektes. Diese Ordnung könnte in diesem Fall aus einer Spin-Dichtewellen-Instabilität der Fermiflüssigkeit entste-

hen. Dieser Fall entspricht dem Hertz-Millis Szenario, welches als weiße Region in Abb. 4.13 gezeigt ist. In diesem Falle würde trotzdem ein sprunghaftes Verhalten der aus den Hochtemperaturmessungen erhaltenen Kondotemperatur T_K beobachtet werden. Dieses wäre allerdings bei $y = y_m$ zu sehen, d.h. innerhalb der Region, wo sich die magnetische Ordnung bei tiefen Temperaturen ($T < T_N$) schon entwickelt hat.

(2) Lokal-kritisches Szenario In diesem Fall entsteht die magnetische Ordnung nicht bevor $y = y_m$. Gl. (4.4) ergibt in diesem Falle einen Zusammenbruch des Kondoeffektes genau am quantenkritischen Punkt. Dies entspricht dem *local-critical scenario*, welches als gelbe Region in Abb. 4.13 dargestellt ist.

Mit Hilfe der aus den NCA-Rechnungen bestimmten Parametern für T_K/D_0 lassen sich nun theoretische Vorhersagen über die Natur des Quantenkritischen Punktes machen: während $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ mit $T_K/D_0 \approx 0.0002$ weit im lokal-kritischen Regime liegt, würde man für $\text{CeNi}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_2$ ein Verhältnis von $T_K/D_0 \approx 0.0015$ erwarten [27] und somit ein Hertz-Millis-Szenario.

In den hier gezeigten experimentellen Daten ist der Sprung von T_K direkt bei x_c . Dies deutet auch experimentell darauf hin, dass $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ in die zweite Klasse einzuordnen ist, also einen lokal-kritischen Quantenpunkt hat. Somit bestätigen die PES-Messungen in Kombination mit der störungstheoretischen Betrachtung die Vermutung über die Zugehörigkeit zu dieser neuartigen Klasse von Materialien [82]. Der kleine Rest der KR, welcher für $x > x_c$ gesehen wird, muss dann als das logarithmische Einsetzen des Kondoeffektes gedeutet werden, welches sich jedoch niemals vollständig entwickelt – selbst bei $T \rightarrow 0$. Als Konsequenz ordnen sich die kleinen verbleibenden lokalen Momente in zwei Dimensionen bei genügend kleinen Temperaturen.

4.6 Zusammenfassung

Zusammenfassend ergibt sich für den Quantenphasenübergang in $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ das in Abb. 4.14 dargestellte Bild. Während Messungen, die die antiferromagnetische Ordnung ausschalten, einen linearen Abfall von T_K über den quantenkritischen Punkt hinweg feststellen, liegen die Ergebnisse verschiedener Experimente für T_K bei $B = 0$ im grau schattierten Bereich. Dieser zeigt eine sprunghafte Abnahme von T_K bei der kritischen

Konzentration x_c . Hierbei sind besonders die roten Punkte hervorzuheben, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmt wurden. Diese quantifizieren die Single-Impurity-Skala als einzige ungestört jeglicher langreichweitiger oder quantenkritischer Fluktuationen. Die Punkte die durch spezifische Wärme bestimmt wurden (schwarze Dreiecke), sind hingegen bei großen x nicht mehr genau bestimmbar [89].

Mit Hilfe einer störungstheoretischen Betrachtung wurde gezeigt, dass die Kondotemperatur mit steigender RKKY-Kopplungsstärke hochgradig nicht-linear abnimmt und schließlich bei einer kritischen Stärke ganz verschwin-

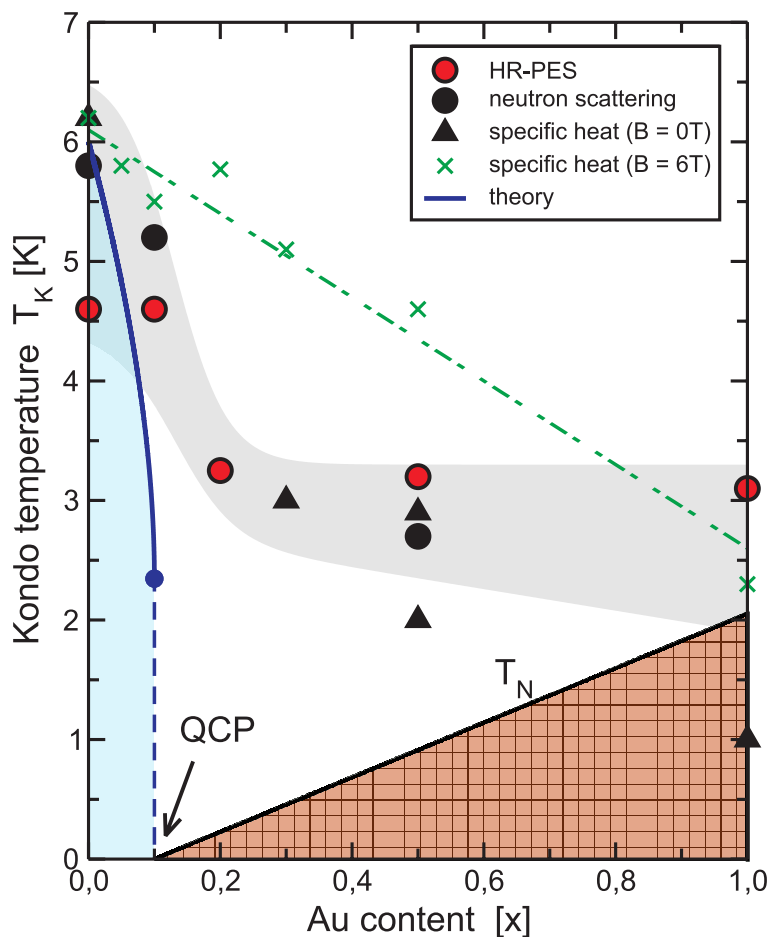


Abbildung 4.14: Zusammenfassendes Phasendiagramm für $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$. Dargestellt sind verschiedene Messungen der Kondotemperatur, die theoretische Entwicklung von $T_K(x)$ (blau mit Endpunkt), der paramagnetische, Kondo-abgeschirmte Bereich (hellblau) und der magnetisch geordnete Bereich (orange).

det. Das Verschwinden von T_K in den theoretischen Daten ist in den experimentellen Daten als Sprung in T_K zu sehen. Die theoretische Entwicklung von T_K für CeCu_{6-x}Au_x ist als blaue Linie mit Endpunkt in Abb. 4.14 dargestellt. Dafür wurde $T_K(0) = 6 \text{ K} \simeq 2 \cdot 10^{-4} D_0$ und eine lineare Entwicklung der RKKY-Wechselwirkung angenommen. Unterhalb dieser Linie liegt die paramagnetische, Kondo-abgeschirmte Phase vor (hellblau).

Die Aussagen der dargestellten theoretischen Betrachtung lassen sich jedoch noch allgemeiner formulieren: ein abrupter Sprung in der aus Hochtemperatur-Daten extrapolierten Kondotemperatur sollte bei jedem HF-System beobachtet werden, bei dem die RKKY- und die Kondowechselwirkung Gegenspieler sind, solange die Kondo-Skala nur größer als die Neel-Temperatur T_N ist. Je nachdem, wo dieser Sprung stattfindet – genau bei x_c oder innerhalb der magnetisch geordneten Phase – liegt das lokal-kritische oder das Hertz-Millis-Szenario vor. Die Theorie liefert also ein generelles Hochtemperaturkriterium zur Unterscheidung der beiden Fälle – sie beschreibt das Echo des Quantenphasenübergangs bei endlichen Temperaturen.

In CeCu_{6-x}Au_x wird der Sprung genau bei x_c beobachtet, was dieses System als lokal-kritisch klassifiziert. Neben den Experimenten an CeCu_{6-x}Au_x wären Messungen an CeNi_{2-x}Cu_xGe₂ ein weiteres Schlüsselexperiment zur Verifizierung dieser Theorie. Für CeNi_{2-x}Cu_xGe₂ wird das Hertz-Millis-Szenario vermutet [75], der abrupte Sprung in T_K sollte also irgendwo im magnetischen Bereich zu finden sein, wie in Abb. 4.13 angedeutet.

Kapitel 5

DÜNNE FILME VON CEPT₅/PT(111)

5.1 Einleitung

Wie schon ein Kapitel 3 erwähnt, erwies sich das SIAM in vielen Fällen als ein sehr gutes Modell für geordnete Einkristalle oberhalb der Kondotemperatur. Geht man jedoch zu noch tieferen Temperaturen, so beginnen sich die Gittereigenschaften des Systems bemerkbar zu machen. Bei $T^* \ll T_K$, der sogenannten *Kohärenztemperatur*, haben sich dann aus den isolierten Kondoabschirmwolken kohärente Quasiteilchen entwickelt

Sowohl die Berechnung als auch die Spektroskopie dieser sog. Kondogitter stellt eine enorme Herausforderung dar. Die experimentellen Schwierigkeiten bestehen erstens darin, dass man die Experimente bei sehr tiefen Temperaturen $T < T_K$ durchführen muss und außerdem Energieauflösungen im Bereich von T_K haben muss. Die zweite Schwierigkeit besteht darin, eine hochgeordnete, saubere Oberfläche zu präparieren. Wie im vorigen Kapitel gezeigt wurde, führen die Spaltversuche bei den meisten Cerverbindungen zu hochgradig ungeordneten Oberflächen, bei denen sämtliche Winkelinformationen in der PES verloren gehen.

Um geordnete Oberflächen zu erhalten, gibt es im Falle der oftmals stöchiometrisch komplizierten Cerverbindungen nur zwei Möglichkeiten. Erstens ist dies die Untersuchung von Einkristallen mit einem lagenartigen Aufbau, die sich teilweise sehr gut entlang einer solchen Lage spalten lassen. In solchen Experimenten konnten k -Abhängigkeiten der f -artigen Strukturen beobachtet werden [13, 26, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116,

117, 118, 119, 120]. Darunter fallen z.B. periodische Intensitätsvariationen der Kondoresonanz [111], Hybridisierung der 4*f*-Einteilchenstrukturen mit Leitungsbändern [112, 113, 120], sowie eine anzweifelbare “bandartige” Dispersion der Kondoresonanz [109, 111, 116]. In mehreren erst kürzlich erschienen Veröffentlichungen können Parallelen der Photoemissionsdaten zu Mean-Field-Näherungen des PAM gezogen werden [115, 26, 117]. Für diese lagenartig aufgebauten Kristalle gibt es allerdings nur wenige Beispiele – und von diesen liefern auch nur wenige reproduzierbare Ergebnisse, da sich die Oberfläche von Spaltung zu Spaltung unterscheiden kann [113, 110, 121].

Die zweite Möglichkeit besteht in der *in situ*-Präparation von dünnen Filmen. Wie mehrfach gezeigt wurde, lassen sich auf W(110)- und Fe(100)-Oberflächen einkristalline Seltenerdfilme aufwachsen [31, 122, 123, 124, 125]; sogar in einer Monolage [126], welche als ein ideales, zweidimensionales Kondogitter angesehen werden kann. Bei dickeren Schichten können durch Aufbringen einer Monolage von chemisch ähnlichen Metallen die Oberflächeneffekte ausgeschaltet werden und dreidimensionale Volumeneigenschaften betrachtet werden [123, 125]. Auf den Oberflächen verschiedener Übergangsmetalle gibt es außerdem die Möglichkeit, eine hochgeordneten Oberflächenlegierung zu präparieren [127, 128, 129, 130, 131]. Auch in diesen Oberflächensystemen wurden Anzeichen von *k*-Abhängigkeit der *f*-Strukturen beobachtet. Aufgrund der hohen Anforderung an die Messapparatur wurden bisher aber keine ausführlichen Ergebnisse präsentiert. In diesem Kapitel wird daher die Präparation einer geordneten CePt₅ - Oberflächenlegierung, sowie deren systematische Untersuchung gezeigt.

5.2 Herstellung von CePt₅/Pt(111)

Eine der strukturell am besten untersuchten Lanthanoidoberflächenlegierungen ist Ce/Pt(111) [132, 133, 134, 135]. Schon bei Raumtemperatur vermischen sich beide Metalle. Heizt man die Oberfläche auf ca. 700 °C bilden sich verschiedene geordnete Oberflächenlegierungen aus. All diese Legierungen basieren auf der hexagonalen Volumenlegierung CePt₅, zeigen aber kleine Unterschiede aufgrund des Einflusses des darunterliegenden Pt(111)-Substrates. Dieses erzeugt Verspannungen in der dünnen Schicht an der Oberfläche, die mit wachsender Schichtdicke nachlassen. Nach dem Aufbringen von mehr als 4ML Cer und anschließendem Heizen bildet sich an der Oberfläche eine relaxierte, volumenartige CePt₅-Schicht. CePt₅ besteht aus sich abwechselnden CePt₂-Schichten und reinen Pt-Schichten,

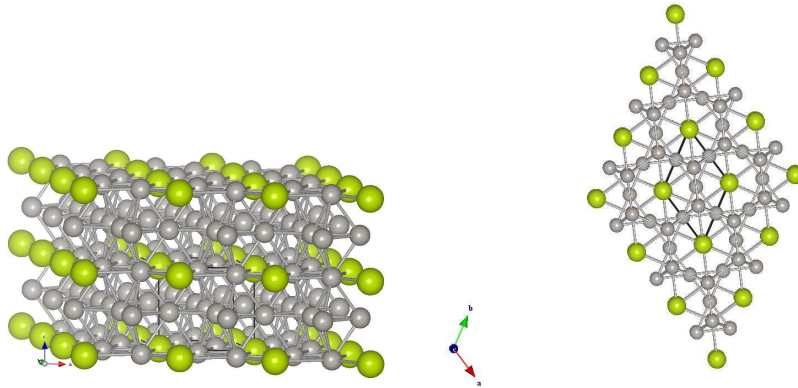


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der geometrischen Struktur von CePt₅. Die Ceratome sind in grüner, die Platinatome in grauer Farbe dargestellt. Auf der linken Seite erkennt man, dass sich CePt₂-Lagen mit Pt-Kagome-Lagen abwechseln. Die Gitterkonstanten sind $a = 5.30 \text{ \AA}$ und $c = 4.37 \text{ \AA}$.

welche sich in einem *Kagome*-Netz anordnen (siehe Abb. 5.1). Die Gitterkonstanten sind $a = 5.30 \text{ \AA}$ und $c = 4.37 \text{ \AA}$. Für die Pt(111)-Oberfläche ergibt sich eine Gitterkonstante von 2.75 \AA , für Pt(111) (2×2) daher 5.50 \AA . Aufgrund dieses kleinen Unterschiedes von ca. 3.5% wächst die CePt₅-Schicht verspannt auf und bildet bei dünnen Schichten komplizierte Überstrukturen, die erst beim Aufbringen von mehr als 4ML Cer auf die Oberfläche und anschließendem Heizen verschwinden.

Aus Adsorptionsexperimenten und Tunnelspektroskopie ist bekannt, dass die oberste Lage eine reine Pt-Schicht ist [133, 134, 135]. Dies hat zur Folge, dass diese Oberflächenlegierung im Gegensatz zu anderen Cerverbindungen sehr unempfindlich gegenüber Oxidation ist. Adsorbierte Restgase aus dem Vakuum können durch erneutes Erhitzen der Probe desorbiert werden. Im Rahmen der für diese Arbeit ausgeführten LDA+U-Rechnungen ergibt die in Abb. 5.2 gezeigte Struktur die geringste Gesamtenergie für die Oberfläche. Dafür wurde genau eine Monolage CePt₅ auf einer Pt(111)-Oberfläche platziert. Es stellt sich heraus, dass die oberste Lage zusätzlich zum Kagome-Netz ein viertes Pt-Atom pro Einheitszelle besitzt. Somit ist das in der zweiten Lage liegende Ceratom vollständig verdeckt.

Zum Aufdampfen der Filme wurde das reine Cer (Alfa Aesar, 99.8 %) unmittelbar vor dem Einschleusen in die UHV-Kammer mit einer Feile abgeschliffen um die größten Mengen Ceroxid zu entfernen. Das Metall wurde dann mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfer für einige Stunden kurz oberhalb des Schmelzpunktes von $798 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeschmolzen. Auf diese Weise

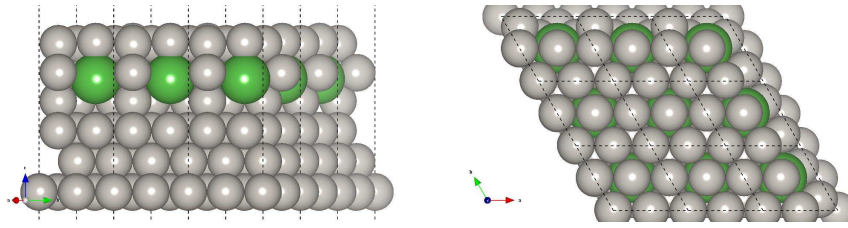


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Struktur an der Oberfläche von 1ML CePt₅/Pt(111). Die Zusammensetzung der einzelnen Lagen ist von oben nach unten Pt₄, CePt₂, Pt₃. Das vierte Pt-Atom in der obersten Lage sitzt *on-top* des Ceratoms in der zweiten Lage. Die gestrichelten Linien geben die Grenzen der Einheitszellen an, wie sie für die *slab-layer*-Rechnungen verwendet wurden.

scheidet sich das Ceroxid, welches eine wesentlich höhere Schmelztemperatur von 2230 °C besitzt, als Schlacke an der Oberfläche ab. Kühlt man den Tiegel danach für kurze Zeit und schmelzt das Cer danach wieder auf, reißt die Ceroxidschicht auf und man kann reines Cer dampfen. Das Cer wurde dann bei ca. 1300 °C gedampft, was einer Dampftrate von ca. 1 ML/min entspricht. Anschließend wurden die Filme dann bei Temperaturen zwischen 700 °C und 1000 °C für 5 min geheizt. Die unterschiedlichen Temperaturen hatten keine Auswirkung auf die hier gezeigten Messergebnisse.

Abb. 5.3 zeigt LEED-Bilder von verschiedenen Phasen einer CePt₅-Oberflächenlegierung. Vergleicht man die Bilder mit den genauen Untersuchungen von [132] und [133], entspricht das erste Bild links oben einer ca. 2 ML dicken Schicht, das rechts daneben einer Schicht zwischen 3 ML und 4 ML. Wegen der Vielzahl von möglichen Oberflächenstrukturen konnte in den hier durchgeführten Experimenten nur die relaxierte Schicht – also anfängliche Cerfilmdicken von 4 ML und mehr – verlässlich reproduziert werden. Dabei zeigte sich, dass die Qualität der Schicht mit der Anzahl der wiederholten Präparationen (Sputtern, Dampfen, Heizen) immer besser wurde. Die hier gezeigten Messungen wurden an Filmen gemacht, die nach drei Tagen ununterbrochenen Präparationszyklen spektroskopiert wurden. Messungen an Cerfilmen auf Ni(110) und Cu(110) haben gezeigt, dass das Cer während des Heizens bis zu 100 Å tief in das Substrat eindringt [136]. Wahrscheinlich wurden daher während des Sputtervorgangs nie alle Ceratome beseitigt. Die verbleibenden Ceratome und CePt₅-Cluster können so als Kondensationskeime für das neu aufgedampfte Cer dienen und die Qualität der Filme von Mal zu Mal verbessern. Das linke, untere LEED-Bild zeigt die Reflexe einer solchen CePt₅-Schicht. Es zeigt im Vergleich zum Pt(111)-Substrat eine Überstruktur, die in etwa einer (2 × 2)-

Überstruktur entspricht. Aufgrund der etwas größeren Einheitszelle des CePt₅ ist die Überstruktur etwas kleiner. Aus dem Vergleich des LEED-Bildes des Substrates mit der Schicht ergibt sich eine Gitterkonstante von $a_{exp} = 5.34 \pm 0.10 \text{ \AA}$. Somit liegt diese im Rahmen des Fehlers genau bei der Gitterkonstante der Volumeneinheitszelle.

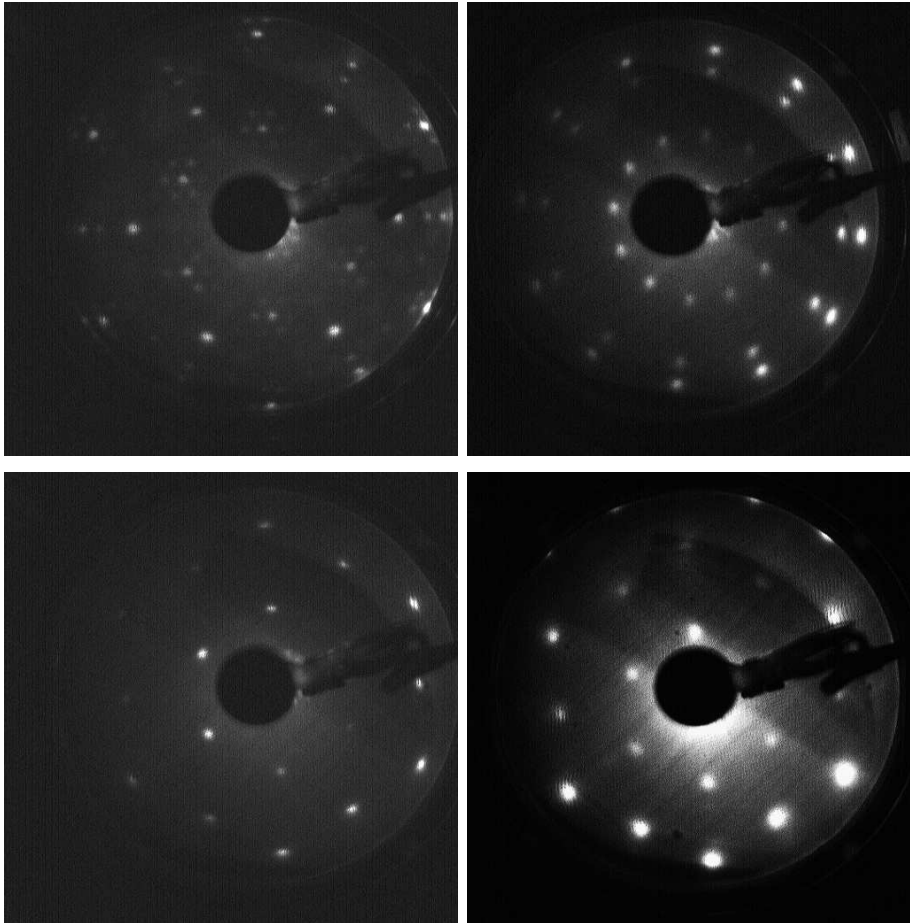


Abbildung 5.3: LEED-Bilder von CePt₅-Legierungen, die nach dem Heizen bei verschiedenen Bedeckungen aufgenommen wurden ($E_0 = 60 \text{ eV}$). Nach [132] und [133] entsprechen die Bilder anfänglichen Bedeckungen von 2 ML (links oben), 3-4 ML (rechts oben) und mehr als 4 ML (links unten). Das Bild rechts unten stammt von einer isostrukturellen LaPt₅/Pt(111) - Schicht.

Neben den CePt₅-Schichten wurden auch isostrukturelle LaPt₅-Schichten [137, 138] unter den gleichen experimentellen Bedingungen präpariert. Das letzte LEED-Bild unten rechts, zeigt die Reflexe einer solchen LaPt₅-

Oberfläche. Sie sind im Vergleich zu den CePt₅-Reflexen etwas unschärfer, zeigen aber die gleiche Symmetrie und Gitterkonstante. Die weiter unten gezeigten ARPES-Messungen zeigen, dass die LaPt₅-Filme eine etwas schlechtere Qualität als die CePt₅-Filme hatten.

5.3 ARPES-Messungen im UV-Bereich

Aufgrund der hohen Qualität und der inerten Oberfläche war es möglich, winkelaufgelöste Spektren über mehrere Brillouinzonen aufzunehmen. Ein Beispiel eines solchen vierdimensionalen Datensatzes wird in Abb. 2.2 in Kapitel 2 gezeigt. Solche Datensätze wurden jeweils für die beiden Anregungsenergien He I_α und He II_β für den Cer- und den Lanthanfilm aufgenommen. In diesem Abschnitt werden verschiedene Schnitte durch diese Volumen gezeigt und miteinander verglichen. Außerdem werden LDA+U- und DMFT-Rechnungen präsentiert, welche bei der Interpretation der gemessenen Spektren helfen.

5.3.1 Messungen im Valenzbandbereich

Um einen Überblick über den reziproken Raum zu bekommen, wird in Abb. 5.4 die Fermifläche des CePt₅-Films gezeigt ($T \approx 20$ K). Die Grenzen der reziproken Einheitszellen sind mit weißen Hilfslinien gekennzeichnet, die Hochsymmetriepunkte der Oberflächenbrillouinzone mit $\bar{\Gamma}$, \bar{K} und \bar{M} . Die Achsen des reziproken Raumes stehen senkrecht aufeinander und werden mit k_x , k_y und k_z bezeichnet, wobei k_z senkrecht zur gezeigten Abbildungsebene steht. Die Nummern in weißen Kreisen bezeichnen markante Bänder. Sie werden im gesamten Kapitel einheitlich benutzt um den Überblick in der komplizierten, dreidimensionalen Bandstruktur zu wahren. Die grauen Pfeile geben die Positionen von EDMs in verschiedenen, folgenden Abbildungen an.

Die Abbildung zeigt, dass die Fermifläche die Sechsfachsymmetrie der Gitterstruktur widerspiegelt und aus vielen Leitungsbändern besteht. Rund um die $\bar{\Gamma}$ -Punkte erkennt man kreisförmige Fermiflächen, welche von lochartigen Bändern ① stammen. Um diesen zentralen Kreis ordnen sich sechs Leitungsbänder ② so an, dass ein davidsternförmiges Gebilde entsteht. In der zweiten Brillouinzone werden noch weitere scharfe Strukturen ③ sichtbar. Die starke Winkelabhängigkeit der Intensitäten zeigt, dass Matrixelementeffekte aufgrund des teilweise polarisierten Lichtes eine wichtige Rol-

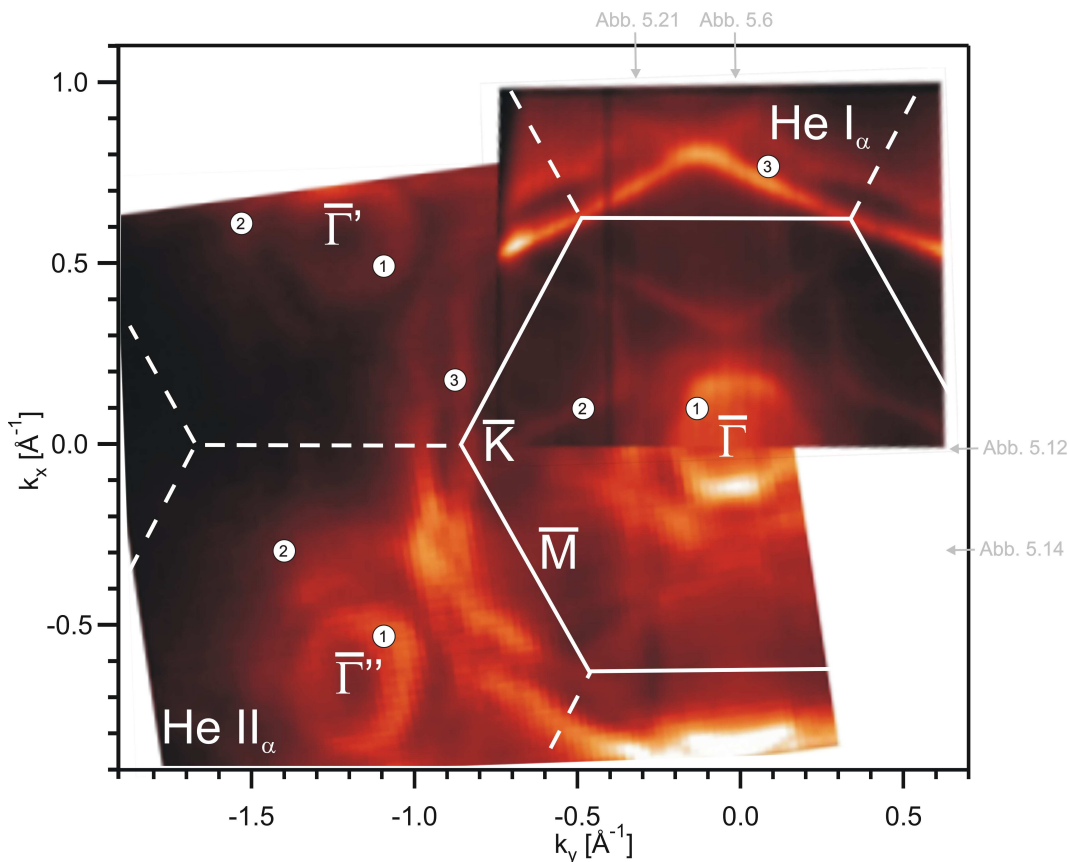


Abbildung 5.4: Experimentelle Fermifläche eines CePt_5 -Films. Das Spektrum rechts oben wurde mit Hilfe der He I_{α} -Linie erzeugt, der restliche Teil mit der He II_{α} -Linie. Die einzelnen $\bar{\Gamma}$ -Punkte sind klar an den kreisförmigen Gebilden zu erkennen. Die Grenzen der Brillouinzone sind mit weißen Hilfslinien gekennzeichnet. Weißen Kreise mit Nummern bezeichnen markante Bänder, die grauen Pfeile geben die Positionen von EDMs in verschiedenen, folgenden Abbildungen an.

le spielen. Abgesehen von den scharfen Strukturen, gibt es viele unscharfe Intensitätsunterschiede im Untergrund, die auf weitere, intensitätsschwächere Bänder hinweisen.

Die gezeigte Fermifläche in Abb. 5.4 ist aus zwei Datensätzen zusammengesetzt: der Teil rechts oben wurde mit der He I_{α} -Linie angeregt, der Rest mit der He II_{α} -Linie. Es ist bemerkenswert, dass alle erwähnten scharfen Strukturen in beiden Datensätzen bei den gleichen k -Punkten zu finden sind. Intensitätsunterschiede können mit dem unterschiedlichen Photoionisationswirkungsquerschnitt erklärt werden [29]. Variiert man die Anregungs-

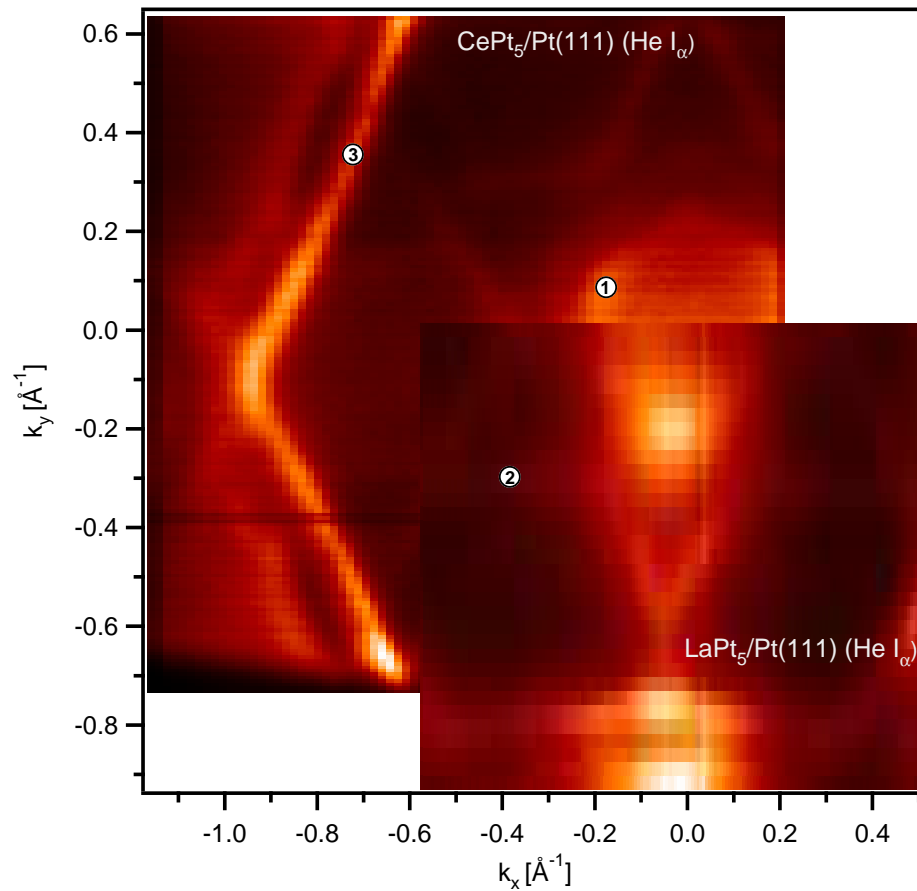


Abbildung 5.5: Experimentelle Fermiflächen einer CePt₅-Schicht im Vergleich zu einer isostrukturellen LaPt₅-Schicht. Beide Spektren wurden mit der He I_α-Linie angeregt. Die Form der Fermiflächen ähnelt sich sehr.

energie, so unterscheiden sich laut Gl. (2.8) die k_z -Werte der Spektren. Eine Unabhängigkeit der Dispersion von der Anregungsenergie bedeutet also eine Unabhängigkeit des Spektrums von k_z , oder mit anderen Worten eine zweidimensionale elektronische Struktur. Der Gleichheit der Fermiflächen legt nahe, dass die intensiven Bänder einen zweidimensionalen Charakter haben. Unterstützt wird diese Vermutung dadurch, dass die Strukturen in der zweiten Brillouinzone des He II_α-Spektrums der ersten Brillouinzone gleichen, was wegen Gl. (2.7) und (2.8) nur bei einer zweidimensionalen elektronischen Struktur möglich ist.

In Abb. 5.5 wird die Fermifläche eines CePt₅-Films im Vergleich zu der eines LaPt₅-Films gezeigt. Bei beiden diente die He I_α-Linie als Anregungsener-

gie, die Temperatur lag bei $T \approx 20$ K. Es ist klar zu erkennen, dass sich die Datensätze gleichen: sowohl der Kreis ① um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt, der Davidstern ② und die intensiven Bänder ③ in der zweiten Brillouinzone sind vorhanden. Wie schon in Ref. [129] gezeigt, ähneln sich nicht nur die Gitterstrukturen der beiden Schichten, sondern auch die elektronische Struktur und lassen einen tiefgehenden Vergleich zu.

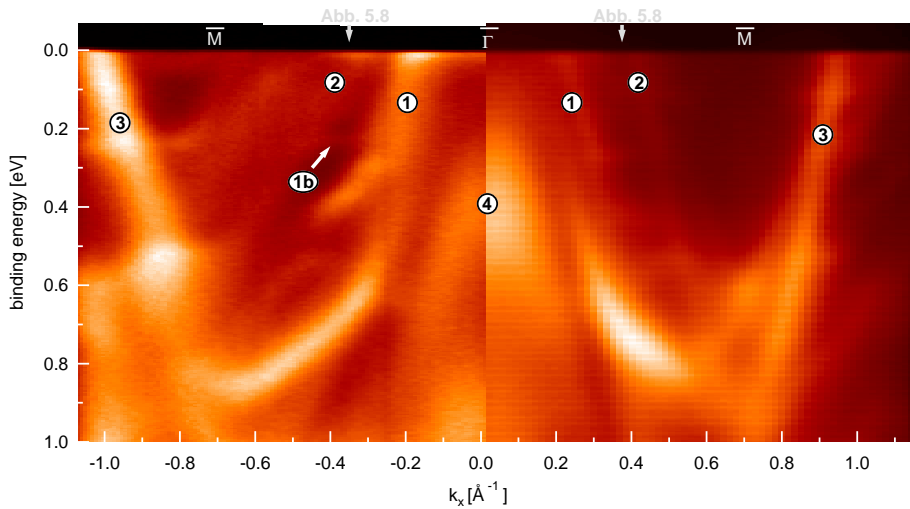


Abbildung 5.6: Experimentelle Photoemissionsspektren eines CePt_5 -Films entlang der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Linie bei unterschiedlichen Anregungsenergien (links $\text{He II}\alpha$, rechts $\text{He I}\alpha$). Die Dispersion und Bindungsenergien der Spektren sind gleich, was auf eine zweidimensionale elektronische Struktur hindeutet. Anhand der Intensitätsunterschiede können die $4f$ -Anteile an den Bändern in der Nähe der Fermienergie herauskristallisiert werden. Die grauen Pfeile geben die Positionen der EDCs in Abb. 5.8 an.

Im Weiteren werden nun beispielhaft einige Dispersionen $E(k)$ entlang verschiedener Pfade durch den reziproken Raum gezeigt. Mit Hilfe des im Vergleich zur $\text{He I}\alpha$ -Linie viel höheren Photoionisationsquerschnittes der $\text{He II}\alpha$ -Linie für die $4f$ -Elektronen [29] (relativ zu den Leitungsbandelektro-nen) und der Gegenüberstellung von Cer- und Lanthanfilmen werden die Signaturen der $4f$ -Elektronen herausgestellt. Abb. 5.6 zeigt die Spektren eines CePt_5 -Films entlang der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung (s. Abb. 5.4). Links ist das $\text{He II}\alpha$ -Spektrum gezeigt, rechts das $\text{He I}\alpha$ -Spektrum. Trotz der starken Intensitätsunterschiede ist klar zu erkennen, dass sich die Dispersionen gleichen und somit die vermutete Zweidimensionalität der elektronischen Struktur bestätigt wird. Am $\bar{\Gamma}$ -Punkt gibt es ein lochartiges Band ④ bei $E_{\text{bind}} \approx 0.4$ eV und mehrere ebenfalls lochartige Leitungsbänder, welche den Kreis ① und

die Davidsternstruktur ② der Fermifläche bilden. Geht man weiter in Richtung \bar{M} -Punkt, erkennt man einige diffuse Leitungsbänder und dann sehr intensive Leitungsbänder ③. Diese gehören bereits zur zweiten Brillouinzone.

Die Intensitäten der Bänder unterscheiden sich zwischen den Datensätzen maßgeblich. Es sind jedoch zwei Merkmale besonders hervorzuheben. Das erste ist die Zunahme der Intensität des Leitungsbandes ① zur Fermienergie hin, sowie eine Intensitätserhöhung entlang der gesamten Fermikante im He II_α-Spektrum. Insbesondere ist die Intensität bei E_F in der Mitte des lochartigen Leitungsbandes ① um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt ($|k| < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$) sehr hoch, obwohl dort kein Band zu finden ist. Die Intensität stammt sehr wahrscheinlich von einer $4f$ -artigen Struktur kurz oberhalb der Fermikante – der Kondoresonanz. An Punkten, an denen sich die Leitungsbänder dieser Struktur nähern, findet eine Hybridisierung statt. Die Leitungsbänder ① sind daher in der Nähe der Fermienergie eine Mischung aus Leitungs- und $4f$ -Elektronen, was sich in der Zunahme der Intensität an der Fermikante bemerkbar macht. Wie im vorigen Kapitel gezeigt wurde, sollte neben der Kondoresonanz noch eine weitere $4f$ -Struktur – der SO-Partner der

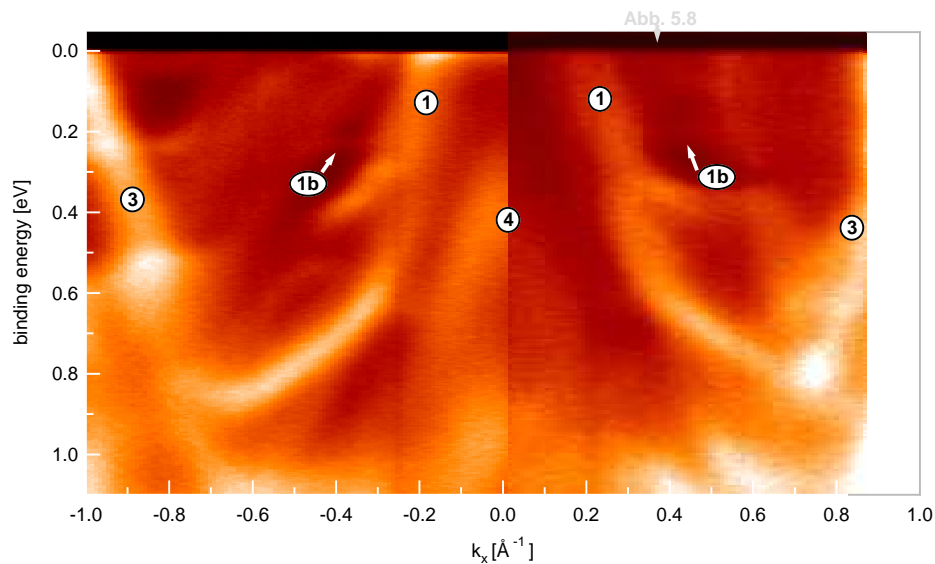


Abbildung 5.7: Gegenüberstellung des He II_α-Spektren einer CePt₅-Schicht (links) und einer isostrukturellen LaPt₅-Schicht (rechts). Bis auf kleine Bindungsenergieunterschiede gleichen sich die Dispersionen. Das Ausbleiben der Intensitätserhöhung bei E_F im rechten Bild zeigt, dass diese durch die $4f$ -Elektronen hervorgerufen wird und somit als Kondoresonanz bezeichnet werden kann.

Kondoresonanz – im Spektrum auftreten. Schaut man sich den Bereich um $E_{\text{bind}} \approx 250$ meV genauer an, so entdeckt man eine sehr schmale, nicht-dispersierende Struktur $\textcircled{1b}$ bei $E_{\text{bind}} = 230$ meV. Da $\textcircled{1b}$ nicht im He I $_{\alpha}$ -Spektrum ausgemacht werden kann, könnte diese Struktur wirklich der SO-Partner sein. Wie im Weiteren aber noch gezeigt wird, ist die Interpretation in diesem Fall nicht ganz eindeutig.

Abb. 5.7 zeigt eine Gegenüberstellung des Cer- und der Lanthanfilms, welche jeweils mit der He II $_{\alpha}$ -Linie angeregt wurden. Es zeigt sich, dass sich die Dispersionsrelationen sehr ähnlich sind. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass das zusätzliche 4*f*-Elektron des Cerfilms eine sehr gute Abschirmung der zusätzlichen positiven Ladung des Atomkerns bewirkt [129]. Dies bedeutet im atomaren Limit für die weiter vom Kern entfernten liegenden 5*d*-Elektronen, dass diese bei Cer und Lanthan effektiv das glei-

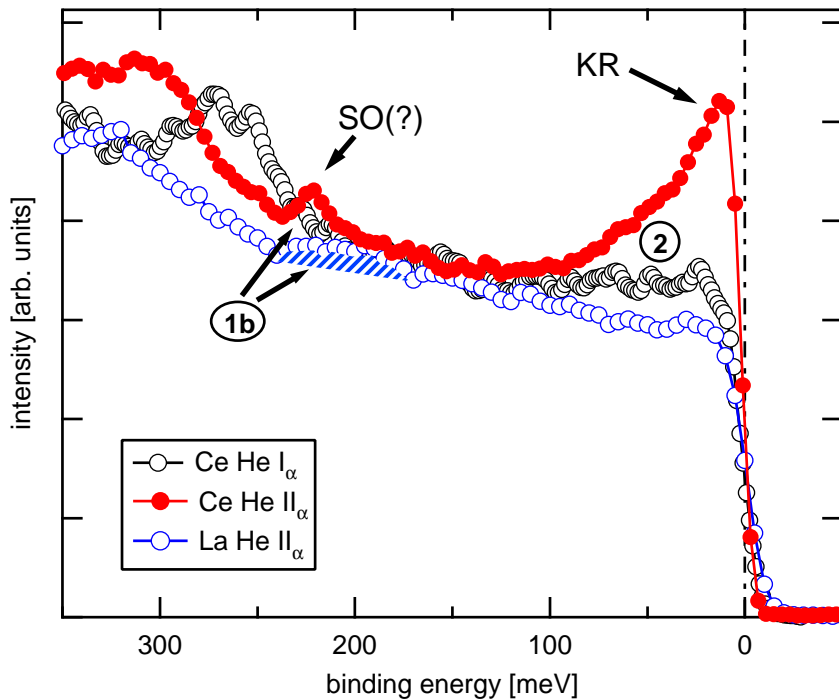


Abbildung 5.8: EDCs der verschiedenen Spektren bei $k_x = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$. Während beim CePt $_5$ -He II $_{\alpha}$ -Spektrum (rot) ein scharfer Peak bei $E_{\text{bind}} = 230$ meV zu erkennen ist, zeigt das LaPt $_5$ -Spektrum (blau) nur eine diffuse Intensitätserhöhung. Die Intensitätserhöhung dicht an der Fermikante im He II $_{\alpha}$ -Spektrum (vgl. rot mit schwarz) ist der Kondoresonanz zuzuschreiben.

che Potential spüren. Wie schon im He I $_{\alpha}$ -Spektrum in Abb. 5.6, fällt auch hier auf, dass die Intensität der Bänder beim Lanthanfilm zur Fermienergie hin nicht zunimmt (siehe z.B. Band ①). Dies ist ein weiterer Anhaltspunkt dafür, dass diese Intensitätszunahme auf die 4*f*-Elektronen zurückzuführen und deshalb nur im Cerfilm zu sehen ist.

Betrachtet man den Bereich um $E_{\text{bind}} \approx 250$ meV genauer, so fällt auch beim Lanthanfilm eine diffuse Intensitätserhöhung (1b) auf. Um dies quantitativ zu untersuchen sind in Abb. 5.8 EDCs bei $k_x = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ gezeigt – denn falls (1b) auch im LaPt₅-Film vorhanden ist, schließt das einen 4*f*-Ursprung dieser Struktur aus. Für das He II $_{\alpha}$ -Spektrum (rot) ist bei $E_{\text{bind}} = 230$ meV ein scharfer Peak (1b) zu erkennen. Die Intensität steigt in Richtung Fermienergie stark an, was aber größtenteils auf das Leitungsband ② zurückzuführen ist. Nur der letzte kleine Zipfel kurz unterhalb von E_F ist der Kondoresonanz zuzuschreiben. Die beiden anderen Kurven zeigen auf den ersten Blick keine der beiden 4*f*-Merkmale. Im He I $_{\alpha}$ -Spektrum (schwarz) ist zwar wegen Band ② ein flaches Ansteigen der Intensität in Richtung E_F zu erkennen, kurz vor der Fermikante nimmt die Intensität allerdings ab und die KR ist nicht zu erkennen. Das Lanthanspektrum (blau) zeigt aber bei genauerem Hinsehen eine schwache Intensitätserhöhung durch (1b) zwi-

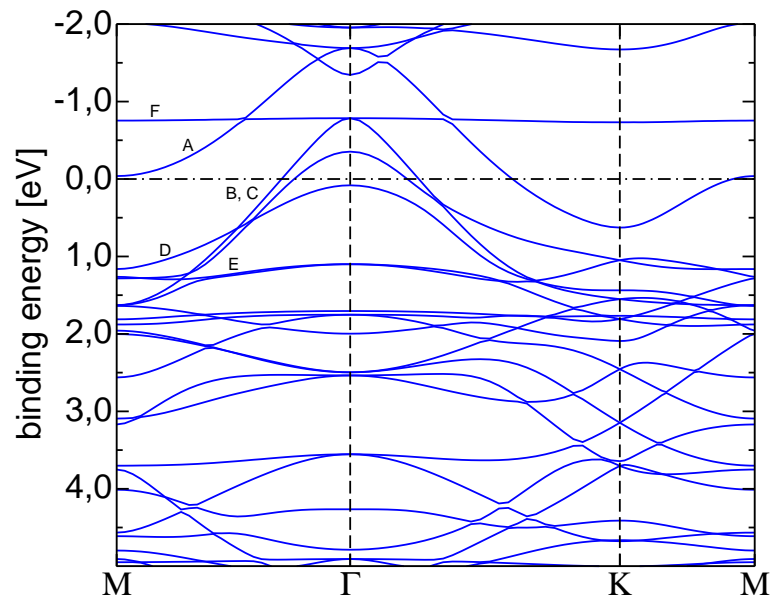


Abbildung 5.9: LDA+U-Bandstruktur eines LaPt₅-Volumenkristalls. Die Leitungsbander A, B, C und die Bänder D, E haben überwiegend 5*d*-Charakter. Das 4*f*-Band F befindet sich im unbesetzten Teil. [139]

schen $E_{\text{bind}} = 200$ meV und 250 meV. Die Breite könnte auf die schlechtere Qualität des Films zurückzuführen sein. Aus den bisher gezeigten Daten lässt sich daher Struktur $(\bar{1}\bar{b})$ nicht klar als SO-Partner der Kondoresonanz identifizieren.

Um mehr Klarheit in die elektronische Struktur zu bringen wurden LDA+U-Bandstrukturen berechnet [139]. Aufgrund bekannter Schwierigkeiten bei der Berechnungen von f -Elektronen [140] wurden die Rechnungen für LaPt_5 durchgeführt. Die oben gezeigten Spektren zeigen aber, dass ein Vergleich mit der Leitungsbandstruktur (ohne den $4f$ -Beitrag) der CePt_5 -Filme aber dennoch gerechtfertigt erscheint. Abbildung 5.9 zeigt die Bandstruktur eines Volumeneinkristalls von LaPt_5 (siehe auch Abb. 1 – 3 im Anhang). In der näheren Umgebung der Fermienergie sind hauptsächlich d -artige Bänder zu erkennen (Bänder A bis E). Das $4f$ -Band ist unbesetzt und liegt oberhalb von E_F (Band F). Es ist zu erkennen, dass die Volumenbandstruktur die Fülle der Strukturen in den experimentellen Spektren nicht erklären kann. Außerdem wurde in den obigen Abbildungen gezeigt, dass die intensivsten Strukturen zweidimensionalen Charakter haben und damit an der Oberfläche lokalisiert sind. Daher wurden *slab-layer*-Rechnungen für die in Abb. 5.2 gezeigte Einheitszelle durchgeführt. Auch diese können nur

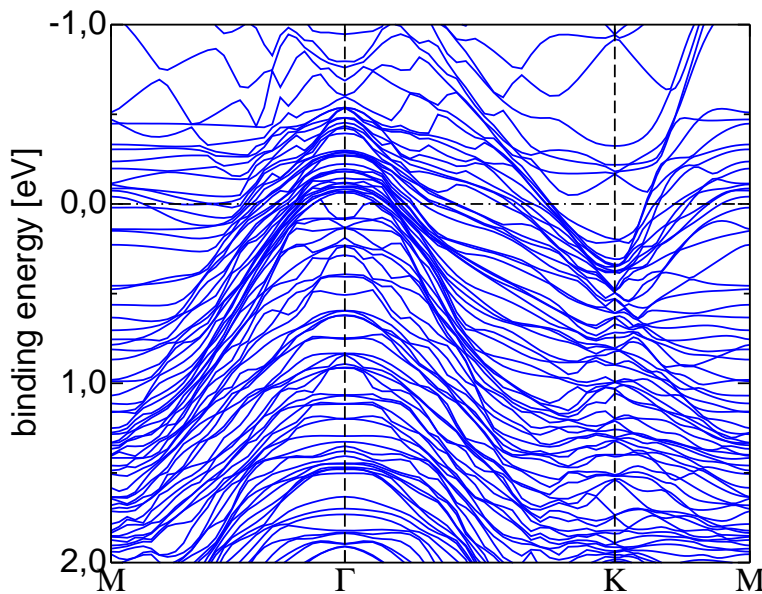


Abbildung 5.10: LDA+U-Bandstruktur eines $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ -Slab-layers. Die Einheitszelle ist in Abb. 5.2 zu sehen. Aus den Rechnungen geht nicht hervor, welche Bänder an der Oberfläche lokalisiert sind. [139]

als Näherung betrachtet werden, da die präparierte Schicht mit Sicherheit dicker war als nur eine Monolage. Aufgrund des großen technischen Aufwands der *slab-layer*-Rechnungen war es jedoch nicht möglich, noch größere Einheitszellen – oder idealerweise einen halbbunendlichen Raum – zu berechnen.

In Abb. 5.10 sind die Ergebnisse der Berechnungen zu sehen. Aufgrund der großen Einheitszelle sind im Bereich von $E_{\text{bind}} = 10$ eV bis -10 eV mehr als 800-Bänder zu finden (siehe Abb. 4 im Anhang). Welche davon an der Oberfläche lokalisiert sind, welche im CePt₅-Film und welche im Pt-Substrat konnte nicht festgestellt werden. Der Vergleich mit den Photoemissionsspektren ist deshalb nur als qualitativ zu betrachten. Dennoch können einige sehr wichtige Informationen gefunden werden. Zwischen $\bar{\Gamma}$ und \bar{M} sind im

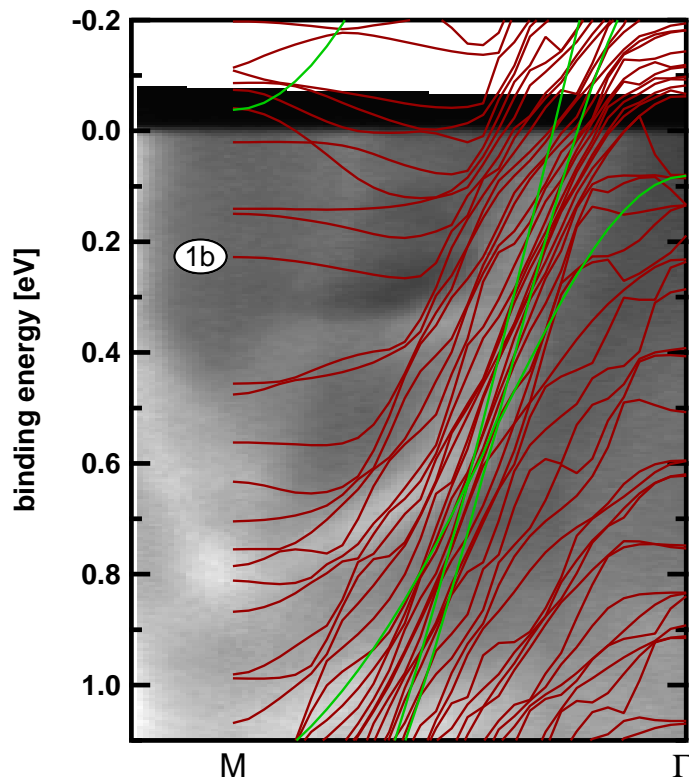


Abbildung 5.11: Vergleich der LDA+U-Bandrechnungen mit dem Spektrum eines LaPt₅-Films. Die grünen Linien geben die Bandstruktur des Volumens wieder, die roten Linien stammen von den *Slab-layer*-Rechnungen. Die Struktur (1b) kann durch die flachen Bänder bei $E_{\text{bind}} \approx 200$ meV erklärt werden.

Bereich von $E_{\text{bind}} = 0.1$ eV bis 0.3 eV einige nur kaum dispergierende Bänder mit d -Charakter zu erkennen. Vergleicht man die Rechnungen mit dem Spektrum des Lanthanfilms (siehe Abb. 5.11), wird klar, dass diese Bänder die in Abb. 5.8 beobachtete Struktur $\textcircled{1b}$ zumindest für den Lanthanfilm erklären können. Auch die Bänder bei höheren Bindungsenergien werden in der Nähe des M -Punktes gut wiedergegeben. Hingegen können die in grüner Farbe gezeigten Volumenbänder die Strukturen nicht erklären.

Um der Bedeutung der scharfen Struktur $\textcircled{1b}$ im Cerfilm bei $E_{\text{bind}} = 230$ meV näher zu kommen, wird in Abb. 5.12 die $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung gezeigt. Auf der linken Seite ist wieder das He II_α -Spektrum, auf der rechten Seite das He I_α -Spektrum zu sehen. Auch hier zeigt sich im He II_α -Spektrum wieder der Anstieg der Intensität der Leitungsbänder $\textcircled{1}$ und $\textcircled{2}$ zur Fermienergie hin. Eine zweite Besonderheit findet sich, wie schon in der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung, bei $E_{\text{bind}} = 230$ meV: bei $k_y = -0.4 \text{ \AA}^{-1}$ knickt das von höheren Bindungsenergien kommende Band bei $\textcircled{1b}$ abrupt in Richtung $\bar{\Gamma}$ -Punkt ab. Nach einer Bandlücke von etwa 100 meV scheint dann das Band seinen ursprünglichen Verlauf als Band $\textcircled{2}$ weiter fortzusetzen. Es sieht so aus, als ob das von unten kommende Band mit einer Struktur bei $E_{\text{bind}} = 230$ meV hybridisiert und eine Kreuzung deshalb vermieden wird. Durch ein schrittweises Verfolgen von $\textcircled{1b}$ in den über 80 EDMs des vierdimensionalen Datensatzes (siehe

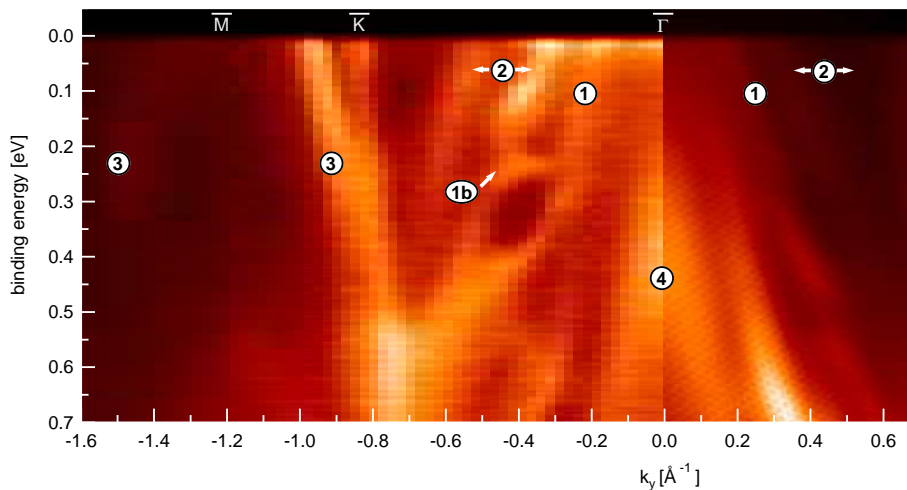


Abbildung 5.12: Vergleich des He II_α -Spektrums (links) mit dem He I_α -Spektrum des CePt₅-Films in $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung. Nahe der Fermikante kann auf der linken Seite wieder eine Intensitätserhöhung festgestellt werden, welche von der kurz oberhalb von E_F liegenden Kondoresonanz stammt.

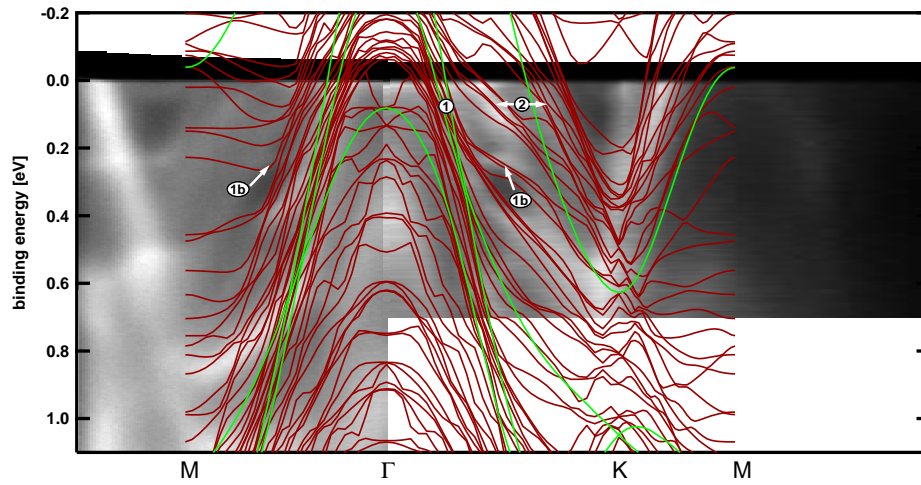


Abbildung 5.13: Vergleich der LDA+U-Bandstruktur für Volumen (grün) und Slab-layer (rot) mit den experimentellen Daten (He II α , CePt₅/Pt(111)). Der weiße Pfeil kennzeichnet die im Text näher diskutierte Stelle in der Bandstruktur.

Abb. 2.2) kann diese Struktur mit $\overline{1b}$ in Abb. 5.6 identifiziert werden.

Ein Hinweis darauf, dass man auch in diesem Fall wahrscheinlich den Verlauf der Bänder mit der LaPt₅-Bandstruktur an der Oberfläche erklären kann, gibt der Vergleich des He II α -Spektrums des CePt₅-Films mit den Bandstrukturrechnungen in Abb. 5.13. Man erkennt, dass das Abknicken der LDA+U-Bänder bei $\overline{1b}$ nicht ganz so scharf ist wie im experimentellen Spektrum, aber die Struktur qualitativ erklären kann. Aus dem Vergleich wird außerdem klar, dass $\overline{1b}$ die Fortsetzung des Bandes $\overline{1}$ ist (daher auch die Bezeichnung $\overline{1b}$). Allgemein kann gesagt werden, dass die LDA+U-Bandstruktur die Daten des CePt₅-Films sehr gut beschreibt. Zum Beispiel wird auch das Auslaufen der Bänder vom $\bar{\Gamma}$ - zum \bar{M} -Punkt hin gut wiedergegeben. Erwähnenswert sind wieder die flachen Strukturen zwischen $E_{\text{bind}} = 150$ meV und 250 meV. Sie könnten die in Abb. 5.8 und 5.6 beobachtete scharfe Struktur $\overline{1b}$ erklären.

Um den Ursprung der 230 meV-Struktur vollständig zu klären, wird in den folgenden Abbildungen die Dispersion entlang einer Richtung parallel zu $\bar{\Gamma}\bar{K}$ aber bei $k_x = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ betrachtet (vgl. Abb. 5.4). Diese Linie liegt genau in der Mitte zwischen $\bar{\Gamma}\bar{K}$ und $\bar{\Gamma}\bar{M}$. Aufgrund der Zweidimensionalität des beobachteten Systems sieht die Dispersion deshalb in beiden durchschnittlichen Brillouin-zonen gleich aus, die Zonengrenze bildet in der Abbildung eine Spiegelachse. In Abb. 5.14 wird diese Symmetrie sehr schön gezeigt, je-

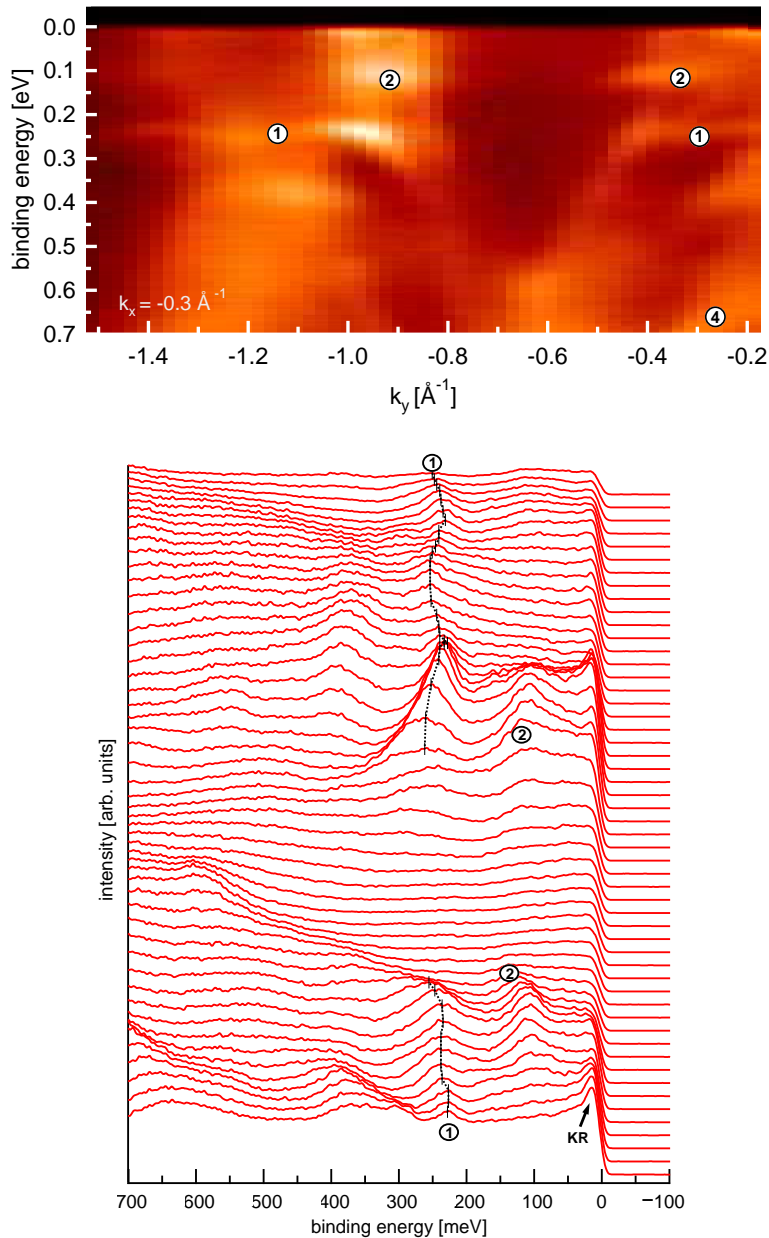


Abbildung 5.14: Oben: Photoemissionspektrum parallel zu $\bar{\Gamma}\bar{K}$, aber bei $k_x = 0.3 \text{\AA}^{-1}$. Eine nur wenig dispergierende Struktur ist klar bei $E_{\text{bind}} \approx 230 \text{ meV}$ zu erkennen. Bemerkenswert ist auch die Gleichheit der elektronischen Struktur in beiden Brillouinzone. Unten: Wasserfalldiagramm der oberen Abbildung. Die schwarzen Linien kennzeichnen der Verlauf des lokalen Maximums bei $E_{\text{bind}} \approx 230 \text{ meV}$.

doch ergeben sich durch Matrixelementeffekte einige Intensitätsunterschiede. Besonders auffällig ist das schmale, scharfe Band bei $E_{\text{bind}} \approx 230$ meV, sowie das ca. 100 meV darüber liegende. Wieder können durch Verfolgen der Dispersion im vierdimensionalen Datensatz (s. Abb. 2.2) mit den Bändern ① (bzw. ①b) und ② identifiziert werden. Die EDCs im unteren Teil des Bildes zeigen, dass die Dispersion des Bandes ① nur 30 meV beträgt und somit in der gleichen Größenordnung liegt wie die Halbwertsbreite. Allerdings ist das Band nicht im gesamten k -Bereich zu erkennen, wie man es für den SO-Partner der Kondoresonanz erwarten würde.

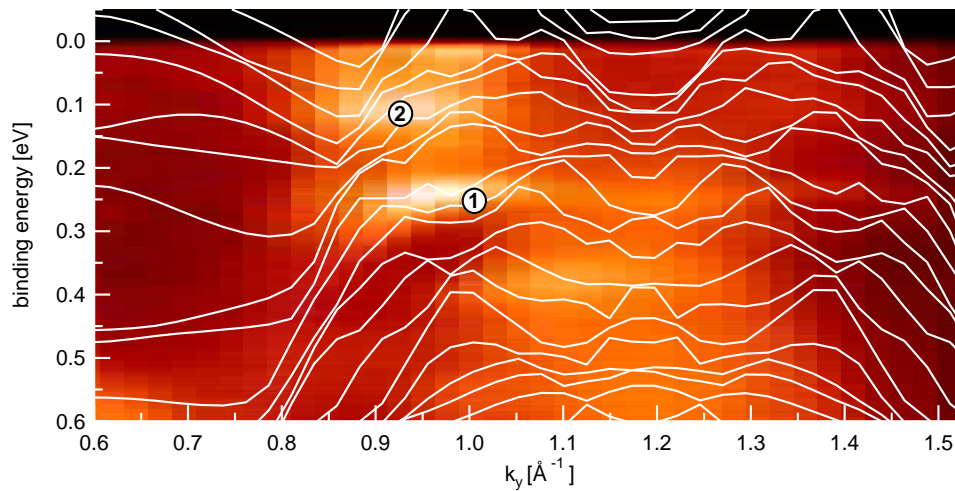


Abbildung 5.15: Vergleich der Photoemissionsdaten des Schnittes parallel zu $\bar{\Gamma}\bar{K}$, aber bei $k_x = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ mit den Bändern aus der LDA+U-Rechnung. Die Abbildung zeigt eine qualitative Übereinstimmung.

In Abb. 5.15 werden die experimentellen Daten entlang derselben Richtung mit den Ergebnissen der LDA+U-Rechnung für die LaPt₅-Schicht verglichen. Es ist zu erkennen, dass die LDA+U-Rechnung ebenfalls einige, kaum dispergierende Bänder bei ① und ② zeigt. Auch die qualitative Dispersion stimmt: ein leichtes Steigen der Bindungsenergie zum Hochsymmetriepunkt hin und auch das Fehlen der scharfen Strukturen für $k < 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ im Bereich des Bandes ① stimmt mit den experimentellen Daten überein. Da aus den LDA+U-Daten nicht hervorgeht, welche der Bänder wirklich an der Oberfläche des Films lokalisiert sind, kann leider nicht geklärt werden, warum in den experimentellen Daten vergleichsweise wenige, dafür aber sehr scharfe Strukturen gesehen werden.

Die in diesem Abschnitt gezeigten Vergleiche von Spektren der CePt₅-Filme,

LaPt₅-Filme und Bandstrukturrechnungen zeigen, dass die Struktur (1b) zu Band ① gehört und nicht der SO-Partner der Kondoresonanz ist. Diese ist andererseits in allen gezeigten He II_α-Spektren klar zu erkennen. Beispielsweise fällt im unteren Teil der Abb. 5.14 wieder das Ansteigen der Intensität an der Fermienergie auf. Die Intensität der scharfen Struktur an der Fermikante – der Ausläufer der Kondoresonanz – ist allerdings vergleichbar mit der Intensität der Bänder ① und ②. Im exemplarischen SIAM-Spektrum aus Abb. 3.7 wird klar, dass der SO-Partner dagegen eine vergleichsweise geringe Intensität besitzen sollte und daher im Untergrund der vielen Bänder untergehen könnte und in den UPS-Spektren nicht beobachtet werden kann. Die weiter hinten gezeigten ResPES-Messungen zeigen, dass ein SO-Partner bei $E_{\text{bind}} \approx 250$ meV zu beobachten ist (siehe Abschnitt 5.4).

5.3.2 Hochaufgelöste Messungen im Bereich von E_F

Aufgrund der viel schlechteren Zählrate im hochaufgelösten Detektormodus ($\Delta E = 4.3$ meV) wurden nur Messungen im Bereich des $\bar{\Gamma}$ -Punktes in $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung durchgeführt. Aus den oben gezeigten Übersichtsspektren geht hervor, dass der Einfluss der 4*f*-Elektronen in diesem Bereich besonders stark zu erwarten ist. In Abb. 5.16 wird die Temperaturentwicklung des Bandes ① gezeigt; die Temperaturen waren von oben nach unten 13 K, 34 K und 66 K. Die obere Abbildung zeigt in hoher Auflösung, was schon in den Übersichtsspektren gezeigt wurde: die Intensität des Leitungsbandes steigt zur Fermienergie hin an. Zusätzlich kann im Bereich von E_F bis $E_{\text{bind}} \approx 10$ meV ein leichtes Abknicken des Leitungsbandes zum $\bar{\Gamma}$ -Punkt hin festgestellt werden. Mit steigender Temperatur werden beide Besonderheiten schwächer. Bei $T = 66$ K im unteren Bild ist kein Intensitätsanstieg mehr sichtbar.

Um den Einfluss der Fermiverteilung auf die Temperaturentwicklung zu unterdrücken und den thermisch besetzten Teil des Spektrum zusätzlich sichtbar zu machen, werden die gleichen Spektren in Abb. 5.17 in ferminormierter Version gezeigt. Dabei sind die schwarz-weiß gefleckten Bereiche die nicht mehr zugänglichen Energien oberhalb von $\sim 5k_B T$ (Untergrundrauschen, siehe Abschnitt 2.1.3)).

Bei der kältesten gemessenen Temperatur von $T = 13$ K zeigt sich, dass das Intensitätsmaximum im Vergleich zu den unnormierten Daten zur Fermienergie hin verschoben erscheint. Außerdem tritt bei großen k -Werten eine weitere, sehr scharfe, nicht dispergierende Struktur knapp oberhalb von E_F auf. Diese Struktur scheint unabhängig vom Leitungsband zu sein, wie ein

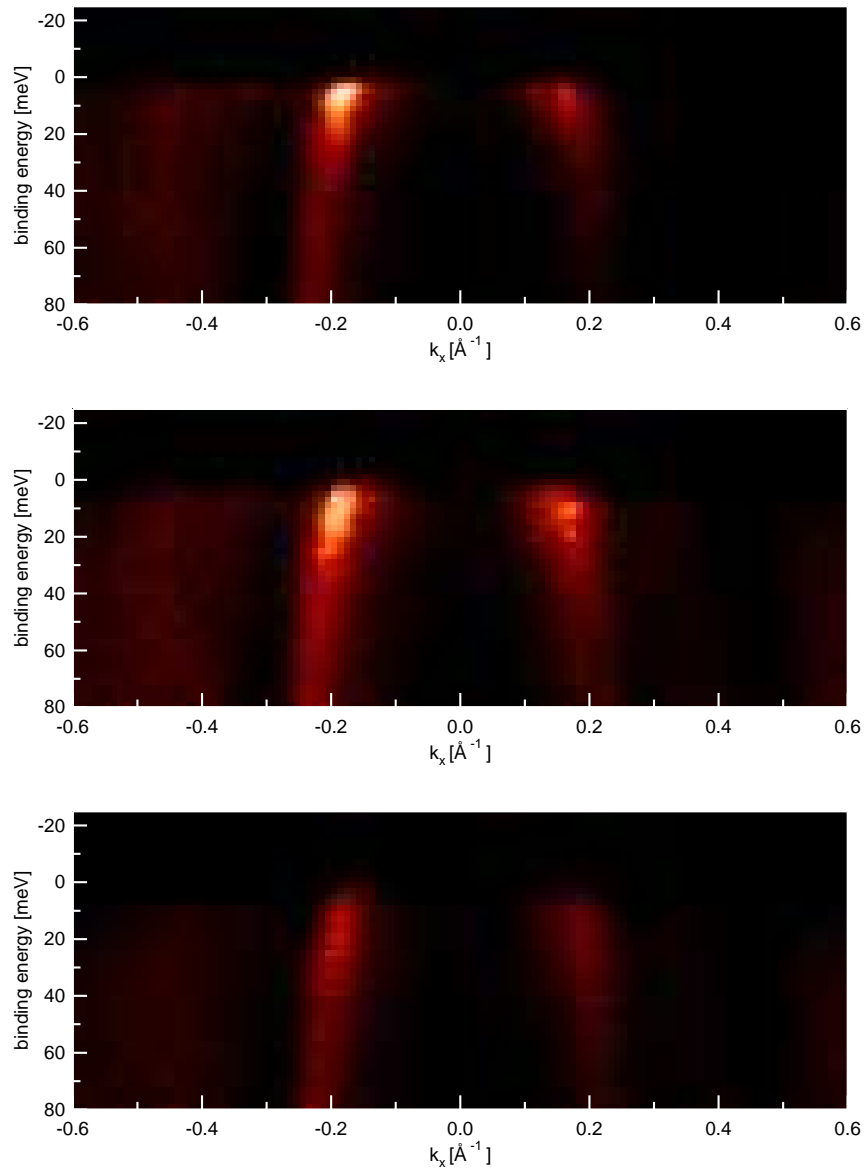


Abbildung 5.16: Temperaturserie der Bandstruktur von CePt₅ in $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung mit hoher Auflösung ($\Delta E = 4.3$ meV, He II α). Die Temperatur betrug von oben nach unten 13 K, 34 K und 66 K. Man erkennt deutlich, dass die Intensität an der Fermikante mit steigender Temperatur abnimmt.

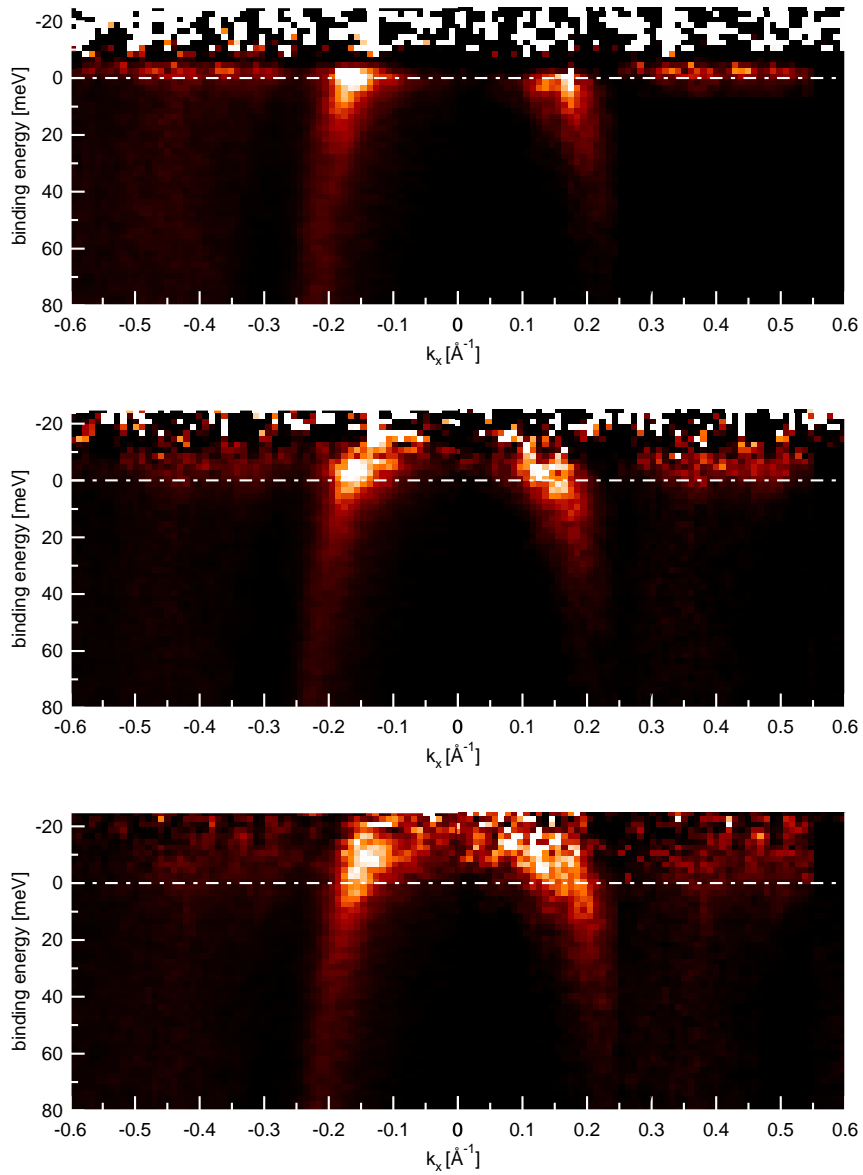


Abbildung 5.17: Fermi normierte Version der Spektren aus Abb. 5.16. Der nicht mehr zugängliche Bereich bei $E > 5k_B T$ ist an den schwarz-weißen Fluktuationen erkennbar. Es ist klar erkennbar, wie die Kondoresonanz mit steigender Temperatur an Intensität verliert und sich weiter von der Fermikante entfernt.

Absinken der Intensität bei $|k| = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ suggeriert. Integration der EDCs über für $|k| > 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ und für $|k| < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ – das Leitungsband wird also ausgelassen – zeigt tatsächlich, dass die Intensitätsmaxima der beiden Bereiche um $\Delta = 5 \text{ meV}$ auseinander liegen (s. Abb. 5.18). Wegen der endlichen Auflösung geht aus den experimentellen Daten nicht hervor, ob eine

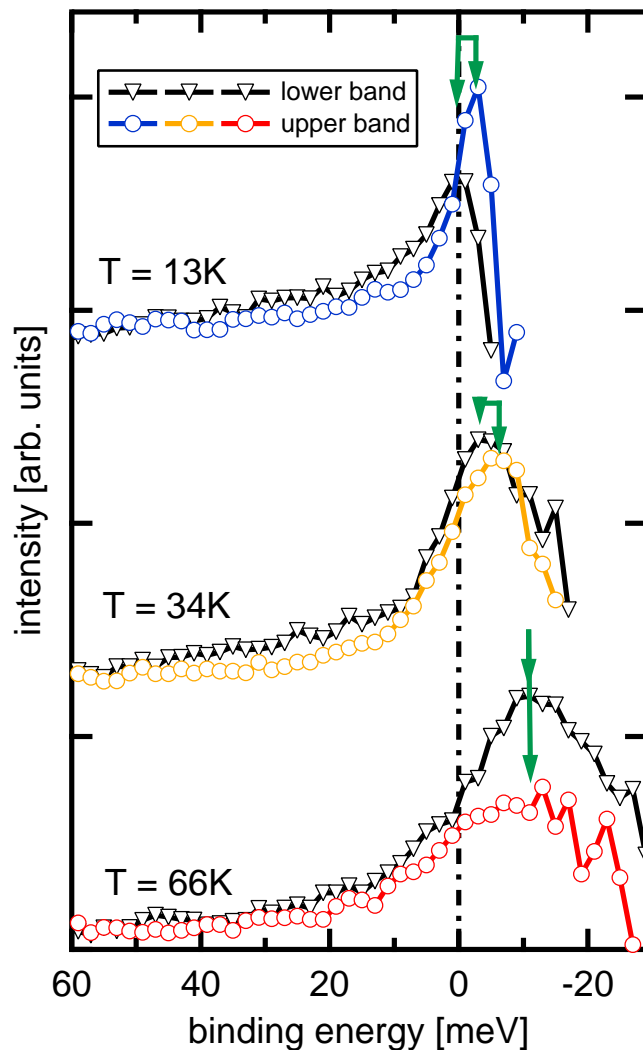


Abbildung 5.18: Integration der EDCs über für $|k| > 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ (bunt) und für $|k| < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ (schwarz). Die Abbildung zeigt, dass die Intensitätsmaxima der beiden Bereiche bei $T = 13 \text{ K}$ um $\Delta = 5 \text{ meV}$ auseinander liegen. Das System befindet sich demnach in einem kohärenten Zustand oder einem Vorläufer davon.

vollständige Separation der Peaks vorliegt, die elektronische Struktur also in einem kohärenten, mean-field-artigen Zustand ist. Ein Vergleich mit DMFT-Rechnungen aus [65] zeigt allerdings, dass die Separation der Intensitätsmaxima die Vorboten des kohärenten Zustandes sind und sich das hier beobachtete System zumindest in diesem Übergangsbereich befindet.

Wird die Temperatur erhöht, so wird das Abknicken des Leitungsbandes sehr deutlich sichtbar (s. Abb. 5.17). Außerdem erkennt man in den winkelaufgelösten Spektren, wie die Struktur bei $|k| > 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ an Schärfe und Intensität verliert und sich weiter von der Fermikante entfernt – ein Verhalten wie man es von der Kondoresonanz im SIAM kennt. Hingegen wird die Struktur am $\bar{\Gamma}$ -Punkt zwar auch breiter und entfernt sich von der Fermikante (s. Abb. 5.18), gewinnt aber an spektraler Intensität. Bei $T = 66 \text{ K}$ lässt sich kein Unterschied in der Bindungsenergie der Strukturen für kleine bzw. große $|k|$ -Werte feststellen.

Qualitativ lässt sich in den oben gezeigten Daten der Übergang eines Kondosystems vom *Single-Impurity*-Regime zu einem kohärenten Kondogitter deutlich beobachten: mit fallender Temperatur beginnt sich die Kondoresonanz in zwei separate Strukturen aufzuteilen. Deren Temperaturverhalten ist unterschiedlich und weicht auch im Falle des unteren Bandes signifikant vom SIAM ab.

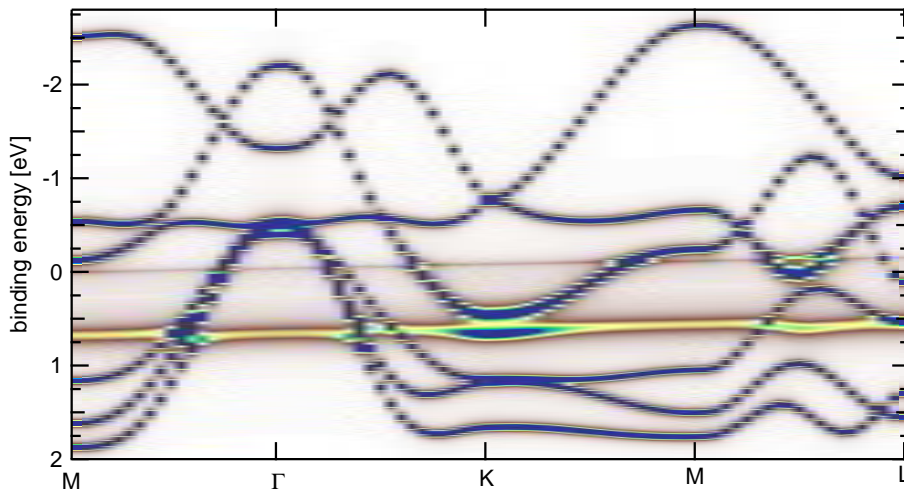


Abbildung 5.19: DMFT-Spektralfunktion des Hamiltonoperators 5.1 ($V = 0.3 \text{ eV}$, $U_f \rightarrow \infty$, $\varepsilon_f = 0.6 \text{ eV}$). Die nicht dispergierenden Strukturen bei E_F und bei $E_{\text{bind}} = 0.6 \text{ eV}$ sind die Kondoresonanz und die $4f^1 \rightarrow 4f^0$ -Ionisationsstruktur.

Um ein quantitatives Verständnis der hier gezeigten temperaturabhängigen Daten zu bekommen, wurden erste DMFT-Simulationen für das System durchgeführt [141]. Um die Rechnungen so realistisch wie möglich zu machen, aber den Aufwand im realisierbaren Bereich zu halten, wurde die LaPt₅-LDA+U-Volumenbandstruktur (s. Abb. 5.9) als Ausgangspunkt benutzt. An die Bandstruktur wurde dann ein *Tight-Binding*-Fit mit sechs *s*-artigen Orbitalen gemacht und so der Hamiltonoperator des ungestörten Systems H_{LaPt_5} gefunden. Für die Simulation des CePt₅-Spektrums wurden

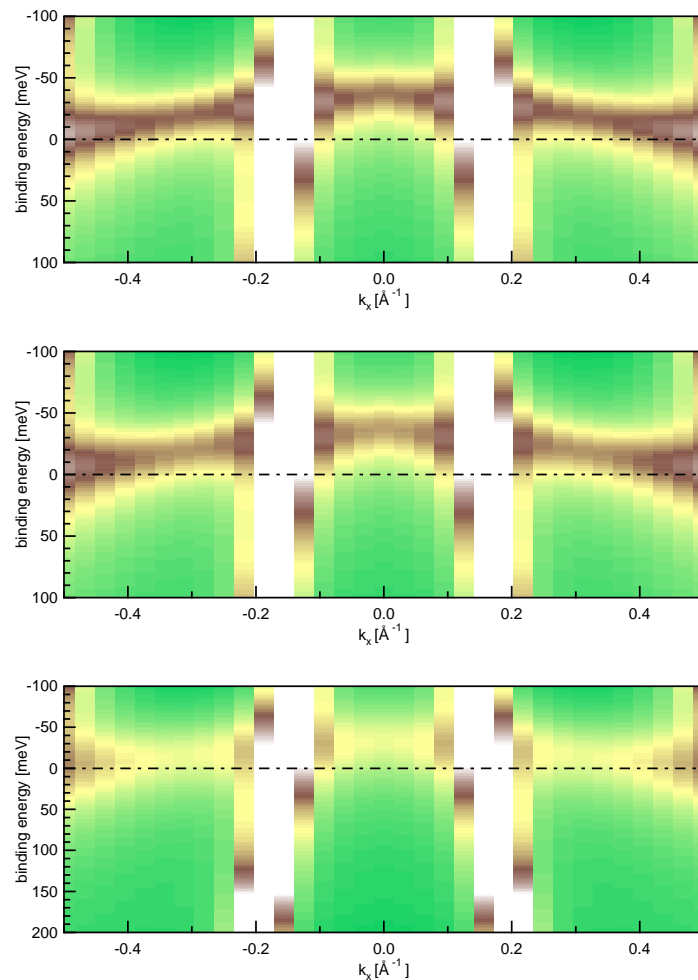


Abbildung 5.20: Temperaturentwicklung der DMFT-Spektralfunktion im Bereich des Γ -Punktes. Die Temperaturen sind von oben nach unten 19 K, 58 K und 232 K. Es ist klar zu erkennen dass die Intensität der $4f$ -Struktur kurz oberhalb der Fermikante stark temperaturabhängig ist.

dann ein zweifach entartetes $4f$ -Orbital, eine Hybridisierung V und eine Coulombabstoßungsterm U hinzugefügt:

$$H_{\text{CePt}_5} = H_{\text{LaPt}_5} + \varepsilon_f \sum_{i,\sigma} f_{i,\sigma}^\dagger f_{i,\sigma} + U \sum_i \left(\sum_{\sigma} f_{i,\sigma}^\dagger f_{i,\sigma} - 1 \right)^2 + V \sum_{i,\sigma} (f_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} + H.c.) \quad (5.1)$$

Der Operator wurde dann im Rahmen der DMFT gelöst. Als *impurity-solver* diente die NCA, die Hybridisierung wurde in einem ersten Versuch mit $V = 0.3$ eV angenommen, das $4f$ -Einteilchenniveau bei $\varepsilon_f = 0.6$ eV festgesetzt. Abb. 5.19 zeigt das Ergebnis dieser Rechnungen bei $T = 19$ K. Neben den sechs s -artigen Bändern sind zwei weitere Strukturen zu erkennen: das $4f$ -Einteilchenniveau bei $E_{\text{bind}} = 0.6$ eV und eine scharfe Struktur kurz oberhalb von E_F – die Kondoresonanz. Diese zeigt bei tiefen Temperaturen eine kleine Dispersion, was suggeriert, dass sich das System in einem kohärenten Zustand befindet. Sowohl die Kondoresonanz als auch die Ionisationsstruktur zeigen Anzeichen einer Hybridisierung mit den Leitungsbändern.

In Abb. 5.20 ist gezeigt, dass die $4f$ -Struktur an der Fermikante stark temperaturabhängig ist (Temperatur von oben nach unten: 19 K, 58 K, 232 K) und qualitativ die Ergebnisse der Photoemission wiedergibt. Quantitativ muss jedoch festgestellt werden, dass die Dispersion zu groß ist, die Struktur zu weit oberhalb von E_F liegt und die Temperaturabhängigkeit zwischen $T = 13$ K und 66 K zu schwach ist. Wahrscheinlich ist dies auf die Stärke der Hybridisierung zurückzuführen, die mit 0.3 eV für Cerverbindungen zu hoch angesetzt ist (vgl. $V_{\text{CeCu}_6} \sim 0.1$ eV). Eventuell spielt auch die experimentell nicht genau bekannte Lage des $4f$ -Einteilchenniveaus eine Rolle, sowie die Symmetrie der Leitungsbänder, die hier s -artig, in Wirklichkeit aber eher d -artig ist.

5.4 Resonante Photoemission

Wie schon in Kapitel 2 beschrieben, lassen sich mit Hilfe der resonanten Photoemission bestimmte Anteile des Spektrums verstärken. Für Cer bietet die $4d - 4f$ -Resonanz bei $h\nu = 122$ eV die niederenergetischste Möglichkeit – und damit die bestmögliche Auflösung – die $4f$ -Anteile in Resonanz zu spektroskopieren. Hingegen erreicht die $4f$ -Intensität kurz vor der Resonanz bei $h\nu = 115$ eV ein Minimum. Ein Vergleich zweier Spektren, die mit diesen Anregungsenergien aufgenommen wurden, liefert eine klare

Herauskristallisierung der $4f$ -Merkmale. Im diesem Abschnitt werden winkelaufgelöste ResPES-Messungen gezeigt, welche am HiSOR in Hiroshima gemacht wurden.

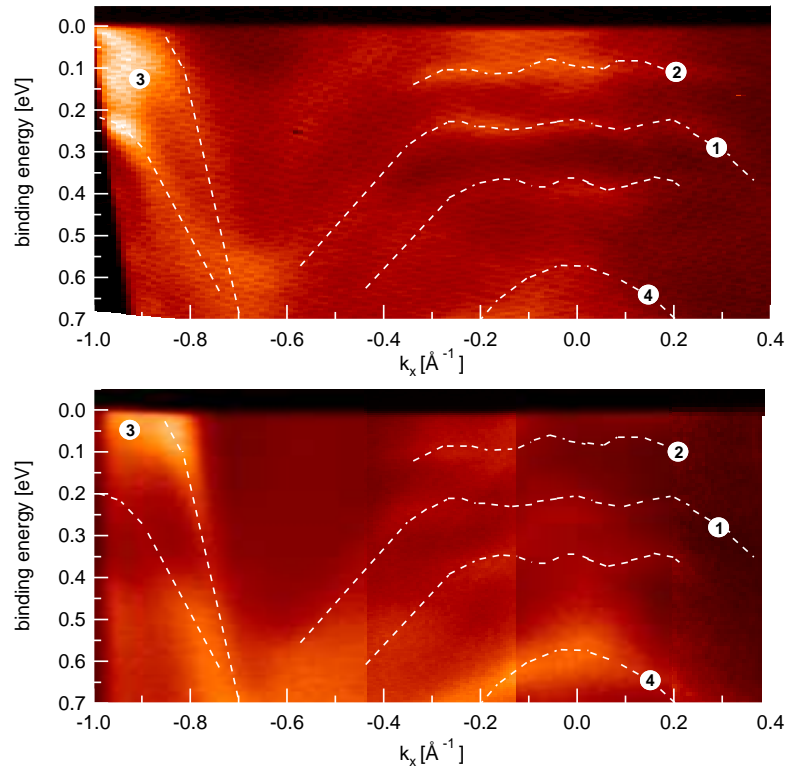


Abbildung 5.21: Vergleich von Photoemissionsspektren ($h\nu = 40.8$ eV) von CePt₅/Pt(111), welche entlang einer Richtung parallel zu $\bar{\Gamma}\bar{M}$, bei $k_y = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen wurden (vgl. Abb. 5.4). Das obere Spektrum wurde in Würzburg aufgenommen, das untere bei HiSOR. Die weiß gestrichelten Linien kennzeichnen die klar erkennbaren Bänder des oberen Spektrums. Alle Strukturen sind im unteren Bild wiederzufinden.

5.4.1 ResPES-Messungen im Valenzbandbereich

Die Präparation der CePt₅-Schichten in Hiroshima erfolgte formell auf die gleiche Weise wie im Labor in Würzburg. Aufgrund kleiner Unterschiede im experimentellen Aufbau – z.B. Sputtergun, Heizmechanismus – können sich trotzdem erhebliche Unterschiede der Oberflächenstruktur ergeben (siehe z.B. Ref. [142]). Leider stand an der BL-1 kein funktionieren-

des LEED zur Verfügung. Daher ist ein Vergleich der Spektren, welche mit He II $_{\alpha}$ -Anregungsenergie aufgenommen wurde die einzige Möglichkeit, einen aussagekräftigen Vergleich zu ziehen. Doch auch hier ergeben sich einige Schwierigkeiten: in Normalemission konnten nur sehr intensitätsschwache Spektren detektiert werden. Aufgrund der vollständigen Polarisierung des Synchrotronlichts könnte dies auf Matrixelementeffekte zurückzuführen sein. Eine starke Abhängigkeit der Spektren von der Polarisierung des Lichtes wurde schon bei anderen Seltenerdverbindungen festgestellt [114, 120]. Besonders die *d*-artigen Leitungsbänder können Intensitätsunterschiede von bis zu 95 % aufweisen [120].

Abb. 5.21 zeigt Daten, die entlang einer Richtung parallel zu $\bar{\Gamma}\bar{M}$, bei $k_y = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen wurden (vgl. Abb. 5.4). Das obere Spektrum wurde in Würzburg aufgenommen, das untere in Hiroshima. Die weiß gestrichelten Linien kennzeichnen die klar erkennbaren Bänder des oberen Spektrums. Man beachte wieder die kaum dispergierenden Bänder ① und ② zwischen $E_{\text{bind}} = 0.1 \text{ eV}$ und 0.4 eV , welche im vorigen Abschnitt als Oberflächenzustände entlarvt wurden (dieses Spektrum wurde allerdings in einer senkrechten Richtung zu Abb. 5.14 aufgenommen). Zeichnet man nun die gleichen Linien in das untere Spektrum ein, werden alle Strukturen wiedergefunden. Die auftretenden Intensitätsunterschiede sind vermutlich auf die unterschiedliche Polarisierung von Synchrotron- und Laborlicht zurückzuführen.

Wenn die elektronische Struktur des CePt₅-Films zweidimensional ist, wie im vorigen Kapitel gezeigt wurde, dann sollten die Bänder auch bei resonanter ($h\nu = 122 \text{ eV}$) und offresonanter Energie ($h\nu = 115 \text{ eV}$) zu erkennen sein. Abb. 5.22 zeigt deshalb die entsprechenden Dispersionen inklusive der weißen Hilfslinien. Es ist jedoch keins der Oberflächenbänder wiederzuerkennen. Das obere, resonante Spektrum zeigt als einzige erkennbare Struktur ein nicht dispergierendes Band bei $E_{\text{bind}} = 250 \text{ meV}$ und eine Intensitätserhöhung an der Fermikante. Diese ist besonders stark in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punktes bei $k_y = -1.2 \text{ \AA}^{-1}$. Erwähnenswert ist auch die Tatsache, dass das Band bei $E_{\text{bind}} = 250 \text{ meV}$ nicht nur im *k*-Bereich der weiß eingezeichneten Oberflächenstrukturen zu sehen ist, sondern im gesamten spektroskopierten Bereich. Das untere, offresonante Spektrum ist ebenfalls recht strukturlos und zeigt nur den Ansatz eines Leitungsbandes bei $k_y = -0.8 \text{ \AA}^{-1}$. Der Vergleich zwischen on- und offresonantem Spektrum zeigt, dass die nicht dispergierenden Strukturen an der Fermikante und bei $E_{\text{bind}} = 250 \text{ meV}$ *4f*-artig sind und mit der Kondoresonanz und deren Spin-Bahn-Partner bezeichnet werden können.

Die Unsichtbarkeit der Oberflächenbandstruktur in den hochenergetischen

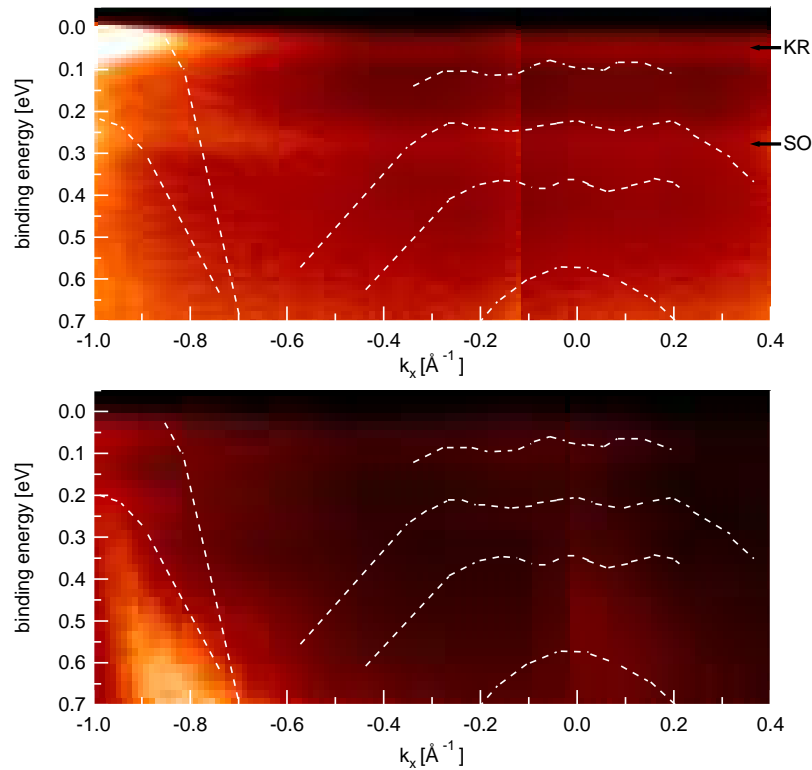


Abbildung 5.22: Vergleich von Photoemissionsspektren von CePt₅/Pt(111) entlang einer Richtung parallel zu $\bar{\Gamma}\bar{M}$, bei $k_y = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$. Gemessen wurde bei resonanter Anregung (oben, $h\nu = 122 \text{ eV}$) und offresonanter Anregung (unten, $h\nu = 115 \text{ eV}$). Die weiß gestrichelten Linien kennzeichnen die scharfen Strukturen des He II $_{\alpha}$ -Spektrums aus Abb. 5.21.

Daten ist möglicherweise auf die unterschiedliche freie Weglänge der Elektronen zurückzuführen [143]. Die Informationstiefe ist für on- und off-resonanten Messungen im Vergleich zu den UV-Messungen etwa dreimal so hoch. Die ohnehin durch die Lichtpolarisation schwachen Oberflächenstrukturen (s. Abb. 5.21) könnten somit bei diesen Energien vollständig im Untergrund verschwinden. Die folgenden Abbildungen werden diese Vermutung bekräftigen.

Abb. 5.23 zeigt einen größeren Ausschnitt der Spektren bei On- (oben) und Offresonanz (unten) im Vergleich mit der Volumenbandstruktur in ΓM -Richtung. Bei diesen hohen Energien ist der Pfad durch die Brillouinzone laut Gl. (2.8) fast gerade, was diesen Vergleich qualitativ rechtfertigt. Bei einer Annahme eines realistischen inneren Potentials $V_0 = 10 \text{ eV}$ unterschei-

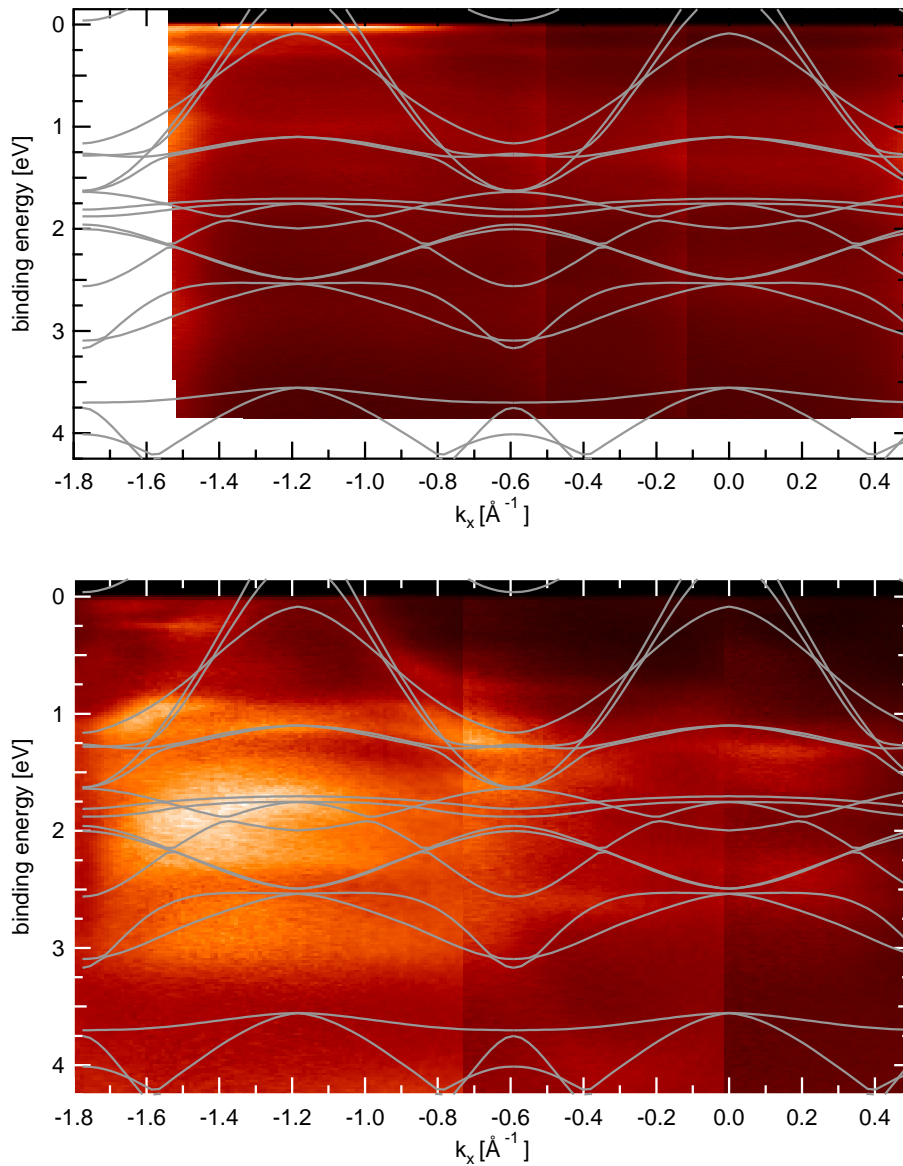


Abbildung 5.23: Vergleich der Photoemissionsspektren ($T \approx 30$ K) von $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ bei resonanter Anregung (oben) und offresonanter Anregung (unten) mit den LDA+U-Bandstrukturen für ΓM -Linie des Volumens. Das untere Bild zeigt deutlich die $5d$ -Anteile des Spektrums, das obere die $4f$ -Anteile, d.h. Kondo-resonanz, Spin-Bahn-Partner und Ionisationsstruktur.

den sich die k_z -Vektoren in Normalemission nach Gl. (2.8) für die beiden Energien nur um 0.15 \AA^{-1} und daher nur um einen kleinen Bereich in der Brillouinzone. Die Spektren erlauben also auch einen qualitativen Vergleich untereinander. Es ist zu erkennen, dass die Rechnungen das offresonante Spektrum gut wiedergeben – sowohl die flachen d -Bänder bei höheren Bindungsenergien als auch das Leitungsband beim Γ' -Punkt. Auch hier ist wieder die Polarisationsabhängigkeit der Intensität zu erkennen: die Bänder in der zweiten Brillouinzone erscheinen viel intensiver als die Strukturen um $k_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$. Im oberen, resonanten Spektrum sind wiederum nur wenige Strukturen zu erkennen: die beiden, schon in Abb. 5.22 beobachteten, nicht dispergierenden Strukturen in der Nähe der Fermienergie und außerdem eine diffuse Intensitätserhöhung bei $E_{\text{bind}} \approx 1 \text{ eV}$.

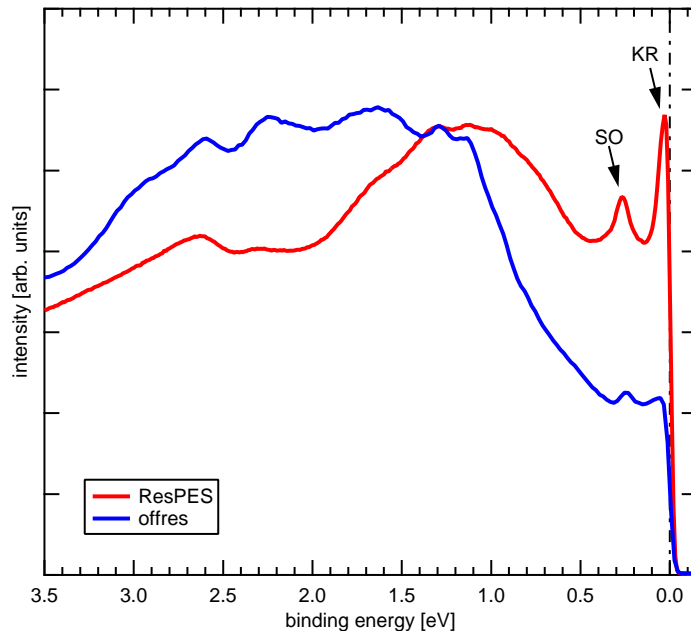


Abbildung 5.24: Aufintegrierte Intensitäten der Spektren für on- und offresonante Anregung aus Abb. 5.23. Die $4f$ -Anteile sind deutlich als Kondoresonanz (KR), Spin-Bahn-Partner (SO) und Ionisationsstruktur bei $E_{\text{bind}} \approx 1 \text{ eV}$ zu erkennen.

Um die Unterschiede zwischen den beiden Energien noch deutlicher zu machen, sind in Abb. 5.24 die über alle Winkel integrierten Intensitäten aufgetragen. Bei resonanter Energie sind deutlich die Kondoresonanz und der Spin-Bahn-Partner zu erkennen. Die breite Struktur bei $E_{\text{bind}} = 1 \text{ eV}$ könnte zumindest teilweise der $4f^1 \rightarrow 4f^0$ -Ionisationsstruktur zugeschrieben werden. Das offresonante Spektrum zeigt hingegen überwiegend die

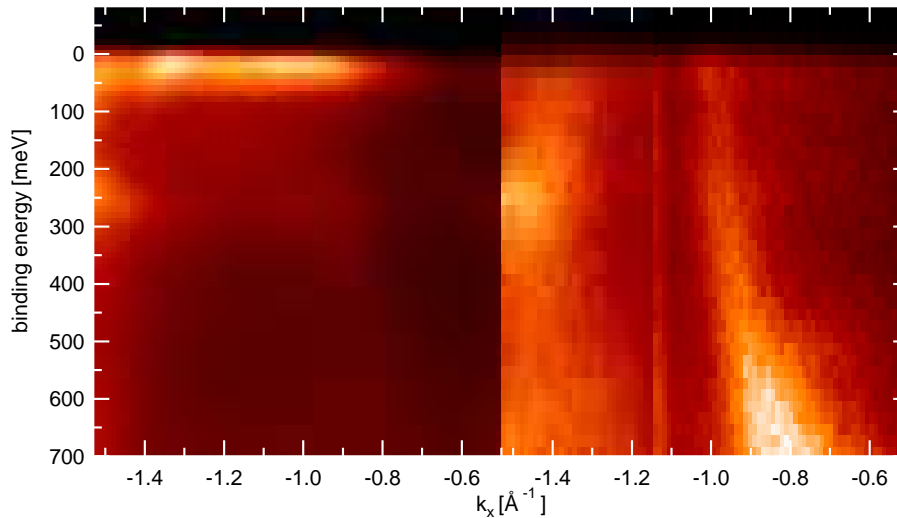


Abbildung 5.25: Gegenüberstellung des resonanten (links) und offresonanten Spektrums (rechts) für CePt_5 am Γ' -Punkt. Während im rechten Bild deutlich ein Leitungsband zu erkennen ist, zeigt das linke die Kondoresonanz und ihren Spin-Bahn-Partner.

flachen d -Bänder bei $E_{\text{bind}} > 1$ eV. Der kleine Peak bei $E_{\text{bind}} = 0.25$ eV ist hauptsächlich der Struktur bei $k_y = -1.6 \text{ \AA}^{-1}$ zuzuschreiben (s. Abb. 5.23) – vielleicht ein Oberflächenband.

Am interessantesten erscheint die Stelle bei $\Gamma' = -1.2 \text{ \AA}^{-1}$; sie ist in Abb. 5.25 nochmals vergrößert dargestellt. Im rechten, offresonanten Bild erkennt man deutlich wie ein Leitungsband die Fermienergie schneidet. An den Kreuzungspunkten erkennt man im linken, resonanten Bild eine deutliche Intensitätserhöhung an der Fermikante. Die Abbildung gibt einen starken Hinweis darauf, dass an dieser Stelle eine Hybridisierung von Leitungsband und Kondoresonanz zu erwarten ist und die Effekte des Kondogitters hier studiert werden können. Im nächsten Unterabschnitt werden daher hochaufgelöste, resonante Messungen an gerade eben dieser Stelle gezeigt.

5.4.2 Hochaufgelöste Messungen bei resonanter Anregung

Die in diesem Abschnitt gezeigten Messungen wurden bei resonanter Anregungsenergie, einer Temperatur von $T = 64$ K und mit einer Energieauflösung von $\Delta E = 16$ meV aufgenommen. Sämtliche Spektren zeigen den Bereich um den Γ' -Punkt in ΓM -Richtung.

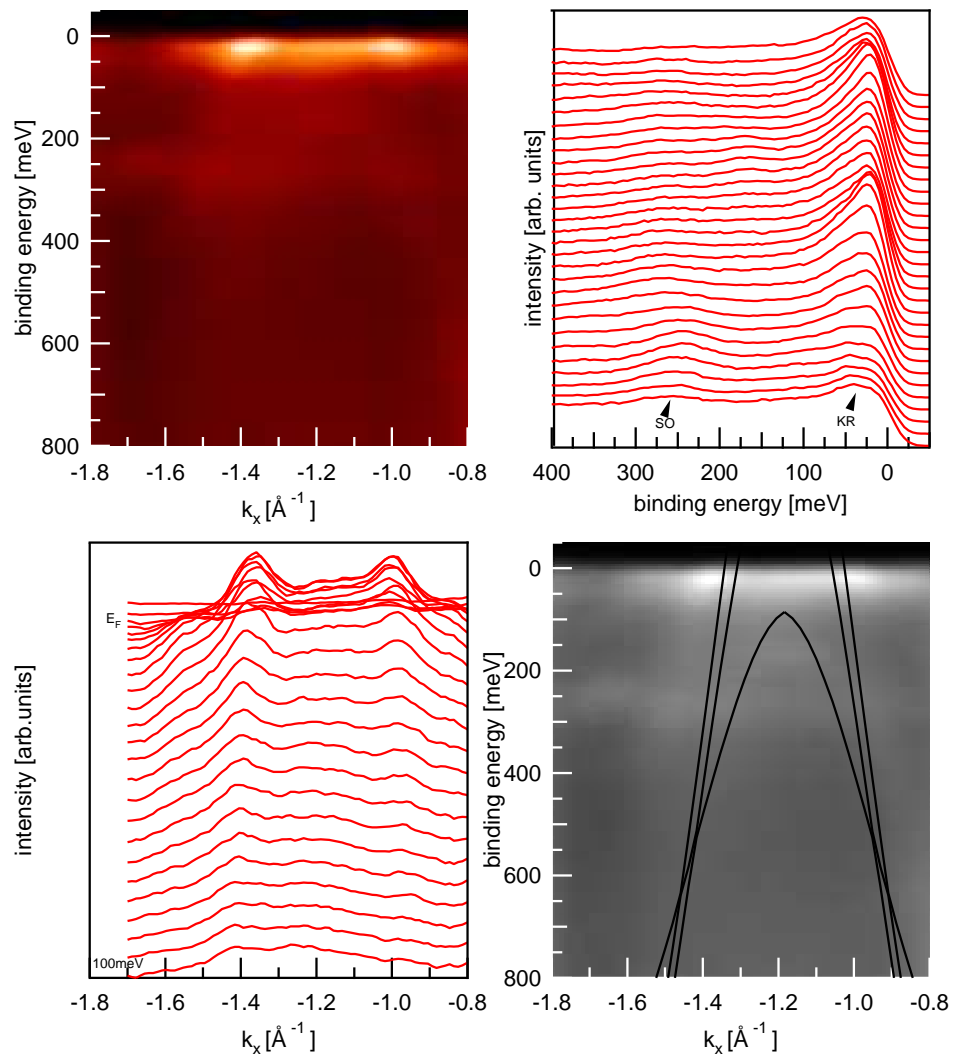


Abbildung 5.26: Hochaufgelöste Spektren im Bereich des Γ' -Punktes bei resonanter Anregungsenergie ($\Delta E = 16$ meV, $T = 64$ K). Links oben: winkelaufgelöstes Spektrum; rechts oben: EDCs; links unten: MDCs; rechts unten: Vergleich zwischen LDA+U-Bändern und Photoemissionsspektrum.

Abb. 5.26 zeigt von links oben nach rechts unten einen Intensitätsplot, EDCs, MDCs und einen Vergleich mit der LDA+U-Volumenbandstruktur. Letztere zeigt nochmals deutlich, dass das Spektrum den Rechnungen in guter Näherung entspricht. Die Fermivektoren der Leitungsbänder sind im Spektrum etwas größer (im ResPES-Spektrum kann nur ein Band aufgelöst werden), die Bindungsenergie des unteren lochartigen Bandes etwas kleiner. Am Kreuzungspunkt der Leitungsbänder mit der Fermienergie ist eine deutliche Intensitätserhöhung zu erkennen. Auch im Inneren der Lochtasche ist an der Fermienergie eine im Vergleich zu den äußeren Bereichen höhere Intensität zu erkennen. Die EDCs machen die Intensitätsverhältnis-

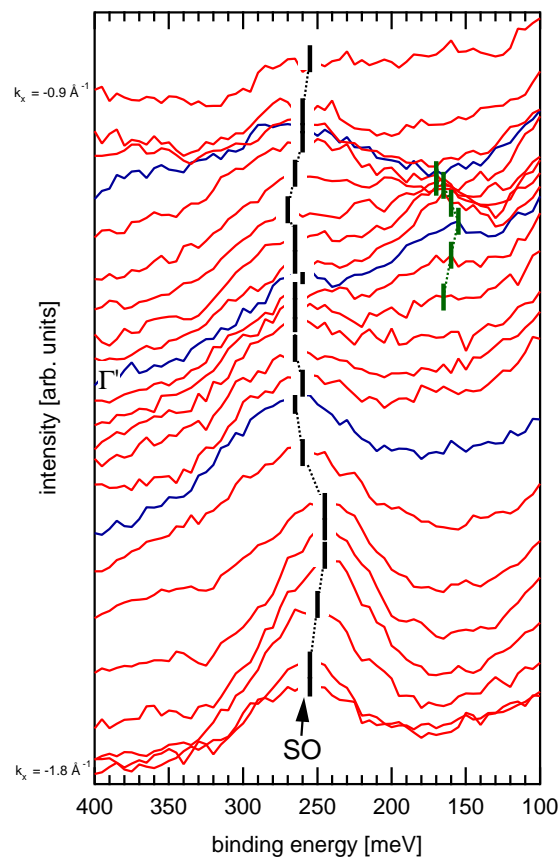


Abbildung 5.27: EDCs im Bereich des Spin-Bahn-Partners der Kondoresonanz. Die senkrechten, schwarzen Striche geben die lokalen Maxima an und zeigen eine klare Dispersion des Spin-Bahn-Partners an. Blaue Linien kennzeichnen die Kreuzungspunkte des Leitungsbandes mit dem SO-Partner und den Γ' -Punkt. Die grünen Striche zeigen das untere d -Band an.

se quantitativ sichtbar: der Spin-Bahn-Partner bei $E_{\text{bind}} = 250$ meV erscheint im Vergleich zur Kondoresonanz viel schwächer, so wie man es aus NCA-Rechnungen erwartet. Um den Spin-Bahn-Partner besser zu visualisieren, ist dieser in Abb. 5.27 nochmals vergrößert dargestellt.

Die blauen EDCs geben darin die Kreuzungspunkte des SO-Partner mit dem Leitungsband und den Γ' -Punkt an, die grünen Hilfslinien das untere lochartige Band. Anhand der schwarzen senkrechten Striche, welche die lokalen Maxima der jeweiligen EDCs kennzeichnen, ist klar zu erkennen, dass der SO-Partner eine Dispersion von ca. 20 meV zeigt. Während die Bindungsenergie außerhalb des Leitungsbandes bei $E_{\text{bind}} \approx 240$ meV liegt, liegt sie im Inneren bei ca. 260 meV. Auch wenn aufgrund der Energieauflösung keine Hybridisierungsbandlücke beobachtet werden kann, deutet diese Beobachtung darauf hin, dass man eine Hybridisierung zwischen $4f$ - und Leitungsband beobachtet. Dadurch entstehen, wie in Abb. 3.10 schematisch gezeigt, ein oberes und ein unteres hybridisiertes Band. Die Intensitätserhöhung zwischen den Kreuzungspunkten des Leitungsbandes mit der Fermikante deutet auf ein ähnliches Verhalten der Kondoresonanz hin.

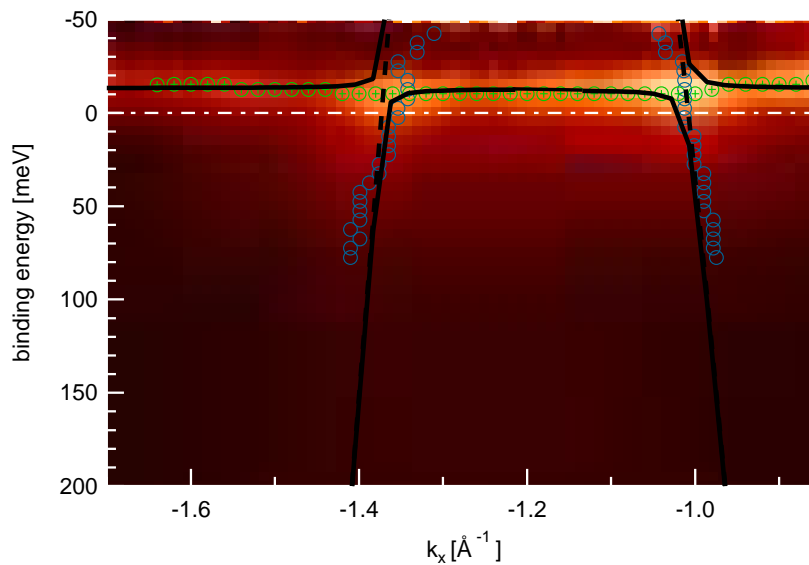


Abbildung 5.28: Ferminormierte Version der Daten aus Abb. 5.26. Die Maxima der EDCs sind mit grünen Kreisen markiert, die Maxima der MDCs mit blauen Kreisen. Die Schwarzen Linien geben die Dispersion eines einfachen Mean-Field-Szenarios des PAM an ($\tilde{\epsilon}_f = -13$ meV, $\tilde{V}_k = 20$ meV).

Abb. 5.28 zeigt die ferminormierten Daten aus Abb. 5.26. Die Kondoresonanz wird hier klar als intensive, auflösungslimitierte Struktur bei $E_{\text{bind}} \approx -13$ meV sichtbar. Die Maxima der EDCs (grüne Kreise) zeigen außerdem, dass die Bindungsenergien außerhalb und innerhalb des Leitungsbandes sich um $\Delta = 5$ meV unterscheiden. Es scheint hier also – wie schon beim SO-Partner gesehen – ebenfalls eine Hybridisierung zwischen Kondoresonanz und Leitungsband zu geben. Allerdings ist die Aufspaltung um etwa einen Faktor vier geringer. Die blauen Kreise geben die Maxima der MDCs an. Sie zeigen kein signifikantes Abknicken des Leitungsbandes zum Γ -Punkt hin.

Die schwarzen Linien in Abb. 5.28 geben die Dispersion eines einfachen Mean-Field-Szenarios des PAM an [1]:

$$E^{\pm}(k) = \frac{\tilde{\epsilon}_f + \epsilon_k \pm \sqrt{(\tilde{\epsilon}_f - \epsilon_k)^2 + 4|\tilde{V}_k|^2}}{2} \quad (5.2)$$

Als Leitungsbandenergien ϵ_k diene dabei das etwas in k -Richtung gestreckte Leitungsband aus den LDA+U-Rechnungen (um die Fermivektoren richtig wiederzugeben). Legt man das renormierte f -Band zu $\tilde{\epsilon}_f = -13$ meV und nimmt man eine k -unabhängige, renormierte Hybridisierung von $\tilde{V}_k = 20$ meV an, lässt sich das Spektrum qualitativ reproduzieren. Aus der Simulation geht auch hervor, dass das Abknicken des unteren Bandes bei sehr niedrigen Energien stattfindet und daher in den experimentellen Daten nicht beobachtet werden kann.

Zusammenfassend aus den hochaufgelösten Messungen bei resonanter Anregungsenergie ergibt sich das folgende schematische Bild (siehe Abb. 5.29): Die Kondoresonanz und ihr Spin-Bahn-Partner liegen bei $E_{\text{bind}} = -13$ meV bzw. $E_{\text{bind}} = 250$ meV und somit im Bereich bisher bekannter Messungen an Cersystemen und NCA-Rechnungen. Zusätzlich zeigen sie aber noch die Anzeichen einer Hybridisierung mit dem Leitungsband, d.h. sie spalten sich in jeweils ein oberes und unteres Band auf. An den Schnittpunkten der beiden Bänder findet eine $d - f$ -Mischung statt. Die Hybridisierungsbandlücke ist für den Spin-Bahn-Partner mit $\Delta_{V,SO} = 20$ meV in etwa viermal so groß wie bei der Kondoresonanz.

5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass sich qualitativ hochwertige CePt₅-Oberflächenlegierungen *in situ* präparieren lassen. Die Messergebnisse sind

reproduzierbar und mit Messungen an isostrukturellen LaPt₅-Oberflächenlegierungen vergleichbar. Mit Hilfe der Messungen im UV-Bereich konnte gesehen werden, dass die zweidimensionale Bandstruktur dieser Oberflächenlegierung sehr kompliziert ist und nur mit Hilfe von Bandstrukturrechnungen verstanden werden kann. Aus Vergleichen der He I_α- und He II_α Photoemissionsspektren sowie der Spektren des LaPt₅-Films ist der Einfluss der 4*f*-Elektronen an der Fermikante klar bestimmbar: eine im Rahmen der verwendeten Auflösung nicht dispergierende Kondoresonanz befindet sich knapp oberhalb von E_F . An den Stellen, wo sie ein Leitungsband schneidet, findet eine $d-f$ -Hybridisierung statt, was zu dem Auftreten einer Hybridisierungsbandlücke von ca. 3 meV führt. Diese verschwindet bei Erhöhung der Temperatur. Trotz intensiver Bemühungen konnte der Spin-Bahn-Partner der Kondoresonanz nicht klar identifiziert werden, da in der Umgebung von $E_{\text{bind}} \approx 250$ meV viele Oberflächenbänder zu finden sind.

Aus den Messungen mit Synchrotronstrahlung wird klar, dass das beobachtete Spektrum stark von der Polarisation des Lichtes abhängt. Im Vergleich zu den Messungen im UV-Bereich zeigen die Messungen bei resonanter

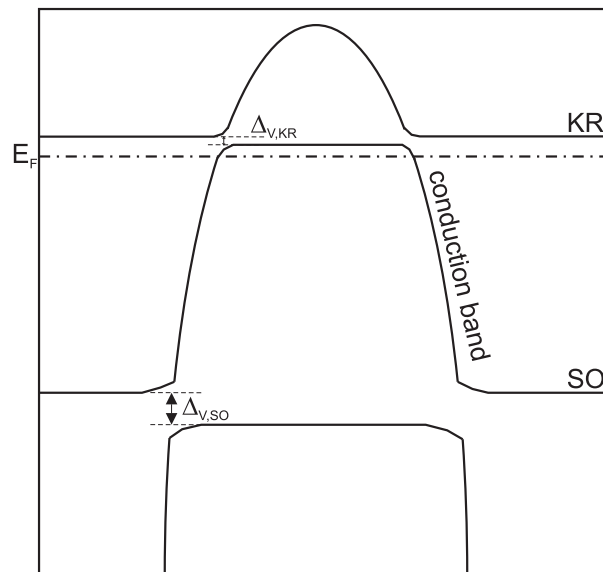


Abbildung 5.29: Schematische Darstellung der beobachteten Dispersion aus den hochaufgelösten Spektren: das 5*d*-artige Leitungsband hybridisiert mit den 4*f*-Strukturen – der Kondoresonanz kurz oberhalb von E_F und deren Spin-Bahn-Partner bei $E_{\text{bind}} = 250$ meV. Dabei ergeben sich zwei Hybridisierungsbandlücken $\Delta_{V,SO} \approx 20$ meV und $\Delta_{V,KR} \approx 5$ meV.

und offresonanter Anregung eher die Volumenbandstruktur. Hochaufgelöste Messungen zeigen klar die Kondoresonanz, den Spin-Bahn-Partner und die Effekte des Kondogitters. Sowohl bei Schnittpunkten der Kondoresonanz mit einem Leitungsband als auch bei Kreuzungen von Spin-Bahn-Partner mit dem gleichen Leitungsband treten Hybridisierungsbandlücken auf. Die Hybridisierungsbandlücke des SO-Partners ist mit 20 meV ca. viermal so groß wie die der Kondoresonanz. Die Größe der Hybridisierungsbandlücke der Kondoresonanz liegt im gleichen Bereich wie die mit He II_α bei $T = 13$ K gemessenen.

Ein Vergleich mit DMFT-Rechnungen zeigt, dass diese prinzipiell das Potenzial besitzen, die Photoemissionsmessungen quantitativ wiederzugeben. Für die hier gezeigten Rechnungen müssen dazu die einzelnen Parameter angepasst werden. Um auch die Hybridisierung des Spin-Bahn-Partners mit den Leitungsbändern berechnen zu können, sollte außerdem ein spin-bahn-aufgespaltenes $4f$ -Orbital angesetzt werden.

Kapitel 6

HIDDEN-ORDER-PHASENÜBERGANG IN URU₂SI₂

6.1 Einleitung

Neben den Atomen der Lanthanoidreihe besitzen auch die Atome der Actinoidreihe f -Elektronen, die einen Beitrag zu den Valenzelektronen liefern. Daher gleichen sich auch die physikalischen Eigenschaften vieler Verbindungen der beiden Reihen [3]: die Werte des Sommerfeldkoeffizienten der spezifischen Wärme γ liegen bei enormen Werten zwischen 450 – 1600 mJ/mol K², die magnetische Suszeptibilität χ hat bei tiefen Temperaturen ebenfalls große Werte, sie zeigen das für den Kondoeffekt charakteristische Minimum im elektrischen Widerstand ρ und das den Beginn der Kondogitterkohärenz signalisierende Maximum bei noch tieferen Temperaturen. All diese Eigenschaften kann man mit dem Namen *Heavy-Fermion-Systeme* zusammenfassen. Die Verbindungen der Actinoidreihe besitzen bei den erwähnten Eigenschaften im Allgemeinen die weniger extremen Werte und viel höhere Kondotemperaturen als z.B. die Cerverbindungen. Dies wird im Wesentlichen auf die größere räumliche Ausdehnung der $5f$ -Elektronen zurückgeführt. Dadurch besitzen diese erstens einen nicht zu vernachlässigenden Überlapp untereinander. Das heißt, sie können nicht mehr gänzlich als lokal angesehen werden und besitzen einen bandartigen Charakter. Zweitens ist auch der Überlapp mit anderen Orbitalen größer, was zu einer größeren Hybridisierung führt.

Uranverbindungen, im Speziellen, haben im Festkörper eine $5f^2$ -, $5f^3$ - oder $5f^4$ -Konfiguration [144]. Für viele dieser Verbindungen lässt sich auch in

der Photoemission die qualitative Gleichheit zu den $Ce4f$ -Systemen zeigen [109, 144, 145, 110, 146]: scharfe f -artige Strukturen in der Nähe der Fermienergie, welche eine starke Temperaturabhängigkeit besitzen und kondogitterartig mit den Leitungsbändern hybridisieren. Allerdings zeigen sich auch einige Unterschiede, die sowohl mit der unterschiedlichen f -Konfiguration als auch mit der räumlichen Ausdehnung der $5f$ -Elektronen zusammenhängen. Erstens zeigen die f -Strukturen an der Fermienergie (auch schon bei hohen Temperaturen) eine Dispersion von ≈ 30 meV [109, 147]. Zweitens existiert kein nichtdispergierender, breiter Peak, wie er für die Ionisationsstruktur von Cer bei ≈ 2 eV zu finden ist. Vielmehr scheint ein breiteres, dispergierendes Band zwischen $E_{\text{bind}} = 0.5$ eV und $E_{\text{bind}} > E_F$ zu liegen [109, 110].

Die experimentellen Ergebnisse aus diesen – leider nicht sehr hoch aufgelösten – Photoemissionsmessungen ergeben also für Heavy-Fermion-Uransysteme zwei teilweise besetzte, bandartige Strukturen, welche die für das Kondogittermodell typischen Hybridisierungseffekte zeigen. Dies ist in Übereinstimmung mit den oben genannten thermodynamischen Daten: die Heavy-Fermion-Uranverbindungen besitzen im Gegensatz zu den Cerverbindungen schon bei hohen Temperaturen kohärente schwere Elektronen, welche sich kondogitterartig verhalten.

Ein besonderes unter den Heavy-Fermion-Uransystemen ist URu_2Si_2 . Dieses hat bei $T_0 = 17.5$ K einen Phasenübergang zweiter Ordnung, dessen Ordnungsparameter trotz zwanzigjähriger Forschung bis heute nicht gefunden wurde [148, 149]. Daher hat sich heute der Name *Hidden-Order*-Phasenübergang eingebürgert. Der Phasenübergang wird von einem großen Entropieverlust sowie weiterer Anomalien in thermodynamischen Daten charakterisiert [148]. Obwohl der Ordnungsmechanismus anfangs der Bildung einer Spin-Dichte-Welle zugeschrieben wurde, musste dieses Bild fallengelassen werden, da Neutronenstreuexperimente zeigten, dass die kleinen magnetischen Momente in der Hidden-Order-Phase den großen Entropieverlust nicht erklären konnten [150]. Stattdessen wurde eine propagierende Anregung vorgeschlagen, welche durch eine kollektive Kristallfeldanregung zustande kommt [151].

Ein weiteres Interesse an diesem Material stammt von einem zweiten Phasenübergang bei noch tieferen Temperaturen ($T_{\text{sc}} \approx 1.5$ K) (siehe Phasendiagramm in [152]). Unterhalb dieser Temperatur scheint sich eine neue Art von Supraleitung zu entwickeln: in konventionellen Supraleitern zerstören schon winzige Magnetfelder den Paarungsmechanismus. In Uransystemen hingegen existiert die Supraleitung in Koexistenz von Gittern aus lokalen Momenten. Auch in den aluminiumbasierten Systemen UPd_2Al_3 und

UNi₂Al₃ gibt es zwei Phasenübergänge, von denen die bei höheren Temperaturen gelegenen eine magnetische Ordnung hervorrufen [153]. Daher könnte man das gleiche auch für URu₂Si₂ erwarten. Allerdings zeigen Messungen unter Druck, dass die schwache magnetische Ordnung inhomogen ist, sich unabhängig vom Hidden-Order-Übergang entwickelt [154, 155] und wahrscheinlich auf Verunreinigungen zurückzuführen ist [156]. Dies deutet darauf hin, dass sich unterhalb von T_0 eine neuartige Phase entwickelt, die kein Analogon in anderen Uranverbindungen hat.

Zur Zeit gibt es hauptsächlich zwei unterschiedliche Erklärungsansätze für den Phasenübergang. Der eine betrachtet die lokalen Eigenschaften der $5f$ -Elektronen als Ursache. Da keine einfache Spinordnung beobachtet wird, soll die Ordnung durch einen multipolaren Ordnungstensor hervorgerufen werden, welcher sich aus der Kristallstruktur ableiten lässt [38]. Der zweite Ansatz betrachtet den Phasenübergang als das Resultat einer Instabilität der itineranten Heavy-Fermionen [157, 158]. Der Verlust der Entropie ist in diesem Fall aus einer Ordnung der schweren Quasiteilchen zu erklären, welche eine Bandlücke im Anregungsspektrum aufweisen. Da konventionelle, isotrope Dichtewellen bisher nicht beobachtet wurden, werden anisotrope Ordnungen vermutet. Ein eindeutiges Bild existiert allerdings bis heute nicht, da die mikroskopische Ordnung bisher in keinem Experiment gezeigt werden konnte.

Viele Experimente deuten jedoch darauf hin, dass eine massive Änderung der Fermifläche mit dem Phasenübergang einhergeht. Aus Messungen der spezifischen Wärme und des Halleffektes lässt sich deuten, dass die Fermifläche bei T_0 teilweise verschwindet und sich eine Bandlücke von ca. 11 meV bildet [148, 159, 160]. Diese Bandlücke von $\sim 5 - 12$ meV wurde mit Hilfe von Punktkontakt-, Tunnelspektroskopie und Infrarotspektroskopie bestätigt [161, 162, 163]. Messungen der thermischen Leitfähigkeit zeigen Anzeichen von schweren Ladungsträgern und auch das Maximum des elektrischen Widerstandes bei ≈ 70 K weist auf das Vorhandensein von schweren Fermionen hin [159]. Diese sind an der Fermifläche beteiligt, wie de Haas-van Alphen-Messungen zeigen konnten [164]. Mit Hilfe dieser lassen sich die effektiven Massen der Ladungsträger an der Fermifläche zu $m^* = 8m_e$ bis $25m_e$ und die Größe der Fermivektoren zu 0.1\AA^{-1} bis 0.2\AA^{-1} bestimmen.

Winkelaufgelöste Photoemissionsexperimente in der paramagnetischen Phase oberhalb von T_0 geben erste Informationen, wo eine Fermifläche mit $5f$ -Beteiligung zu erwarten ist [145, 110, 146]: demnach sind schon bei Temperaturen $20\text{ K} < T < 150\text{ K}$ sichtbare Hinweise auf schmale $5f$ -artige Bänder an den Hochsymmetriepunkten Γ und X zu erwarten. Diese Strukturen sind im paramagnetischen Bereich stark temperaturabhängig und

scheinen außerdem mit einem Leitungsband zu hybridisieren. Allerdings ist die Auflösung mit $\Delta E = 50$ meV zu schlecht, um genauere Aussagen treffen zu können. Außerdem wird die elektronische Struktur unterhalb von T_0 aufgrund der Limitierung auf hohe Temperaturen nicht erreicht. Ziel des nächsten Kapitels ist es daher, den Blick auf die Spektralfunktion an den erreichbaren Hochsymmetriepunkte zu fokussieren, um dort die Quasiteilchen mit hoher Energieauflösung ober- und unterhalb von T_0 zu spektroskopieren.

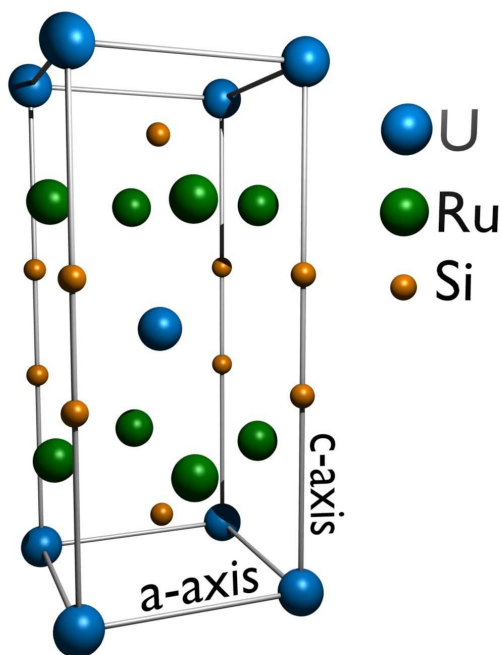


Abbildung 6.1: Kristallstruktur von URu_2Si_2 , die Achsen stehen senkrecht aufeinander ($a = 4.121\text{\AA}$, $c = 9.681\text{\AA}$). Die Kristalle wurde in einer Ebene parallel zur aa -Ebene gespalten.

6.2 Probenherstellung und Oberflächenpräparation

Die verwendeten Proben waren Einkristalle, die von Pascal Lejay am Institut Néel in Grenoble hergestellt wurden. Es wurden hochreine Materialien verwendet. Das Uran war angereichert und besaß somit keine nennenswerte Radioaktivität. Trotzdem wurde die Proben im Labor mit größter Vorsicht behandelt, damit kein Staub zurückblieb. Das polykristalline Grundmaterial wurde durch Schmelzen der stöchiometrisch abgewogenen Elemente

unter reiner Argonatmosphäre in einem wassergekühlten Kupfertiegel hergestellt. Die Einkristalle wurden dann mittels der Czochralski-Methode aus der Schmelze gezogen ($v = 0.5$ mm/h, $\omega = 30$ rpm). Die hier verwendeten Einkristalle hatten durchschnittlich eine Oberfläche von ≈ 1 mm² und waren $\approx 1/10$ mm dick. Anschließend wurden die Kristalle zehn Tage unter UHV-Bedingungen bei 900 °C geheizt. Die Einkristallinität wurde anschließend mit Lauediffraktometrie bestätigt.

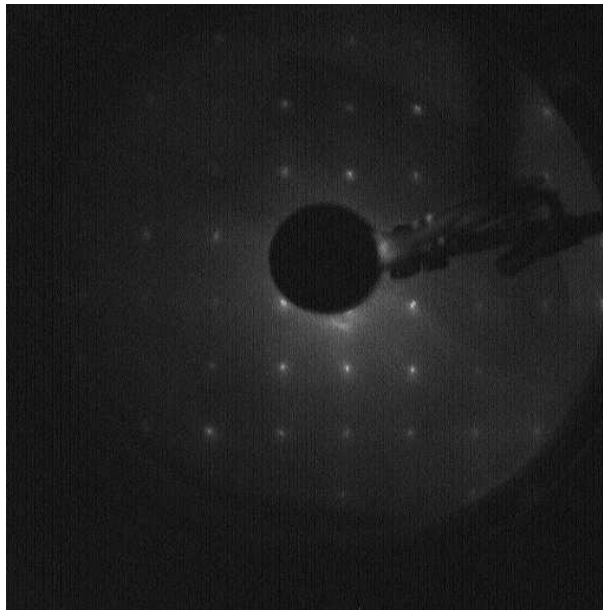


Abbildung 6.2: LEED-Bild einer URu₂Si₂-Probe ($E_0 = 184$ eV). Die quadratische Struktur der Brillouinzone ist klar zu erkennen und zeugt von der hohen Qualität der Probenoberfläche.

URu₂Si₂ besitzt eine raumzentrierte, tetragonale primitive Elementarzelle (bct). Der Einfachheit halber wird für die Beschreibung der Kristallstruktur aber eine quaderförmige Einheitszelle benutzt (siehe Abb. 6.1). Diese ist lagenartig aufgebaut, und die Kristalle lassen sich daher sehr gut in der *aa*-Ebene (oder parallel dazu) *in situ* spalten. Dazu wurde auf die Proben mit Hilfe von vakuumtauglichem Kleber ein kleiner Kupferstempel aufgeklebt, welcher als Spalthebel diente. Die resultierenden Oberflächen wiesen eine hohe, langreichweitige Ordnung auf, wie mit LEED-Aufnahmen bestätigt werden konnte (s. Abb. 6.2). Die LEED-Bilder wurden außerdem benutzt um die genaue Orientierung der Proben bezüglich der Analysators zu prüfen. Aufgrund der schnellen Probenalterung, die weiter unten noch ausführlicher behandelt wird, konnten hochauflösende Messungen nur in-

nerhalb der ersten 15 min nach der Spaltung durchgeführt werden. Daher haben die gezeigten Spektren teilweise eine schlechte Statistik. Die hier gezeigten Ergebnisse wurden an mehr als 50 Spaltungen erzielt.

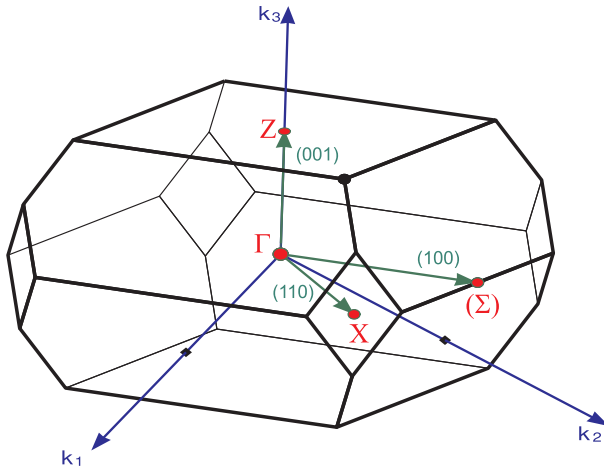


Abbildung 6.3: Brillouinzone des URu_2Si_2 -Kristalls. Die reziproken Gittervektoren sind mit k_i bezeichnet, die in der Arbeit verwendeten Richtungsbezeichnungen mit (100) usw. Im Text gebrauchte Hochsymmetriepunkte (Γ, Z, X) und der Punkt Σ auf der Zonengrenze in (100)-Richtung sind mit rot markiert.

Abb. 6.3 zeigt die Brillouinzone von URu_2Si_2 , mit den drei reziproken Gittervektoren k_1 , k_2 und k_3 . Die in dieser Arbeit wichtigen Hochsymmetriepunkte sind rot gekennzeichnet. In der Literatur werden die reziproken Richtungen oftmals mit Richtungen aus dem Realraum bezeichnet, welche hier mit grüner Farbe gekennzeichnet sind.

6.3 UPS-Messungen im Valenzbandbereich

In detaillierten ARPES-Messungen konnten Denlinger et al. [145, 110, 146] die Bandstruktur oberhalb von T_0 untersuchen. Dabei konnten die Hochsymmetriepunkte Γ , Z und X klar identifiziert werden. Um die Messungen mit LDA-Rechnungen zu vergleichen, wurde ein inneres Potential von $V_0 = 12$ eV angenommen. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment war für die höheren Bindungsenergien gut, doch in der Nähe der Fermienergie gab es große Diskrepanzen. Diese wurden hauptsächlich auf die Überschätzung der Bandbreite der $5f$ -Zustände zurückgeführt, welche dadurch zu stark dispergieren und die d -artigen Bänder stark beeinflussen. Daher stimmt die theoretische Fermifläche nicht mit den Lochtaschen überein, die an den Hochsymmetriepunkten Γ , Z und X zu finden sind. Am Γ - und X -Punkt wurden mittels resonanter Photoemission Anzeichen von $5f$ -Anteilen an der Fermifläche gefunden.

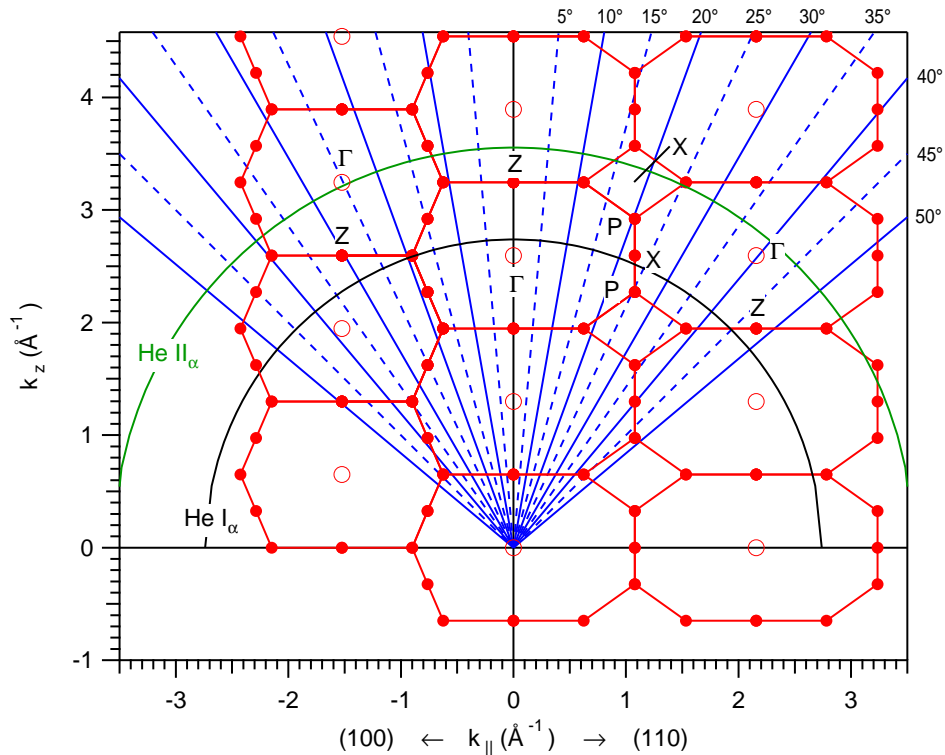


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung der hemisphärischen Messlinien für die He-Linien im k -Raum und der (bct)-Brillouinzone von URu₂Si₂ bei einer Annahme des inneren Potentials von $V_0 = 12$ eV. Die blauen Linien entsprechen dem Austrittswinkel der Elektronen, so wie er im Analysator gemessen wird.

Nimmt man den Wert von $V_0 = 12$ eV an, so erreicht man mit den beiden He I Linien in Normalemission ungefähr den Γ -Punkt, mit der He II _{α} -Linie in etwa den Z-Punkt (siehe Abb. 6.4). Um die Ergebnisse der vorhergehenden Untersuchungen zu bestätigen sowie zu untersuchen, ob es Änderungen der Valenzbandstruktur unterhalb von T_0 gibt – z.B. durch *Nesting* rückgefaltete Bänder – wurden Valenzbandaufnahmen gemacht und diese mit den LDA-Rechnungen aus [110] verglichen. Im weiteren Verlauf werden die Punkte in den Photoemissionsspektren immer mit den Hochsymmetriepunkten gekennzeichnet. Dies ist sicherlich nicht korrekt, da die Bahnen im k -Raum im Rahmen des Modells freier Elektronen im Endzustand nicht entlang einer geraden Linie laufen (vgl. Gl. (2.7) und (2.8)). Es wird sich aber weiter unten zeigen, dass die Bezeichnung nicht ganz ungerechtfertigt ist und die gemessenen Photoemissionsspektren *im k_{\perp} -Bereich dieser Punkte* gemessen wurden.

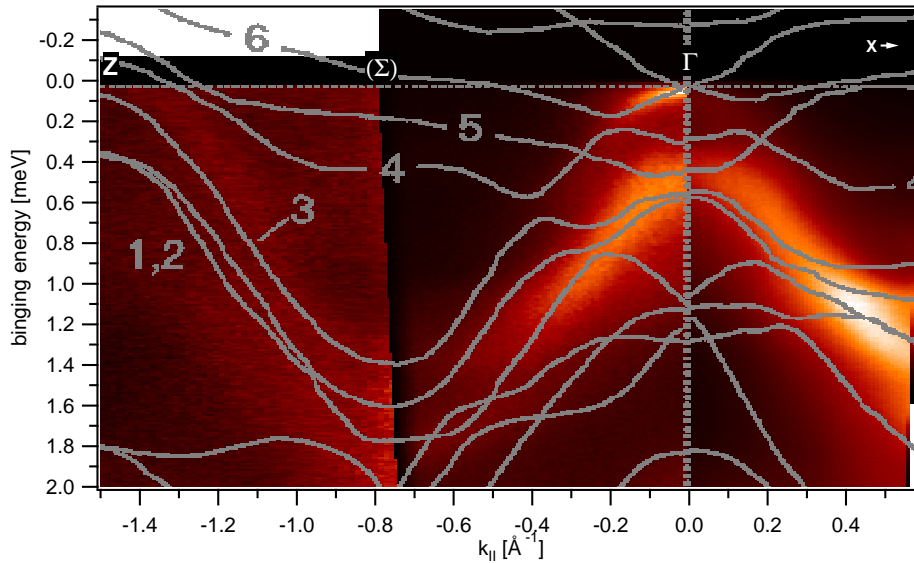


Abbildung 6.5: Vergleich der experimentellen Daten von URu_2Si_2 mit der DFT-Bandstruktur aus [110]. Für den Vergleich wurde angenommen, dass der Weg durch die Brillouinzone gerade ist. Die linken Daten wurden mit He II $_{\alpha}$ gemessen, die rechten mit He I $_{\alpha}$.

Abb. 6.5 zeigt winkelaufgelöste Daten bei $T < T_0$ im Vergleich mit LDA-Rechnungen. Der linke Datensatz wurde mit der He II $_{\alpha}$ -Linie gewonnen, die beiden rechten mit der He I $_{\alpha}$ -Linie. Die Übereinstimmung zwischen den LDA-Bändern 1, 2 und 3 und dem Experiment ist sehr gut. Beide zeigen in Übereinstimmung lochartige Bänder zwischen $E_{\text{bind}} = 0.4$ eV und 1.8 eV. Das Leitungsband am Z-Punkt könnte eine Verbindung zu Band 4 und 5 haben. Diese passen aber nicht zu den Daten am Γ -Punkt. Aus einem Vergleich mit der ThRu_2Si_2 -Bandstruktur aus [110] ist dies hauptsächlich auf die Einflüsse des $5f$ -artigen Bandes 6 zurückzuführen, dessen Eigenschaften in den Rechnungen nicht richtig berücksichtigt wurden. Das $5f$ -Band 6 selbst könnte eine Verbindung mit der intensiven Struktur am Γ -Punkt besitzen, der weitere Verlauf in Richtung Z und X kann allerdings nicht bestätigt werden. Weiter unten wird außerdem ausführlich diskutiert, dass die intensive Struktur nichts mit dem $5f$ -Zustand zu tun hat, sondern ein Oberflächenzustand ist.

In Abb. 6.6 wird ein größerer Ausschnitt der ΓX -Richtung gezeigt. Im oberen Teil zeigen die Rohdaten wieder mehrere intensive parabelförmige Bänder am Γ -Punkt. Weiterhin erkennt man im Bereich des X-Punktes eine schwache Struktur, sowie weitere verschmierte Strukturen am Γ -Punkt.

Um diese schwachen Strukturen hervorzuheben, wird im mittleren Bild die zweite Ableitung der Daten gezeigt (nur positive Werte sind aufgetragen). Dabei ist zu beachten, dass die senkrechten Strukturen ein Artefakt der Prozedur sind. In der Nähe des X -Punktes werden jetzt mehrere Bänder klar sichtbar, die am Zonenrand zurückgefaltet werden. Am Γ -Punkt werden bei $E_{\text{bind}} \approx 0.9$ eV zwei sich kreuzende Bänder erkennbar, außerdem ein parabelförmiges Band bei $E_{\text{bind}} \approx 0.2$ eV und der schon erwähnte Oberflächenzustand bei $E_{\text{bind}} \approx 0.1$ eV. Weiterhin erkennt man zwei Leitungsbänder am Γ -Punkt (siehe weiße Pfeile) und sehr schwach am X -Punkt.

Im unteren Teil von Abb. 6.6 ist ein Vergleich mit den LDA-Bändern in dieser Richtung zu sehen. Oberhalb von $E_{\text{bind}} \approx 0.5$ eV ist die Übereinstimmung sehr gut. Sowohl die Bänder am X -Punkt als auch die sich kreuzende Struktur am Γ -Punkt werden in der Theorie wiedergegeben. Oberhalb davon treten jedoch auch in dieser Kristallrichtung einige Diskrepanzen auf. Am X -Punkt ist in den experimentellen Daten ein lochartiges Band zu erkennen, wohingegen die LDA nur die beiden flachen Bänder 5 und 6 zeigt. Es ist anzunehmen, dass diese Diskrepanz aus der schon erwähnten fehlerhaften Einbindung der $5f$ -Elektronen (Band 6) hervorgerufen wird. Ebenso können die niederenergetischen, lochartigen Bänder am Γ -Punkt aus den gleichen Gründen nicht wiedergegeben werden. Ein Vergleich mit der ThRu₂Si₂-Bandstruktur aus [110] lässt vermuten, dass die beobachteten Leitungsbänder von den Bändern 4 und 5 stammen und somit d -artigen Charakter besitzen.

Die zu Abb. 6.6 zugehörige Fermifläche ist in Abb. 6.7 gezeigt. Die Pfeile geben darin die Kristallrichtungen an und dienen zur Orientierung. In den Rohdaten (oben) lässt sich nur eine hellerer Fleck rund um den Γ -Punkt erkennen. Dieser stammt von den intensiveren Bändern unterhalb von E_F und überdeckt alle schwächeren Strukturen. Betrachtet man wiederum die zweite Ableitung der Daten (unten), so werden die weniger intensiven Strukturen sichtbar. Rund um den Γ -Punkt erkennt man eine Lochtasche. Die anderen Strukturen sind auf Artefakte, die durch die Ableitung der Daten zustandekommen, zurückzuführen. Das beobachtete Leitungsbänder am X -Punkt ist anscheinend zu schwach, um mit dieser Methode aufzulösen.

Mit Hilfe der MDCs der zweiten Ableitung lässt sich nun die Fermifläche bestimmen. Sie ist in Abb. 6.7 mit schwarzen Kreisen gekennzeichnet. Daraus wird ersichtlich, dass die Fermifläche nicht isotrop, sondern in die vier ΓX -Richtungen etwas auseinandergezogen ist. Die Fermivektoren in ΓX -Richtung ((110) -Richtung) liegen bei $k_{F,(110)} \approx 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ und in $\Gamma(\Sigma)Z$ -Richtung ((100) -Richtung) bei $k_{F,(100)} \approx 0.15 \text{ \AA}^{-1}$.

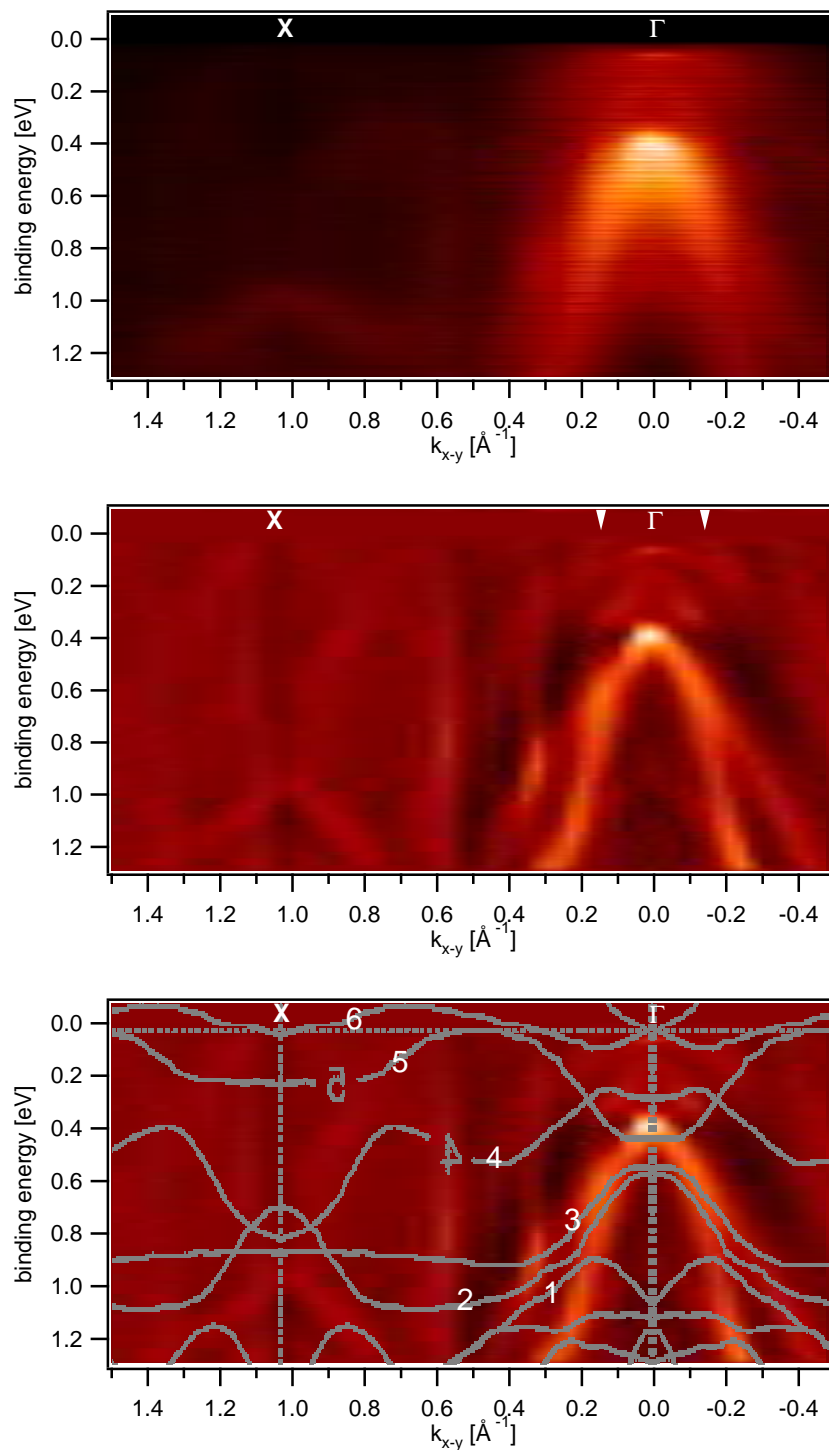


Abbildung 6.6: Experimentelle Daten im Valenzbandbereich (He I_{α} , $T < T_0$). Das obere Bild zeigt Rohdaten, das mittlere zweifach abgeleitete Daten und das untere einen Vergleich der abgeleiteten Daten mit DFT-Rechnungen aus [110]. Die weißen Pfeile im mittleren Bild kennzeichnen Fermivektoren eines Leitungsbandes.

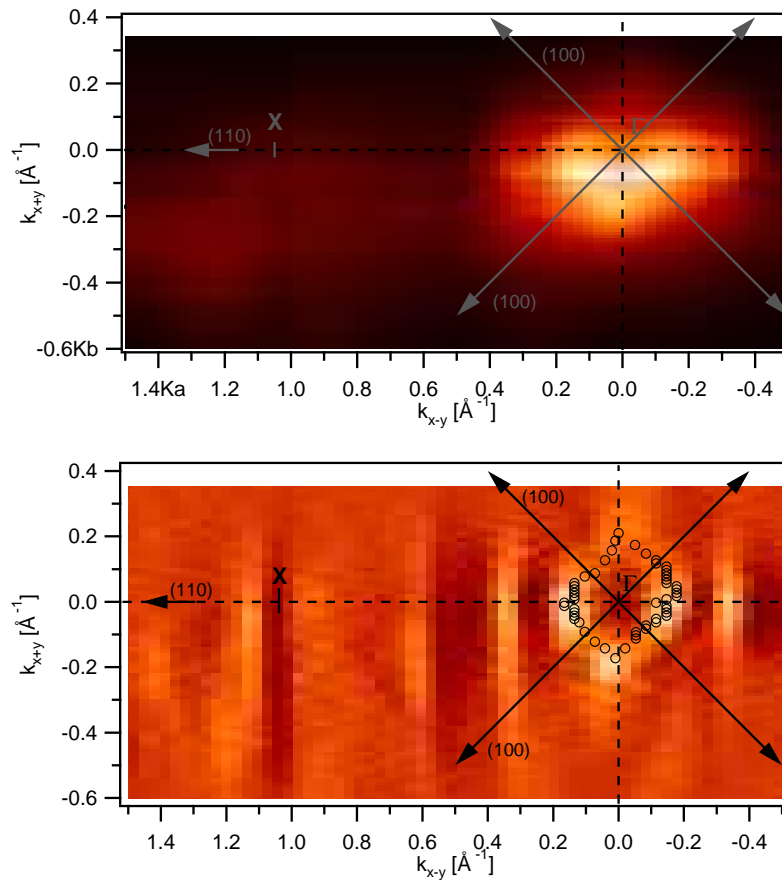


Abbildung 6.7: Experimentelle Fermifläche von URu₂Si₂ (He I_α, $T < T_0$). In der oberen Abbildung werden Rohdaten, in der unteren die zweite Ableitung der Rohdaten gezeigt. Die Pfeile zeigen die Kristallrichtungen und die schwarzen Kreise geben die Position der Fermifläche an. Es ist klar zu erkennen, dass $k_{F,(100)} < k_{F,(110)}$.

Zusammenfassend lässt sich aus dem Vergleich der Bandstruktur im Valenzbereich die Schlussfolgerung ziehen, dass die Wahl des inneren Potentials von $V_0 = 12$ eV gut mit den hier gemessenen ARPES-Daten übereinstimmt. Die Messungen mit der He I_α-Anregungsenergie sind also in Bereich um den Γ -Punkt. Allerdings ergeben sich übereinstimmend zu den vorhergehenden Messungen [145, 110, 146] Diskrepanzen in der näheren Umgebung der Fermikante. Bei hohen Energien kann keine Abweichung zu den Messungen bei $T > T_0$ festgestellt werden. Die Untersuchungen der Fermifläche haben gezeigt, dass diese anisotrop ist und bei der hier ver-

wedeten He I_{α} -Energie am besten am Γ -Punkt zu beobachten ist, wo laut [145, 110, 146] ein erheblicher Einfluss der $5f$ -Elektronen zu erwarten ist.

6.4 Hochauflösende Messungen in der Nähe der Fermikante

Um die vermuteten $5f$ -Zustände in der Nähe der Fermienergie genauer zu untersuchen, werden in diesem Abschnitt hochaufgelöste Daten ober- und unterhalb von T_0 gezeigt. Abb. 6.8 zeigt die Größe des genauer untersuchten Ausschnittes des Spektrums bei $T = 13.5 \text{ K} < T_0$. Auf den ersten Blick fällt sofort die intensive Struktur (1) auf, die lochartig ist und eine Bindungsenergie von $E_{\text{bind}} = 36 \text{ meV}$ besitzt. Beim genaueren Hinsehen erkennt man,

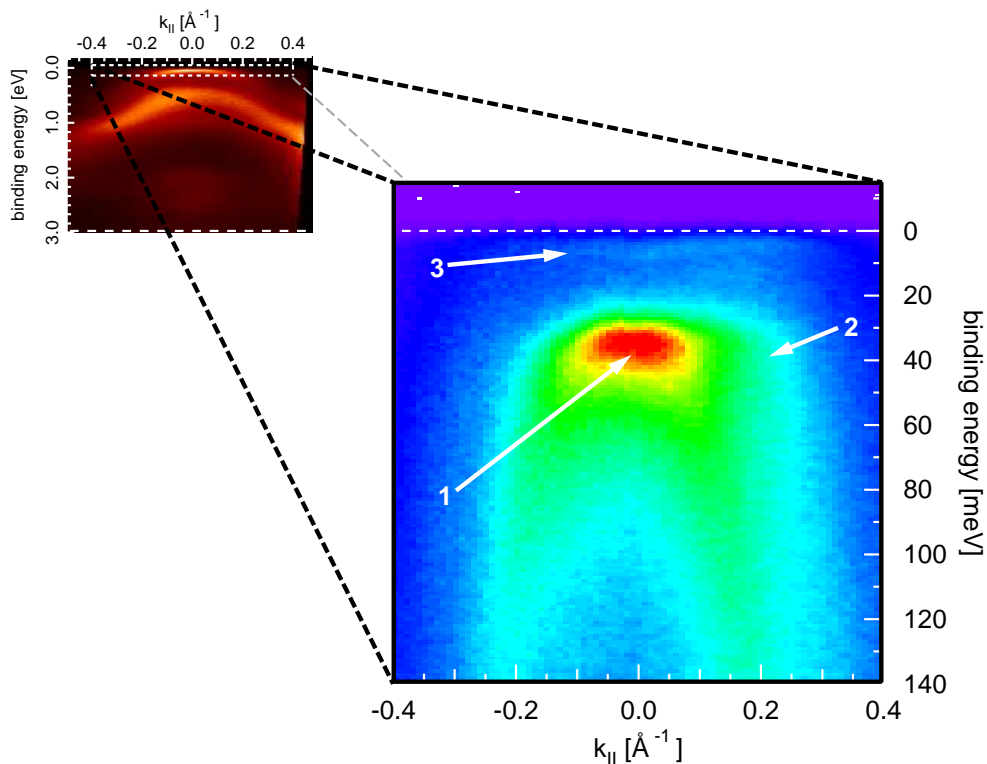


Abbildung 6.8: Darstellung des mit hoher Energieauflösung betrachteten Energiebereiches. Die nummerierten Strukturen entsprechen einem Oberflächenzustand (1), einem d -artigen Leitungsband (2) und einem f -artigen Heavy-Fermion-Band (3).

dass die intensive Struktur etwas asymmetrisch aussieht und leichte Schultern an der Seite besitzt (2). Außerdem erkennt man nahe der Fermienergie eine sehr schmale Struktur (3). Alle in diesem Abschnitt gezeigten Messung wurden mit einer Energieauflösung von 5.18 meV gemacht.

6.4.1 Oberflächeneffekte

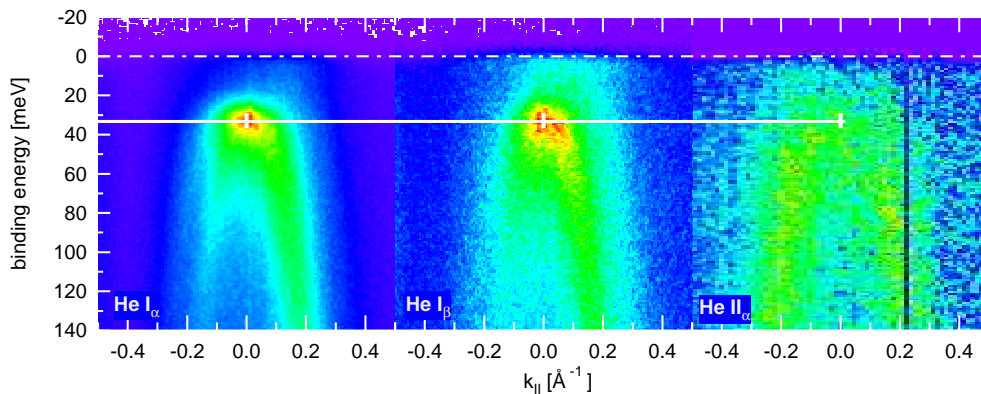


Abbildung 6.9: Der Oberflächenzustand von URu₂Si₂ bei drei unterschiedlichen Anregungsenergien (He I_α ($h\nu = 21.2$ eV), He I_β ($h\nu = 23.1$ eV) und He II_α ($h\nu = 40.8$ eV)). Die weiße Linie kennzeichnet die Bindungsenergie der Intensitätsmaxima.

Abbildung 6.9 zeigt die intensive Struktur (1) aus Abb. 6.8 bei drei unterschiedlichen Anregungsenergien. Die beiden linken Spektren stammen von der selben Messung und wurden kurz hintereinander aufgenommen; die rechte Messung wurde an einer anderen Probe gemacht. Es fällt auf, dass die Struktur bei allen drei Anregungsenergien die gleiche Bindungsenergie besitzt, obwohl diese drei völlig andere k_{\perp} -Werte haben – die He I-Messungen sind im Bereich des Γ -Punktes, die He II_α-Messung im Bereich des Z-Punktes. Dies wird durch die EDCs bei $k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ verdeutlicht, welche in Abb. 6.10 zu sehen sind. Das Maximum des blauen EDCs ist wegen dessen Breite nicht genau bestimmbar und könnte auch wenige meV unterhalb des blauen Pfeils liegen. Dies bedeutet aber nicht zwangsweise eine kleine k_{\perp} -Abhängigkeit der Bindungsenergie, sondern wird sehr wahrscheinlich durch eine unterschiedliche Oberflächenqualität oder ein unterschiedliches Alter der Oberfläche hervorgerufen.

Der Einfluss der Alterung der Oberfläche auf den Zustand ist in Abb. 6.11

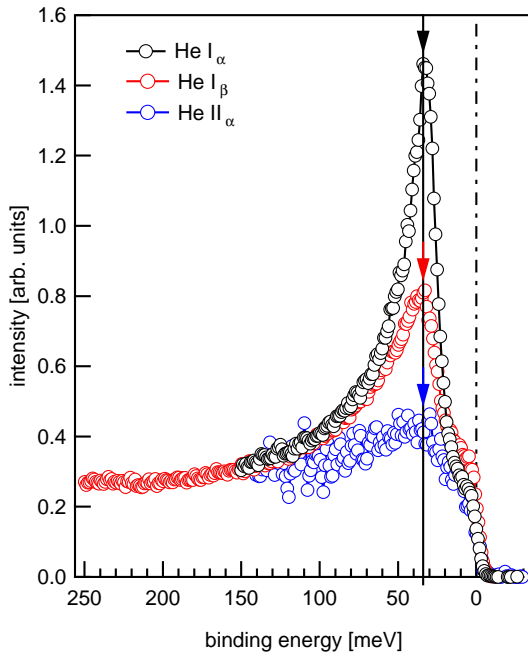


Abbildung 6.10: EDCs des Oberflächenzustandes von URu₂Si₂ in Normalemission bei drei unterschiedlichen Anregungsenergien (He I_α, He I_β und He II_α). Die Pfeile kennzeichnen die gleichbleibende Bindungsenergie der Intensitätsmaxima.

gezeigt. Die Daten sind hier FDD-normiert dargestellt, um auch das schmale Band an der Fermienergie besser sichtbar zu machen. Es ist klar erkennbar, dass der intensive Zustand mit zunehmender Zeit zu höheren Bindungsenergien verschoben wird. Dieses Verhalten ist von Shockley-Ober-

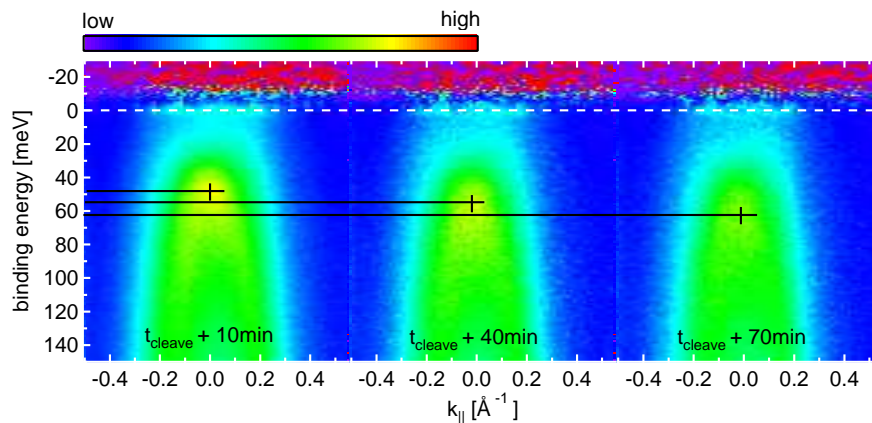


Abbildung 6.11: Entwicklung des Oberflächenzustandes von URu₂Si₂ mit der Zeit. Man erkennt, dass sich das Intensitätsmaximum mit der Zeit zu höheren Bindungsenergien verschiebt.

flächenzuständen bekannt. Sie können in invertierten Bandlücken entstehen, wobei die begrenzenden Bänder unterschiedlichen Charakter in der Symmetrie besitzen (z.B. oberes Band *s*-artig, unteres Band *p*-artig). Durch Adsorption von Gasen aus dem Vakuum wird die Wellenfunktion der an der Oberfläche lokalisierten Elektronen durch die Pauli-Abstoßung verändert, was sich auf die Symmetrie der Wellenfunktion auswirkt. Der Oberflächenzustand, der im Falle einer reinen Oberfläche in der Nähe des oberen Bands sitzt – also z.B. *s*-artig ist –, wird nun eher *p*-artig. Mit der Änderung der Symmetrie wird der Zustand dem unteren Band ähnlicher, was auch eine Erhöhung der Bindungsenergie des Oberflächenzustandes bedeutet. Für eine genaue Behandlung der Einflusses von Adsorbaten auf Oberflächenzustände sei auf Referenz [15] verwiesen.

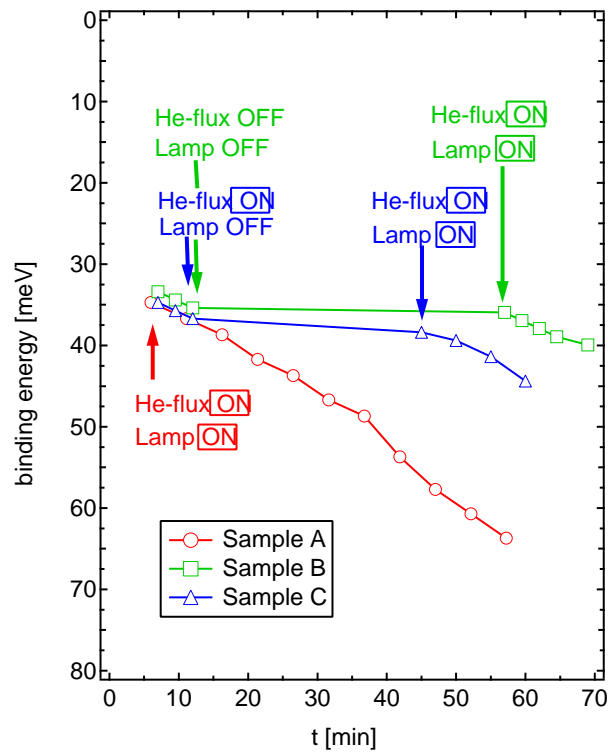


Abbildung 6.12: Quantitative Auswertung der Bindungsenergie des Intensitätsmaximums des Oberflächenzustandes von URu₂Si₂ bei verschiedenen experimentellen Bedingungen. Anhand dieser Messreihen kann die eingeschaltete He-Lampe als Hauptursache der Probenalterung festgestellt werden.

Der Einfluss des Alters der Probenoberfläche auf Shockley-Zustände wurde ausführlich in Ref. [33] behandelt. Abbildung 6.12 zeigt ähnliche Messrei-

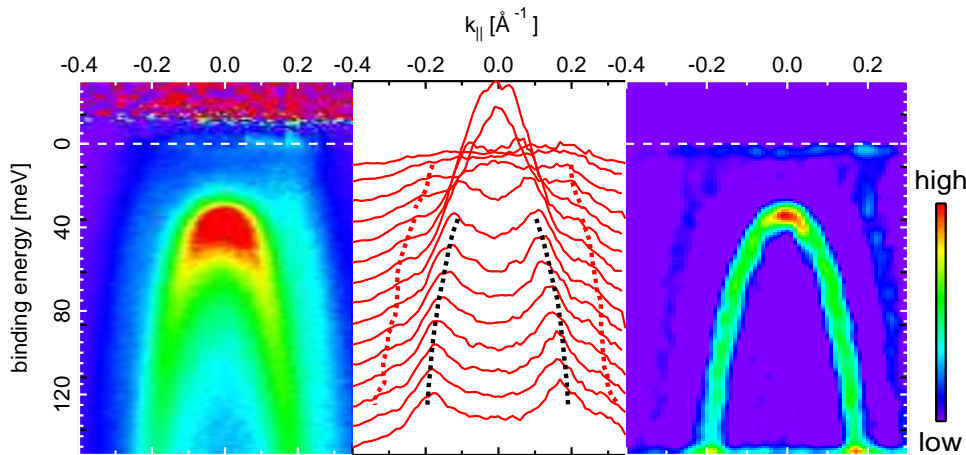


Abbildung 6.13: FDD-normierte Daten, MDCs von Rohdaten und die zweite Ableitung der Rohdaten von URU_2Si_2 . Die gepunkteten Linien kennzeichnen die Maxima der MDCs (schwarz), bzw. die Position der Schulter (rot).

hen für den hier betrachteten Zustand. Sie zeigt, dass die Bindungsenergie bei laufendem Experiment näherungsweise linear mit der Zeit zunimmt (rote Linie). Die blaue und die grüne Messreihe verdeutlichen, dass Restgase aus der eingeschalteten He-Lampe hauptverantwortlich für die Probenalterung sind. Die hier erzielten Ergebnisse sind in guter qualitativer Übereinstimmung mit Ref. [33]. Betrachtet man alle bisher gezeigten experimentellen Fakten, so kann die Aussage getroffen werden, dass die intensive Struktur mit großer Wahrscheinlichkeit ein Oberflächenzustand ist. Daher wird diese Bezeichnung im Folgenden verwendet.

In näherer Umgebung des Oberflächenzustandes sollten die dazugehörigen Volumenzustände zu finden sein. Ein Kandidat für das untere, lochartige Band findet sich in Abb. 6.6 bei $E_{\text{bind}} = 0.2$ eV. Um das obere zu finden, muss man die hochauflösten Daten näher untersuchen. Abb. 6.13 zeigt von links nach rechts FDD-normierte Daten, MDCs von Rohdaten und die zweite Ableitung der Rohdaten. Im den normierten Daten erkennt man wieder die schmale Struktur an der Fermikante. Die MDCs zeigen neben den ausgeprägten Peaks des Oberflächenzustandes noch schwache Schultern bei größeren k -Werten. Die abgeleiteten Daten auf der rechten Seite verdeutlichen diese Entdeckungen nochmals: neben dem Oberflächezustand existiert ein lochartiges Leitungsband bei höheren Bindungsenergien sowie ein schweres Band in der Nähe der Fermienergie. Diese beiden Bänder sind die in Abb. 6.8 mit (1) und (2) bezeichneten Strukturen.

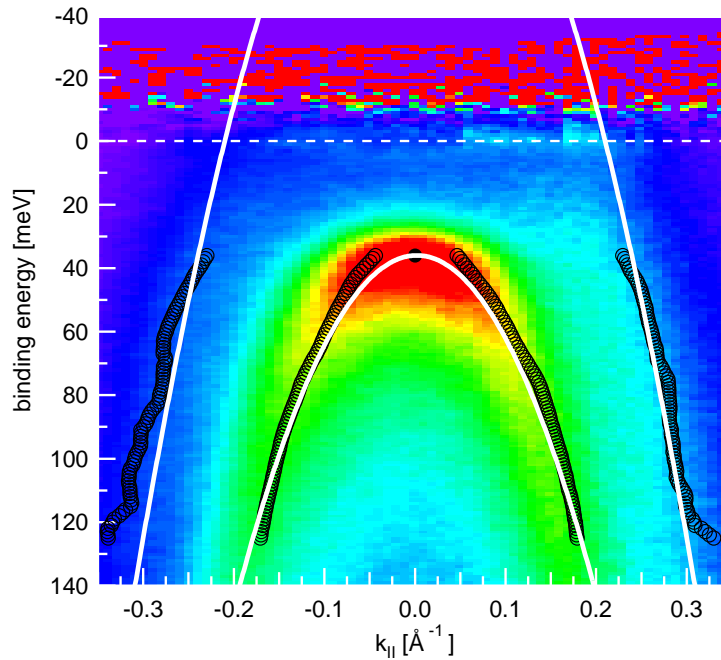


Abbildung 6.14: Experimentelle Daten, Maxima der MDCs (schwarze Kreise in der Mitte), Maxima des EDCs bei $k_{||} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ (schwarzer Punkt) und quadratische Fits an diese Punkte (untere weiße Linie). Der Fit ergibt eine effektive Masse von $m^* = -1.4 m_e$. Verschiebt man die gefittete Parabel zu $E_{\text{bind}} = -140 \text{ meV}$, werden die Positionen der Schultern (schwarze Kreise außen) gut wiedergegeben.

Ein quadratischer Fit an die Maxima der MDCs des Oberflächenzustandes (mit der festgesetzten Bindungsenergie $E_{\text{bind}} = 36 \text{ meV}$ des EDCs bei $k_{||} = 0 \text{ \AA}^{-1}$) ergibt eine effektive Masse des Zustandes von $m^* \approx -1.4 m_e$ (s. Abb. 6.14). Verschiebt man diese Parabel zu $E_{\text{bind}} = -140 \text{ meV}$, so nähert deren Verlauf die Positionen der Schultern in den MDCs sehr gut. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die beiden Bänder in etwa die gleiche effektive Masse aufweisen. Dies ist ein Indiz dafür, dass das lochartige Leitungsband das obere der dem Oberflächenzustand zugehörigen Volumenbänder ist.

6.4.2 Temperaturabhängige Messungen

Nachdem im letzten Abschnitt das intensive Band (1) (siehe Abb. 6.8) klar als Oberflächenband identifiziert wurde, sollen in diesem Abschnitt die Vo-

lumenbänder (2) (\rightarrow *Leitungsband*) und (3) (\rightarrow *heavy-fermion band, HF-Band*) genauer untersucht werden. Abbildung 6.15 zeigt hochaufgelöste Spektren im Temperaturbereich des Phasenübergangs bei $T_0 = 17.5$ K. Dabei sind in der linken Spalte Rohdaten und in der rechten FDD-normierte Daten zu sehen. Die Daten stammen von drei unterschiedlichen Proben – die gleichen Ergebnisse wurde aber auch bei direkt hintereinander ausgeführten Messungen mit unterschiedlichen Temperaturen an ein und der selben Probe beobachtet. Aufgrund der schnellen Probenalterung werden hier aber nur Messungen gezeigt, die direkt nach dem Spaltvorgang gemacht wurden.

Betrachtet man zunächst die Rohdaten, so erkennt man bei $T = 26.3$ K $> T_0$ (links oben), wie das Leitungsband bei $k_{\parallel} \approx 0.15$ Å⁻¹ die Fermienergie schneidet. Ansonsten ist keine Struktur in der unmittelbaren Nähe von E_F zu erkennen. Geht man zu etwas tieferen Temperaturen $T = 16.6$ K $\approx T_0$ (links mittig), so erscheint der Bereich um $k_{\parallel} = 0$ Å⁻¹ an Intensität gewonnen zu haben. Es lässt sich aber weiterhin keine konkrete Struktur unterhalb der Fermienergie erkennen. Bei den tiefsten erreichten Temperaturen $T = 9.9$ K $< T_0$ (links unten) erkennt man dann schwach eine sehr schmale, dispergierende Struktur unterhalb von E_F . Sie hat nur eine Halbwertsbreite von ca. 5 meV, was genau der instrumentellen Auflösung entspricht.

Die FDD-normierten Daten in der rechten Spalte zeigen noch zusätzliche Informationen. So erkennt man schon bei $T > T_0$ eine scharfe, nur wenige meV oberhalb der Fermienergie liegende Struktur. Die Struktur breitet sich fast über das gesamte untersuchte k -Fenster aus und eine Dispersion ist nicht zu beobachten. Es sollte erwähnt werden, dass die Extrapolation der Intensitäten bis ca. $E \approx 5k_B T = 11.5$ meV vertrauenswürdig ist. Das Maximum der nicht dispergierenden Struktur liegt noch klar innerhalb dieses Bereiches (siehe auch Abb. 6.16). Bei $T \approx T_0$ erscheint dann die scharfe Struktur genau bei E_F . Geht man zu $T < T_0$, bestätigt sich die Beobachtung aus den Rohdaten – ein scharfes Band ist im besetzten Bereich zu erkennen. Zusätzlich erkennt man, dass die Intensität oberhalb der Fermienergie stark zurückgeht (erkennbar an der violetten Färbung) und auf den ersten Blick eine Art Bandlücke entsteht. Die Daten zeigen, dass sich die elektronischen Zustände an der Fermienergie während des Phasenübergangs stark ändern.

Die in Abb. 6.16 gezeigten Kurven sind von $k_{\parallel} = -0.2$ Å⁻¹ bis 0.2 Å⁻¹ integrierte EDCs normierter Daten. Sie verdeutlichen nochmals die oben gemachten Beobachtungen. Das spektrale Gewicht der beobachteten scharfen Struktur verschiebt sich vom unbesetzten Bereich bei $T > T_0$ in den besetzten Bereich für $T < T_0$. Dabei verschiebt das Maximum der Inten-

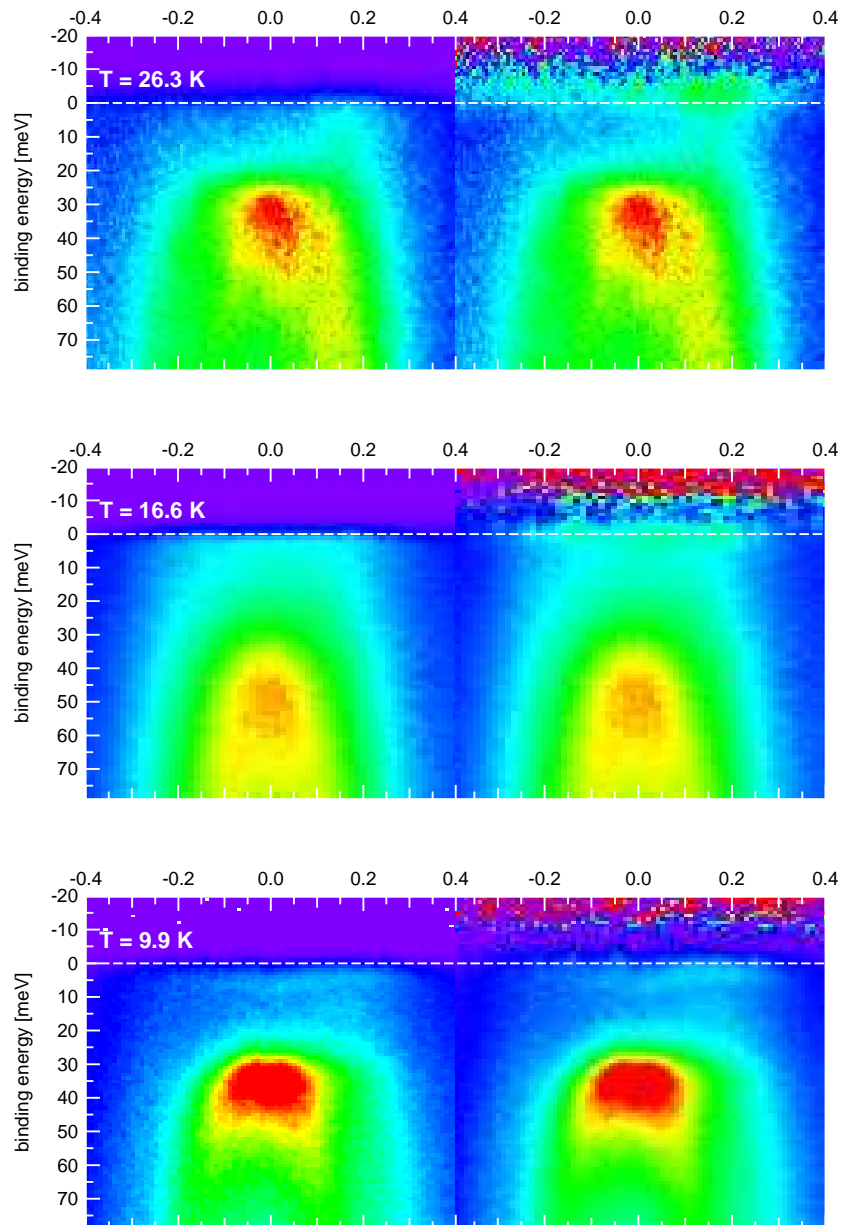


Abbildung 6.15: Linke Spalte: Rohdaten bei $T > T_0$, $T \approx T_0$ und $T < T_0$. Man erkennt, dass bei tiefen Temperaturen ein Zustand im besetzten Bereich auftaucht. Rechte Seite: FDD-normierte Daten. Es ist klar zu erkennen, dass die schmale Struktur auch schon oberhalb von T_0 vorhanden ist. Mit fallender Temperatur wandert sie zu höheren Bindungsenergien und kreuzt genau bei $T = T_0$ die Fermienergie.

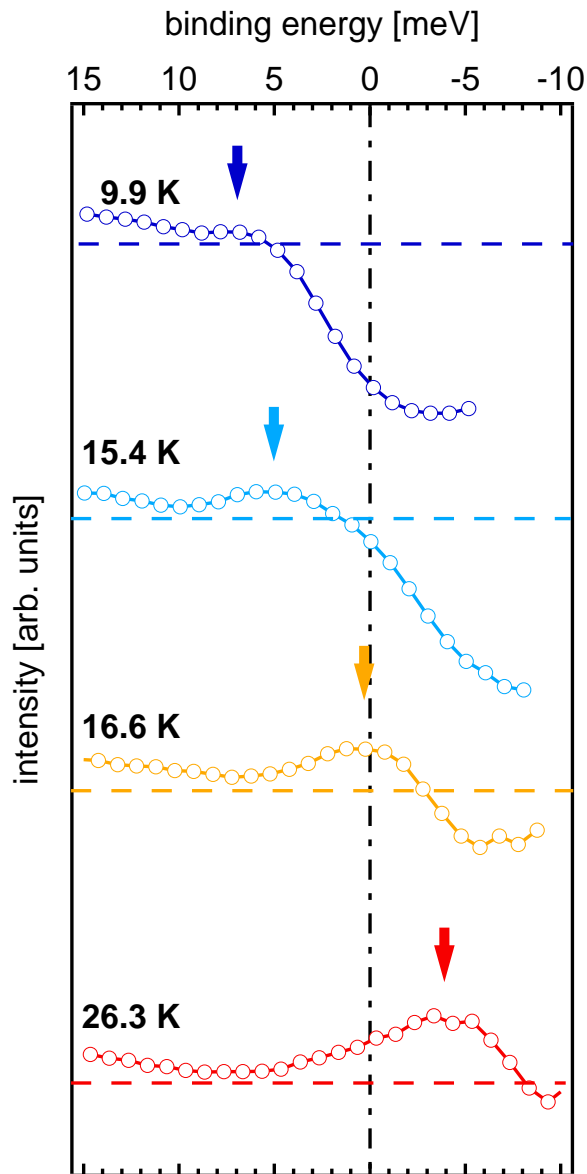


Abbildung 6.16: Integrierte EDCs ($k_{\parallel} = -0.2 \text{ \AA}^{-1}$ bis 0.2 \AA^{-1}) bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Pfeile kennzeichnen die Position des jeweiligen Intensitätsmaximums, welches sich mit fallender Temperatur zu höheren Bindungsenergien verschiebt. Die gestrichelten Linien zeigen schematisch eine metallische Zustandsdichte an.

sität um mehr als 10 meV. Abbildung 6.17 zeigt quantitativ, wie sich die Bindungsenergie mit T/T_0 ändert. Die Fehlerbalken ergeben sich darin aus den Unsicherheiten bei der Bestimmung der Temperatur, der exakten Lage der Fermienergie und der FDD-Normierungsmethode. Die Abbildung zeigt, dass die scharfe Struktur unabhängig von der gemessenen Kristallrichtung – also isotrop – bei $T = T_0$ die Fermienergie durchläuft. Eine genaue funktionelle Abhängigkeit der Bindungsenergie lässt sich mit Hilfe der gemessenen Punkte nicht feststellen.

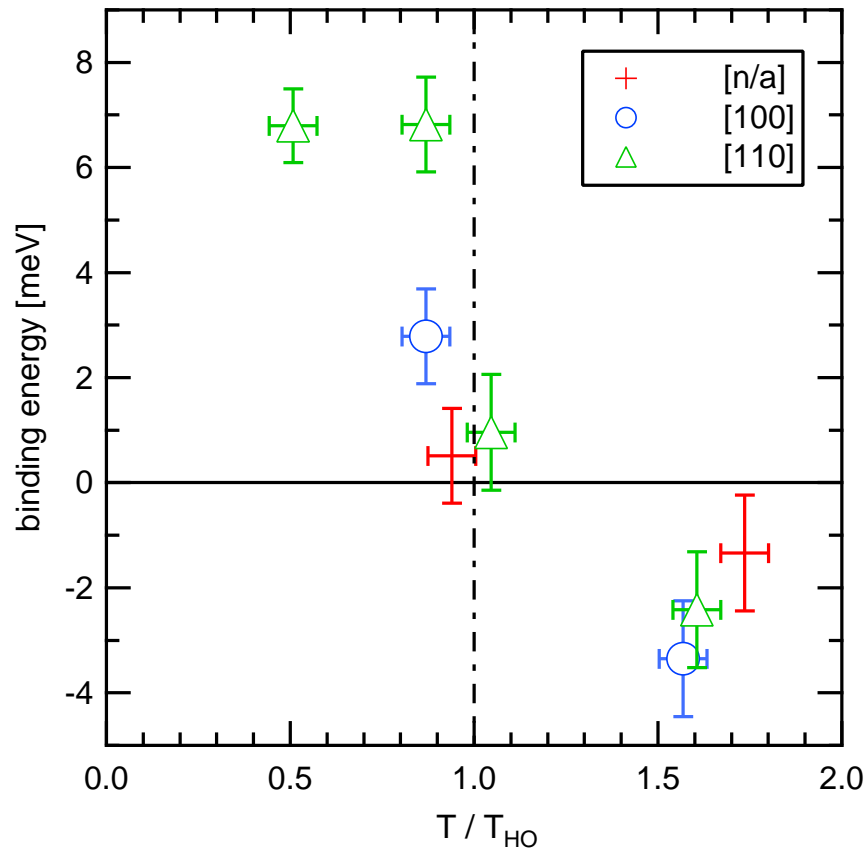


Abbildung 6.17: Quantitativer Verlauf der Bindungsenergie des HF-Bandes von URu₂Si₂ für verschiedene Kristallrichtungen in Abhängigkeit der relativen Temperatur T/T_0 . Die Fehlerbalken ergeben sich aus den Unsicherheiten bei der Bestimmung der Temperatur, der exakten Lage der Fermienergie und der FDD-Normierungsmethode.

Weiterhin ist in 6.16 zu erkennen, dass die Intensität an der Fermienergie bei tiefen Temperaturen stark reduziert ist. Dies erkennt man am besten, wenn man die experimentellen Daten mit der theoretischen Zustandsdichte eines idealen Metalls vergleicht, welche als gestrichelte Linien für das jeweilige Spektrum angedeutet ist. Die Intensität geht jedoch auch für die tiefsten Temperaturen nicht bis auf Null zurück (die Nulllinie für das dunkelblaue Spektrum ist die hellblaue gestrichelte Linie usw.). Die vollständige Öffnung einer Bandlücke, wie sie in [148, 159, 160] vermutet wird, wird in diesem Bereich des k -Raums also nicht beobachtet. Dies könn-

te allerdings einfache Gründe haben, wie z.B. dass die Restintensität die Zustandsdichte anderer Bereiche im k -Raum darstellt, in denen sich keine Bandlücke öffnet, oder dass die endliche Auflösung der Apparatur dafür verantwortlich ist. Es darf jedoch auch nicht vergessen werden, dass sich in der Nähe der Fermienergie noch eine zweite, sehr intensitätsschwache Struktur befindet, die in der bisherigen experimentellen Betrachtung noch vernachlässigt wurde – das Leitungsband (2) (siehe Abb. 6.8).

Abb. 6.18 und 6.19 zeigen jeweils von links oben nach rechts unten: hochaufgelöste Rohdaten bei $T < T_0$, EDCs (jeweils über einen $|k|$ -Bereich von 0.05 \AA^{-1} integriert), auf die Gesamtintensität normierte MDCs und zweifach abgeleitete Daten. Abb. 6.18 ist in (110)-Richtung gemessen, Abb. 6.19 in (100)-Richtung.

Die normierten MDCs beider Abbildungen zeigen übereinstimmend an (und kurz oberhalb) der Fermienergie zwei Peaks. Verfolgt man diese zu höheren Bindungsenergien, lassen sie sich klar dem Leitungsband zuordnen. Dies wird auch in den zweifach abgeleiteten Daten deutlich. Das Leitungsband scheint also unbeeinflusst von den Änderungen, die die scharfe Struktur macht, die Fermienergie zu durchstoßen, und es existiert eine Fermifläche, welche allerdings ein sehr geringes spektrales Gewicht hat. Über diese Beobachtung hinaus erkennt man, dass die Fermivektoren in den beiden Richtungen unterschiedliche Werte aufweisen: $k_{F,(110)} \approx 0.2 \text{ \AA}^{-1}$, $k_{F,(110)} < 0.2 \text{ \AA}^{-1} \approx 0.15 \text{ \AA}^{-1}$. Die hochaufgelösten Daten bestätigen also die in Abb. 6.7 gemachte Beobachtung, dass die Fermifläche um den Γ -Punkt anisotrop ist und die Fermivektoren gut mit denen von den de Haas - van Alphen-Messungen aus [164] übereinstimmen. Es wird weiter unten noch diskutiert werden, dass die beobachtete Fermifläche auch ein Artefakt sein kann, das aufgrund der endlichen Winkelauflösung des Analysators beobachtet wird. Für die folgende weitere Interpretation sei aber hier angenommen, dass das Leitungsband die Fermienergie kreuzt.

Die kurzen schwarzen, senkrechten Linien in den EDCs der Rohdaten (rechts oben in Abb. 6.18 und 6.19) kennzeichnen die jeweiligen Maxima. Man erkennt, dass diese um einige meV dispergieren. Die Struktur ist damit klar als ein kohärentes Quasiteilchen zu betrachten. Die Halbwertsbreite von nur wenigen meV, eine Dispersion und Bindungsenergie in der gleichen Größenordnung rechtfertigen es, die Struktur als *Heavy-Fermion-Band* zu bezeichnen. Der Verlauf der Dispersion ist durch die schwarzen gepunkteten Linien verdeutlicht. Die maximale Bindungsenergie findet sich demnach bei $k_{\parallel} = 0$. Von dort aus nimmt das Band einen elektronenartigen Verlauf bis es bei ca. $k_{F,(110)}$ bzw. $k_{F,(100)}$ sein bindungsenergetisches Minu-

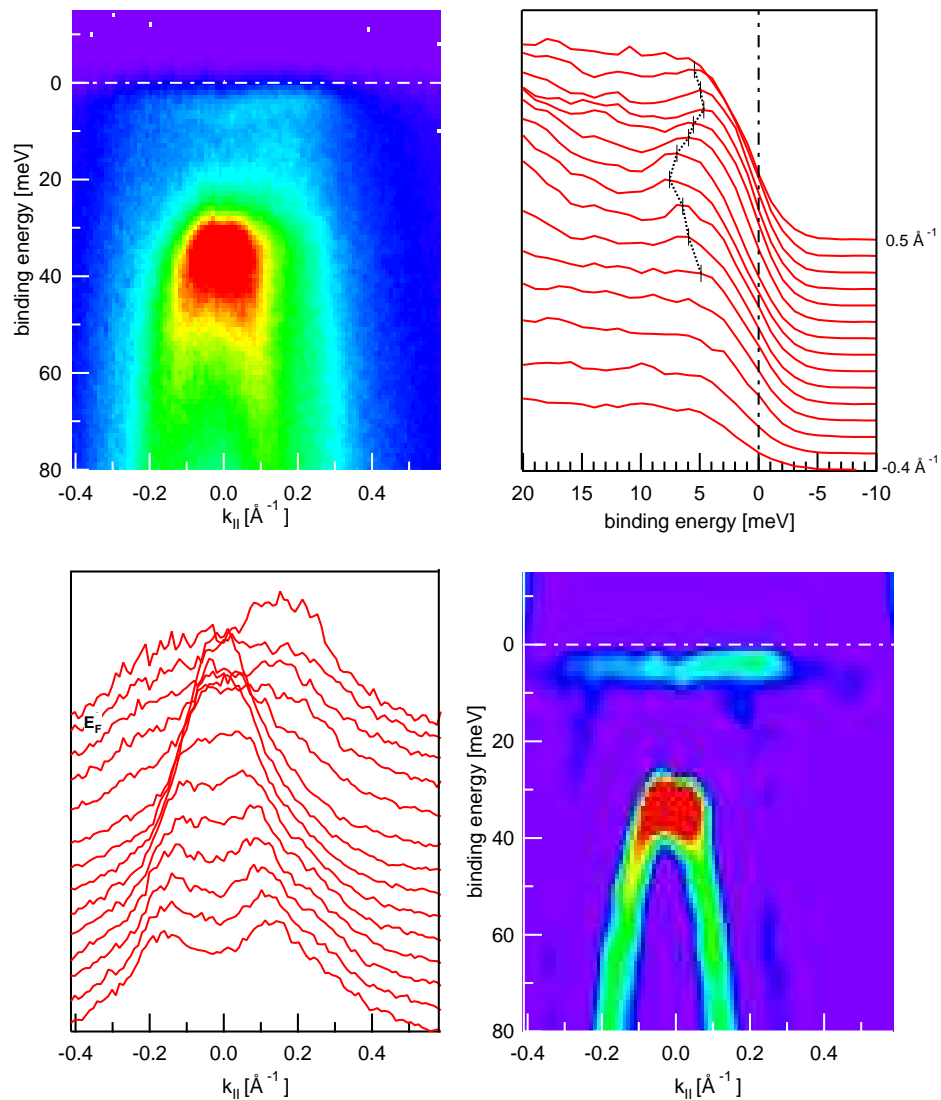


Abbildung 6.18: Von links oben nach rechts unten: hochaufgelöste Rohdaten von URu₂Si₂ bei $T < T_0$ in (110)-Richtung, EDCs (jeweils über einen $|k|$ -Bereich von 0.05 \AA^{-1} integriert), auf die Gesamtintensität normierte MDCs und zweifach abgeleitete Daten. Man erkennt deutlich das scharfe HF-Band kurz unterhalb der Fermikante, sowie den intensiven Oberflächenzustand. Ein schwaches Leitungsband ist als Schulter in den MDCs sowie in den zweifach abgeleiteten Daten erkennbar.

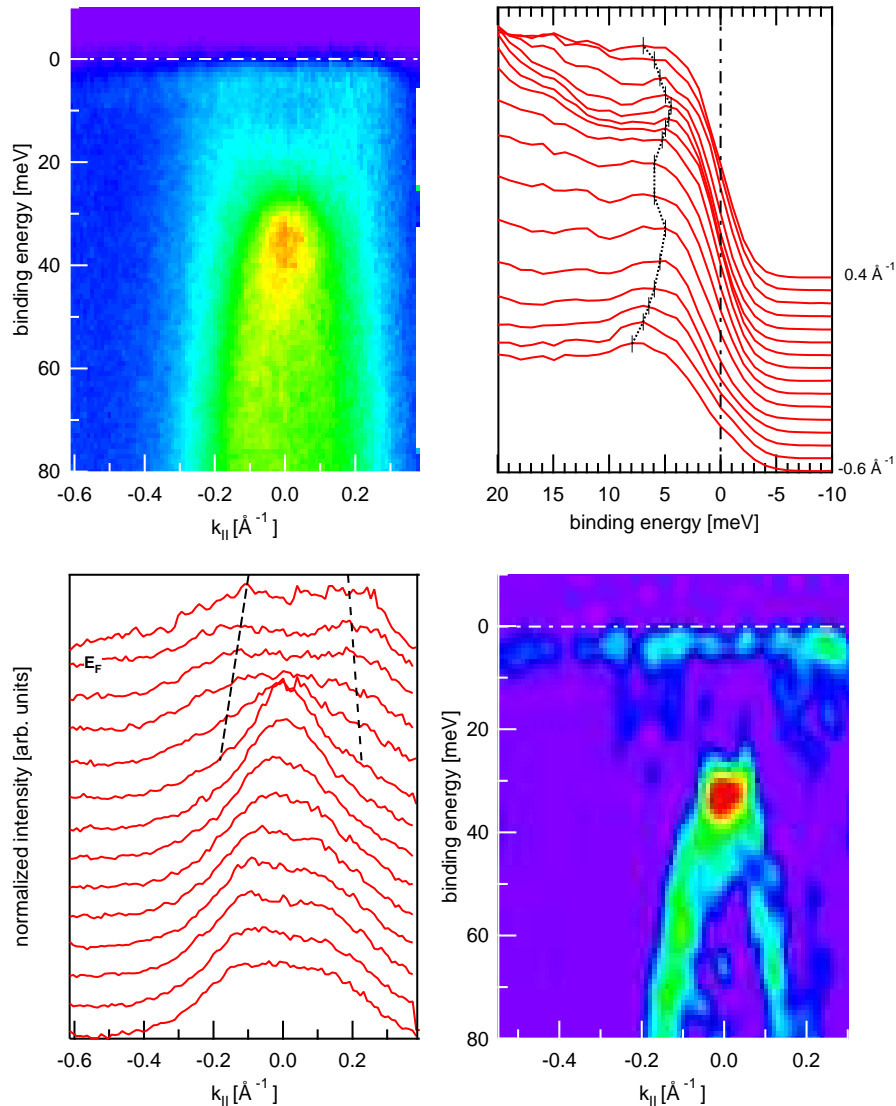


Abbildung 6.19: Von links oben nach rechts unten: hochaufgelöste Rohdaten von URu_2Si_2 bei $T < T_0$ in (100)-Richtung, EDCs (jeweils über einen $|k|$ -Bereich von 0.05 \AA^{-1} integriert), auf die Gesamtintensität normierte MDCs und zweifach abgeleitete Daten. HF-Band, Oberflächenzustand und Leitungsband sind klar erkennbar. Die gepunktete Linie in den EDCs verdeutlicht die Dispersion des HF-Bandes, die gestrichelten Linien in den MDCs den Verlauf des Leitungsbands.

zum Maximum erreicht. Um die Fermivektoren scheint das HF-Band dann lochartigen Charakter zu haben und zu beiden k -Seiten hin zu höheren Bindungsenergien zu dispergieren. Dass das HF-Band im gesamten k -Bereich zu sehen ist, lässt sich besonders gut in den EDCs in der (100)-Richtung erkennen (s. Abb. 6.19 rechts oben).

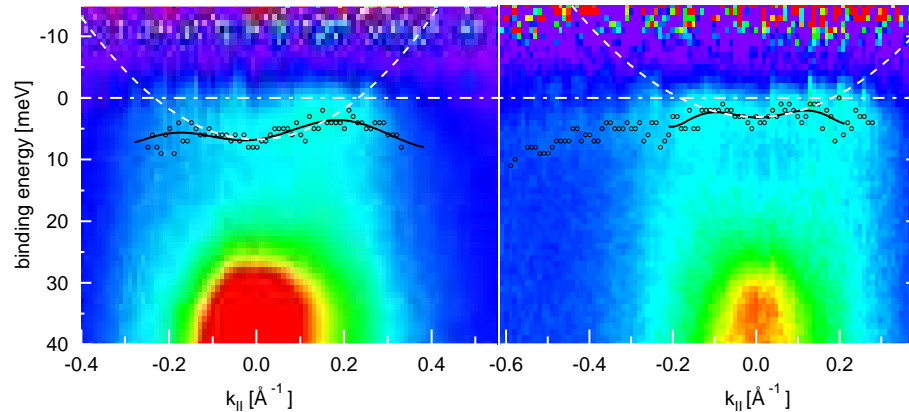


Abbildung 6.20: FDD-normierte Spektren der Daten aus Abb. 6.18 und 6.19. Die schwarzen Kreise stellen die Intensitätsmaxima der EDCs dar, die schwarzen Linien qualitative Fits (Polynom). Die weiß gestrichelten Linien sind quadratische Fits an die Maxima im Bereich der Normalemission. Sie ergeben effektive Massen von: $m_{(110)}^* \approx 30 m_e$ bzw. $m_{(100)}^* \approx 40 m_e$.

Abb. 6.20 zeigt die FDD-normierten Daten aus Abb. 6.18 und 6.19. Die schwarzen Kreise geben jeweils die Maxima der einzelnen EDCs an, die schwarzen Linien den ungefähren Verlauf (polynomer Fit). Die Bilder verdeutlichen nochmals die Beobachtungen aus Abb. 6.18 und 6.19. Fittet man an die Maxima der EDCs um $k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ eine Parabel (s. weiß gestrichelte Linien in Abb. 6.20) erhält man die effektive Masse des HF-Bandes. Sie ist für die (110)- und (100)-Richtung unterschiedlich und liegt bei $m_{(110)}^* \approx 30 m_e$ bzw. $m_{(100)}^* \approx 40 m_e$. Dieser Wert ist größenordnungsmäßig vergleichbar mit den Massen, welche für andere Uransysteme mittels ARPES beobachtet wurden [109]. Es sollte allerdings erwähnt werden, dass die hier gezeigten Daten die größten bekannten effektiven Massen aufweisen, die bisher mit ARPES gemessen wurden.

Außerdem ist erwähnenswert, dass das HF-Band genau an dem Punkt eine Verbiegung hat, wo es das Leitungsband schneidet. Diese Beobachtung lässt vermuten dass die beiden Bänder in irgendeinerweise miteinander hybridieren. Im Rahmen der hier unternommenen Messungen ließ sich jedoch

keine Hybridisierungsbandlücke feststellen, was an der Energieauflösung der Messapparatur liegen könnte. Die $d-f$ -Hybridisierung hätte zur Folge, dass das Leitungsband und das HF-Band eine gemeinsame Fermifläche haben – ein direkter Vergleich mit den Werten für die effektive Masse aus den dHvA-Messungen wäre in diesem Fall möglich. Dieser ist etwas niedriger als der aus der Photoemission abgeschätzte Wert ($m_{\text{dHvA}}^* \approx 20 m_e$ [164]), liegt aber in der gleichen Größenordnung.

Zum Abschluss der experimentellen Untersuchungen wird noch einmal die Frage nach dem Vorhandensein einer Fermifläche aufgegriffen. In den MD-Cs der Abbildungen 6.18 und 6.19 konnten genau bei und sogar etwas oberhalb von E_F zwei Peaks gesehen werden. Die Frage ist nun, ob dies wirkliche Bandstrukturen – also ein Leitungsband, welches E_F kreuzt – oder nur Artefakte sind, die aufgrund der endlichen Energieauflösung der Apparatur entstehen. So könnten im experimentellen Spektrum oberhalb der Fermikante die Ausläufer von Bändern, welche eigentlich unterhalb von E_F liegen, zu beobachten sein, obwohl die Bänder die Fermikante nie kreuzen (also vollständig unterhalb von E_F liegen). Zur vollen Berücksichtigung der Verbreiterung der Strukturen im Spektrum, muss zusätzlich zur Energieauflösung der Apparatur (ΔE) auch die endliche Winkelauflösung des Analysators (Δk) in Betracht gezogen werden:

$$\Delta E_{\text{gesamt}} = \Delta E + \frac{\partial E}{\partial k} \Delta k \quad (6.1)$$

Unter der Annahme einer effektiven Masse des Leitungsbandes von $m^* = 1.4 m_e$ ergibt dies in der Nähe der Fermienergie eine Gesamtenergieauflösung von $\Delta E_{\text{gesamt}} \approx 7 \text{ meV}$. Dies ist in der Größenordnung der Bindungsenergie des HF-Bandes. Im Rahmen der hier durchgeführten Messungen kann also nicht mit vollkommener Sicherheit gezeigt werden, dass eine Fermifläche existiert. Dies würde für die Interpretation der Messergebnisse einige Folgen haben, wie in Abschnitt 6.5 diskutiert werden wird.

6.4.3 XPS-Messungen

Die hochaufgelösten UPS-Messungen des vorhergehenden Abschnittes zeigen, dass sich die Elektronen im Bereich der Fermikante bei T_0 neu formieren. Es ist davon auszugehen, dass das HF-Band $5f$ -artig ist. In Kapitel 4 wurde gezeigt, dass sich im Fall von Cerlegierungen die Änderungen, die sich an der Fermienergie abspielen, auch indirekt in den Rumpfniveaus beobachtet werden können. Die Änderungen konnten quantitativ im

Rahmen des Gunnarsson-Schönhammer-Modells verstanden werden. Für Uransysteme ist eine gerechtfertigte Anwendung des SIAMs jedoch fraglich, da der Charakter der $5f$ -Elektronen nicht mehr als vollständig lokalisiert betrachtet werden kann [144]. Trotzdem konnte in der Vergangenheit gezeigt werden, dass sich alle untersuchten metallischen Actinoidsysteme und Actinoidoxide qualitativ im Rahmen dieses Modells beschreiben lassen [165, 166, 167, 168]. Für die höherern Actinoide sind allerdings Korrekturen wegen der Austauschwechselwirkung der $5f$ -Elektronen untereinander nötig [169]. Im Rahmen von XPS-Untersuchungen an metallischen Uransystemen mit unterschiedlichem Lokalisationsgrad der $5f$ -Elektronen wurde festgestellt, dass mit schwächer werdender Hybridisierung die intensive Hauptlinie breiter wird und gleichzeitig die Intensität in den Satelliten steigt [166]. Um zu untersuchen, ob der Phasenübergang eine Auswirkung auf die $d-f$ -Wechselwirkung hat, werden in diesem Abschnitt XPS-Messungen an den $U4f$ -Rumpfniveaus sowohl oberhalb als auch unterhalb der Übergangstemperatur T_0 gezeigt.

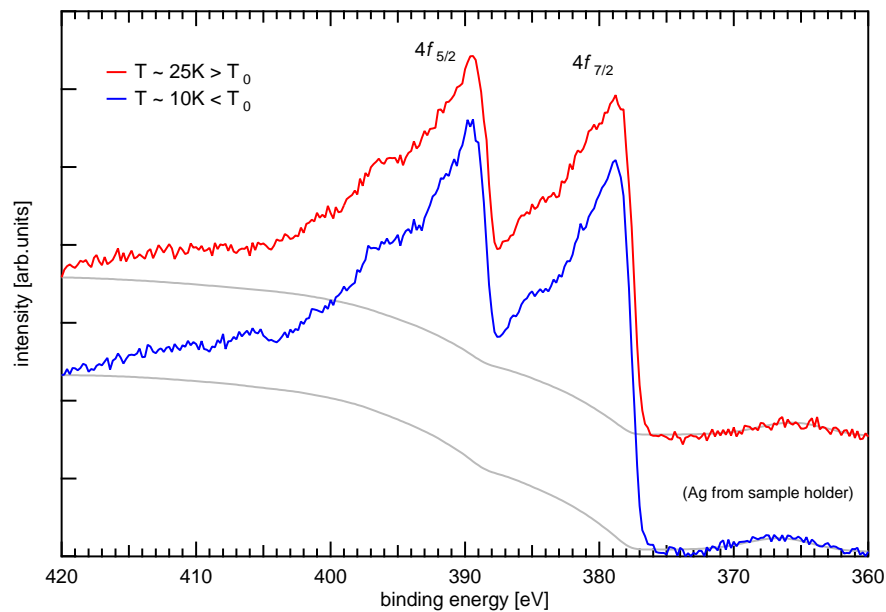


Abbildung 6.21: XPS-Messungen der $U4f$ -Rumpfniveaus bei $T \approx 25\text{ K} > T_0$ (rot) und $T \approx 10\text{ K} < T_0$ (blau). Die graue Linie ist der angenommene Shirley-Untergrund inklusive des Silberpeaks, welcher aufgrund der Größe des Lichtfleckes im Spektrum zu sehen ist.

Rohdaten aus diesen Messungen sind in Abb. 6.21 gezeigt. Die rote Linie

gibt dabei die Intensität bei $T \approx 25 \text{ K} > T_0$, die blaue Linie die Intensität bei $T \approx 10 \text{ K} < T_0$ und die graue Linien den angenommenen Untergrund an. Dieser besteht aus einem Shirley-Untergrund für die inelastisch gestreuten Elektronen und einem Lorentzpeak. Er stammt von dem für die Referenzmessungen aufgebrauchten Silberplättchen, welches direkt neben der Probe saß und wegen der Größe des Lichtfleckes ein kleines Signal lieferte. Man erkennt, dass sich jedes einzelne Spektrum aus den spin-bahnaufgespaltenen $4f_{7/2}$ - und $4f_{5/2}$ -Strukturen zusammensetzt, welche jeweils aus einem intensiven Peak mit Schultern bei höheren Bindungsenergien bestehen. Die Spin-Bahn-Aufspaltung beträgt $\Delta_{SO} = 10.4 \text{ eV}$.

Um relative Änderungen sichtbar zu machen, werden in Abb. 6.22 die untergrundkorrigierten Spektren gezeigt. Die beiden Kurven liegen genau aufeinander – weder die Intensität des Satelliten, noch die Breite der intensiven Hauptlinie werden durch den Phasenübergang beeinflusst. Im Rahmen dieser Messungen mit einer relativ schlechten Energieauflösung von 2 eV kann also festgestellt werden, dass sich die $d-f$ -Hybridisierung über den Phasenübergang hinweg nicht verändert.

Da eine Version des GS-Codes für Uransysteme nicht zur Verfügung stand, werden im Folgenden einige qualitative Abschätzungen über die Größen-

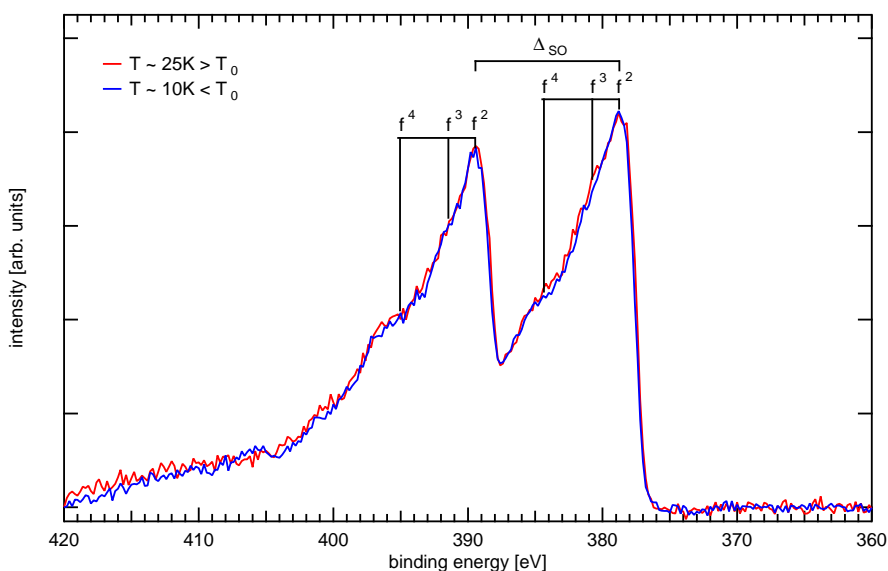


Abbildung 6.22: Untergrundkorrigierte XPS-Spektren der $U4f$ -Rumpfniveaus. Die senkrechten Linien geben die geschätzten Positionen der einzelnen Satelliten an, welche zur Abschätzung der GS-Parameter verwendet wurden (siehe Text).

ordnung der einzelnen Parameter gemacht. Wegen der im Vergleich zum Cer delokalisierten 5*f*-Elektronen befinden sich diese in einem etwas gemäßigterem Regime. Die Coulombstoßung U_{ff} und die attraktive core-hole-Potenzial U_c variieren in der Literatur zwischen 2 eV und 4 eV (im Vergleich zu ~ 10 eV beim Cer). Hingegen ist die $d-f$ -Hybridisierung wegen des größeren Überlapps der Orbitale größer und im Bereich von $\Delta = 0.1$ eV bis 0.3 eV zu erwarten. Für die GS-Rechnungen werden die f^2 -, f^3 - und f^4 -Konfiguration berücksichtigt, denn die einzelnen XPS-Peaks sind Mischungen aus allen drei Zuständen. Sie bestehen aber hauptsächlich aus den in Abb. 6.22 verwendeten Konfigurationen (f^2 -, f^3 - und f^4). Für die folgende Abschätzung werden diese reinen f^n -Konfigurationen angenommen.

In dem angenommenen Parameterregime sind die f^2 - und f^3 -Konfigurationen fast entartet. Sie werden dem Hauptpeak und der schwachen Schulter, die bei etwas höheren Bindungsenergien liegt, zugeordnet (s. Abb. 6.22). Die f^4 -Konfiguration liegt bei etwas höheren Bindungsenergien und entspricht der ausgeprägten Schulter. Mit Hilfe von Gl. (3.15) können nun die Werte für U_{ff} und U_c abgeschätzt werden: beide liegen im Bereich von 2.5 eV. Der ausgeprägte Schwanz der Peaks zu höheren Bindungsenergien hin lässt im Vergleich mit den Berechnungen aus [166] eine hohe Hybridisierung von $\Delta \approx 0.3$ eV oder größer vermuten. Die Besetzungszahl n_f würde bei diesen Parametern ungefähr bei $n_f \approx 2.6$ liegen.

6.5 Zusammenfassung und Interpretationsmöglichkeiten

Die gezeigten experimentellen Ergebnisse zeigen klar, dass mit dem Phasenübergang bei T_0 große Änderungen an der Fermienergie einhergehen. Diese Änderung findet im Bereich des Γ -Punktes statt und beinhaltet schwere Quasiteilchen mit einer effektiven Massen von $m^* \approx 30 m_e$ bis $40 m_e$. Weiterhin kann aus den UPS-Daten vermutet werden, dass ein d -artiges Leitungsband mit $m^* \approx -1.4 m_e$ mit dieser Struktur wechselwirkt. Die XPS-Messungen zeigen, dass sich die Hybridisierung am Phasenübergang nicht wesentlich ändert und als sehr stark anzunehmen ist. Leider konnten aufgrund der limitierten Auflösung und der Beschränkung der Messungen auf die (thermisch) besetzten Zustände nicht alle Einzelheiten völlig geklärt werden. Zu diesen nicht messbaren aber wichtigen Details gehören die Existenz einer Hybridisierungsbandlücke. Auch die Existenz einer Fermifläche für $T < T_0$ geht nicht mit Sicherheit aus den Daten hervor. Im Folgenden

werden nun zwei Szenarien diskutiert, die diese beiden Unsicherheiten als einen wesentlichen Punkt beinhalten:

Änderung der Fermifläche durch Entstehen einer neuen (magnetischen) Ordnung

Im ersten Interpretationsansatz wird das schmale HF-Band als $5f$ -Struktur angesehen, das Leitungsband als d -Band (siehe linke Seite in Abb. 6.23). Aufgrund verschiedener Experimente [159, 151, 110, 146] und der hier gezeigten Dispersion ist davon auszugehen, dass die $5f$ -Struktur in einem kohärenten Zustand ist. Daher können die beiden Strukturen miteinander hybridisieren, zusammen also ein *oberes* und *unteres Band* bilden. Anzeichen dieser $d - f$ -Hybridisierung in der Nähe des Γ -Punktes wurden schon anhand der Daten aus resonanten Photoemissionsmessungen vermutet [110]. In den hier gezeigten Daten liegt der $5f$ -artige Teil im beobachteten Teil des k -Raums bei $T > T_0$ im unbesetzten Bereich. Daher besteht die Fermifläche aus einem d -Leitungsband.

In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung konnten Martin et al. für das zweidimensionale Kondogittermodell zeigen, dass sich die Fermifläche bei einem magnetischen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang stark ändern kann [170]. Dabei wird das beteiligte HF-Band bei der kritischen Kopplungsstärke sozusagen *verbogen* und teilweise in den besetzten Bereich gezogen. Die Kondoabschirmung bricht während dieses Phasenübergangs nicht zusammen, und die Form der Fermifläche entspricht der einer Spin-Dichte-Wellen-Näherung.

Qualitativ entsprechen diese Ergebnisse den oben gezeigten Messergebnissen: das HF-Band wird aufgrund des Entstehens einer neuen Ordnung bei T_0 in den besetzten Bereich gezogen – die Fermifläche ändert sich dadurch maßgeblich und wird f -artig. Eine quantitative Analogie kann aber nicht gezogen werden, da die beobachteten magnetischen Momente für URu_2Si_2 sehr klein sind und wahrscheinlich extrinsischer Natur sind. Der Ordnungsparameter muss ein anderer sein.

Entstehung eine kollektiven Anregungsmode

Der zweite Interpretationsansatz betrachtet den Fall, dass es eine Bandlücke, also keine Fermifläche im beobachteten k -Bereich gibt. In diesem Fall steht man vor dem Problem, dass es für $|k| > 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ zwei Maxima in den EDCs gibt, und für $|k| < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ nur ein Maximum (siehe rechte Seite in Abb. 6.23). Das heißt, dass das Quasiteilchenbild für große Werte von $|k|$ nicht mehr gültig ist. Vielmehr würden die Quasiteilchen in zwei

Moden zerfallen - eine leichte, ladungsartige Mode und eine schwere, kollektive Anregungsmoden. Beispiele für die Beobachtung solcher Zusammenbrüche des Quasiteilchenbildes in der Photoelektronenspektroskopie finden sich in der Literatur für die Elektron-Phonon-Wechselwirkung [10] und für die Spin-Ladungs-Trennung [171, 172, 173]. Hier entstehen eine kollektive Phononenmode bei $\hbar\omega_D$, beziehungsweise ein *Spinon* (spinartige Mode) und ein *Holon* (ladungsartige Mode). Bei URu₂Si₂ könnte die schwere Mode die in Ref. [151] vorgeschlagene kollektive Spinanregung sein, welche sich unterhalb von T_0 bildet. Falls das beobachtete Spektrum wirklich von dieser Art ist, ist noch zu klären, warum die schwere Mode auch schon für $T > T_0$ im unbesetzten Teil zu beobachten und deren Energie temperaturabhängig ist.

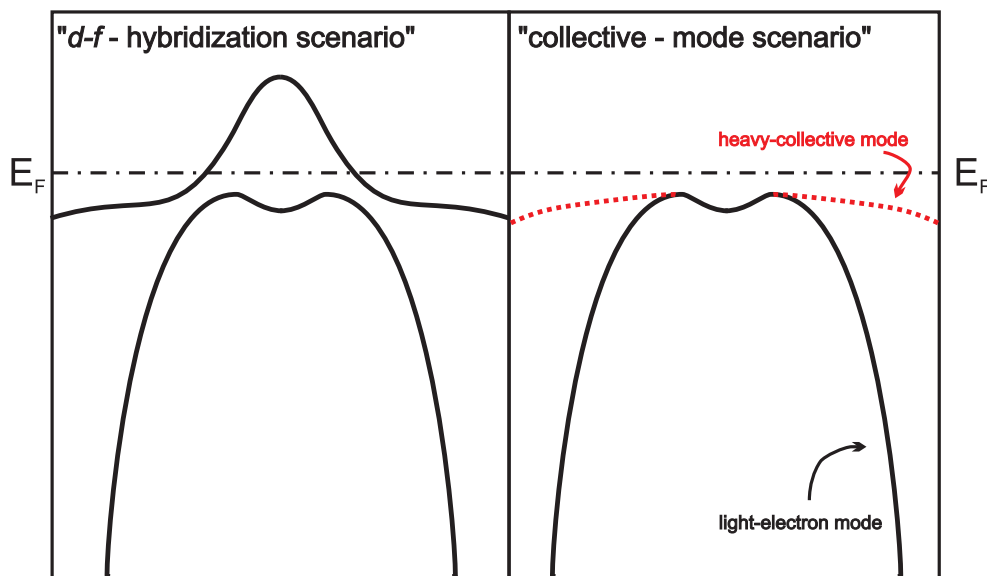


Abbildung 6.23: Schematische Darstellung der betrachteten Szenarios zur Interpretation der ARPES-Messungen.

Kapitel 7

METALL-ISOLATOR-ÜBERGANG IN FeSi

7.1 Einleitung

Seit mehr als einem halben Jahrhundert erweckt das kubische Übergangsmetallsystem FeSi theoretisches und experimentelles Interesse. Grund dafür sind die bisher unerklärten magnetischen und elektrischen Eigenschaften dieses Systems [174]. Beispielsweise steigt die magnetische Suszeptibilität nahezu exponentiell bis zu einer Temperatur von 500 K an, wo sie in ein breites Maximum mündet, um bei noch höheren Temperaturen Curie-Weiss-artig abzufallen [175]. Bei tiefen Temperaturen hingegen verschwindet die intrinsische magnetische Suszeptibilität, so dass bei $T = 50$ K nur noch ein kleiner paramagnetischer Rest vorhanden ist [176]. Durch verschiedene Experimente konnte eine antiferromagnetische Ordnung bei hohen Temperaturen ausgeschlossen werden [176, 177, 178], weshalb der Ursprung für das magnetische Verhalten in der Unterdrückung lokalisierter Momente gesucht werden muss.

Der elektrische Widerstand steigt bei Abkühlen von Raumtemperatur um mehrere Größenordnungen an [174], was auf das Entstehen einer Bandlücke bei E_F hindeutet. Dies wird auch von optischen Messungen bestätigt, in denen man das Auftauchen der Bandlücke bei $T < 150$ K beobachtet [179, 180]. In Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erhält man auch mit Hilfe von LDA-Bandstrukturrechnungen einen nichtmagnetischen Grundzustand mit indirekter Bandlücke, welche allerdings größer ist als die experimentell bestimmte [181]. Außerdem ist die Bandbreite viel zu groß, um die elektrischen und magnetischen Eigenschaften zu erklären.

Phänomenologisch kann man diese nämlich nur mit zwei extrem schmalen Bändern erklären, welche sich kurz ober- und unterhalb einer winzigen Bandlücke befinden [175, 182].

Eine Beschreibung der physikalischen Eigenschaften mit Hilfe einer solchen Zustandsdichte ist in einem Kondoisolator-Modell gerechtfertigt. In diesen Systemen entstehen aus der Hybridisierung der Leitungsbänder mit dem lokalen f -Niveau stark renormierte Bänder an den Rändern einer winzigen Bandlücke [67, 68]. Wegen der starken Ähnlichkeiten der vorne genannten physikalischen Eigenschaften zwischen FeSi und den Kondoisolatoren der Selten-Erd-Reihe wurde FeSi von einigen Autoren als erstes d -Elektronensystem in diese Klasse eingeordnet [67, 182, 183, 68]. Auf den ersten Blick scheint diese Zuordnung verwunderlich. Doch betrachtet man das Anderson Modell mit variablem U zusammen mit Luttingers Theorem, wird FeSi einfach zu einem Kondo-Isolator mit stark reduziertem U . Jedoch sollte der unterschiedliche Charakter der f - und d -Elektronen nicht unbeachtet bleiben: die d -Elektronen haben im Vergleich zu den f -Elektronen einen eher delokalisierten Charakter und sollten daher eher mit Hilfe eines Hubbard-artigen Hamiltonoperators beschrieben werden [184].

Anzeichen für wichtige Korrelationseffekte in FeSi wurden mit Hilfe der Neutronenstreuung gefunden [185, 186]. Diese konnten thermisch induzierten Magnetismus und nicht wechselwirkende Quasiteilchen im Grundzustand bestätigen. Auch optische Messungen konnten die Wichtigkeit der Korrelationseffekte zeigen: die bei tiefen Temperaturen vorhandene Bandlücke wird schon bei sehr viel tieferen Temperaturen aufgefüllt, als man es von thermischen Aktivierungsprozessen bei gewöhnlichen Halbleitern kennt. Außerdem konnten sie zeigen, dass das spektrale Gewicht, welches durch die Bandlücke bei E_F verloren geht, in die Nähe der Ränder der Bandlücke verschoben wird [180].

Auch in früheren ARPES-Messungen wurden Anzeichen von Korrelationseffekten beobachtet [187, 188, 189, 23, 190, 14]. In manchen Messungen wurde in der Nähe der Bandlücke ein stark temperaturabhängiger, schmaler Peak gemessen. Andere Messungen hingegen zeigen, dass die gemessene Dispersion in etwa der LDA-Bandstruktur entspricht und keine Anzeichen von stark renormierten Quasipartikeln zeigen. Diese Diskrepanz ist wahrscheinlich auf die Qualität der Oberfläche zurückzuführen, die in keinem der Experimente klar definiert ist. Zweitens sind die verwendeten Energieauflösungen einiger Experimente zu schlecht, um die Eigenschaften der scharfen Quasiteilchenpeaks quantitativ beobachten zu können.

Um diese Diskrepanzen zu klären, wurden im Rahmen dieser Arbeit tempe-

raturabhängige, hochaufgelöste Messungen an FeSi-Einkristallen durchgeführt. Dabei wurde besonderer Wert auf eine qualitativ hochwertige Oberflächenpräparation gelegt und die Spektralfunktion mit LDA-Bandrechnungen verglichen.

7.2 Probenherstellung und Oberflächenpräparation

Für die Herstellung der Einkristalle wurde Eisengranulat (Alfa Aesar 99.98 %) und hochreine Siliziumstücke ($\rho_n = 300 \text{ } \Omega\text{cm}$, $\rho_p = 3000 \text{ } \Omega\text{cm}$) in einem Lichtbogenofen aufgeschmolzen. Aus dem so entstandenen polykristallinen FeSi-Klumpen wurden mit Hilfe der Czochralski-Methode mehrere Einkristalle gezüchtet. Der Durchmesser dieser Kristalle beträgt mehrere Millimeter. Durch Röntgenbeugung wurde festgestellt, dass die Einkristalle einzig in der kubischen B20-Struktur vorliegen. Die Reinheit der Proben konnte aus der magnetischen Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen abgeschätzt werden. Dazu nimmt man an, dass diese von überzähligen Fe^{3+} stammen [179, 191]. Die Messungen zeigen dann eine sehr niedrige magnetische Verunreinigung von $\approx 0.17 \%$ an. Bevor die Kristalle dann mittels PES gemessen wurden, wurden sie mit Hilfe des Laue-Verfahrens orientiert.

Wie schon in den vorhergehenden Kapiteln gezeigt wurde, ist die *in situ*-Spaltung der Einkristalle eine gebräuchliche Methode, um saubere Oberflächen für die Photoemission zu erhalten. Es wurde allerdings auch gezeigt, dass – je nach Beschaffenheit der Kristallstruktur – die Rauigkeit der Oberfläche stark unterschiedlich sein kann. In FeSi, welches einen dreidimensionalen Charakter mit kovalenten Bindungen hat, gibt es wie auch im CeCu_6 keine vordefinierte Spaltebene und es ist mit einer rauen Oberflächenbeschaffenheit zu rechnen.

Eine weitere Methode um die Oberfläche *in situ* zu säubern ist das Sputtern. Dabei tritt bei FeSi allerdings das Problem des differentiellen Sputterns auf, welches durch einen masseabhängigen Wirkungsquerschnitt des Sputtervorgangs hervorgerufen wird [192, 193]. Dadurch kann die Stöchiometrie an der Oberfläche verändert werden. Auch durch das Sputtern erhält man keine einkristalline Oberfläche, da diese nach dem Bombardement mit Ar^+ -Ionen eher aussieht wie eine mikroskopische Kraterlandschaft. Daher heizt man den Kristall nach dem Sputtern für einige Zeit. Dadurch wird die Mobilität der Atome an der Oberfläche erhöht und es bildet sich nach einiger Zeit wieder eine einkristalline Ordnung. Das Heizen kann aber noch andere

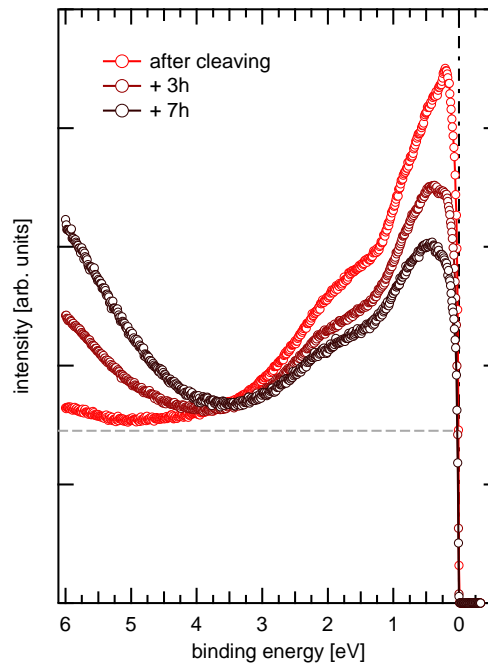


Abbildung 7.1: Zeitentwicklung des Valenzbandspektrums von FeSi ($h\nu = 21.2$ eV, He I $_{\alpha}$, $T = 10$ K). Während die frisch gespaltene Probe nur Zustände in der Nähe der Fermienergie zeigt, wächst mit der Zeit der Sauerstoffpeak bei $E_{bind} \approx 6$ eV. Dieser kann als Indikator für die Verunreinigung der Oberfläche angesehen werden.

Auswirkungen haben. Einerseits können physisorbierte Atome und Moleküle desorbiert werden [15], andererseits gelangen Verunreinigungen – die z.B. durch Polieren in den Kristall gelangt sind – an die Oberfläche. Die Sputter- und Heizvorgänge müssen daher mehrmals wiederholt werden.

Abb. 7.1 zeigt Übersichtsspektren von einer durch Spaltung erzeugten FeSi (100)-Oberfläche. Die Spektren wurden im winkelaufgelösten Modus des Detektors in der Γ XRM-Ebene aufgenommen, jedoch nachträglich über einen Winkel von $\pm 15^\circ$ integriert. Nimmt man einen einfachen, metallischen Untergrund an (graue, gestrichelte Linie), so erkennt man bei dem frisch gespaltene Kristall einen starken Anstieg der Intensität in Richtung zur Fermikante $E_{bind} \leq 3$ eV. Bei höheren Energien sind keine Strukturen erkennbar. Doch schon nach wenigen Stunden in der UHV-Kammer kann ein Ansteigen der Intensität bei $E_{bind} \approx 6$ eV beobachtet werden, während die Peaks in der Nähe der Fermienergie breiter und schwächer werden. Der Peak verschwindet nach längerem Heizen (~ 30 min) bei ca. 700 °C. Er

stammt von Sauerstoff in Wassermolekülen, welche auf der Oberfläche physisorbiert werden. Der Sauerstoffpeak stellt also wie auch beim Cer einen guten Indikator für die Reinheit der Oberfläche dar.

Abb. 7.2 zeigt einen Vergleich unterschiedlich präparierter Valenzbandspektren. Darunter befindet sich das schon in Abb. 7.1 gezeigte Spektrum eines gespaltenen Einkristalls, außerdem eine gesputterte Oberfläche und eine nur kurze Zeit (~ 1 min) gesputterte und anschließend geheizte Oberfläche (30 min bei 700 °C). Der fehlende 6 eV-Peak demonstriert, dass alle Oberflächen frei von Sauerstoff sind und daher – wie erwartet – geeignet, um saubere Oberflächen zu präparieren. Allerdings weisen die Strukturen nahe der Fermienergie eine unterschiedliche Schärfe und Intensität auf. Da im winkelaufgelösten Modus gemessen wurde, wurde mit diesen Messungen nur ein relativ kleiner Teil des gesamten Raumwinkels erreicht. Daher

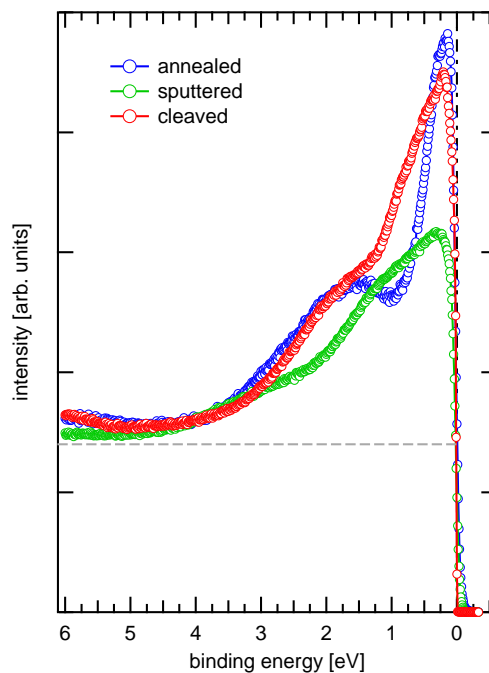


Abbildung 7.2: Winkelintegrierte ($\pm 15^\circ$) Valenzbandspektren von FeSi (He I_{α} , $h\nu = 21.2$ eV, $T = 10$ K). Die Oberfläche wurde für die Messungen unterschiedlich präpariert. Rot: durch Spaltung; blau: durch Heizen; grün: durch Sputtern. Die Schärfe der Peaks ist ein Merkmal für die langreichweitige Ordnung der Oberfläche. Die horizontalen Linien deuten einen einfachen metallischen Untergrund an.

ist die Schärfe der Peaks ein gutes Maß für die Beschaffenheit der Oberfläche: sind die Peaks breit, wird effektiv über einen großen Bereich des reziproken Raumes integriert, was einer rauen Oberfläche mit vielen verschiedenen Domänen entspricht. Eine zusätzliche Linienverbreiterung kann durch eine größere Defektdichte an der Kristalloberfläche hervorgerufen werden [194]. Somit kann mit Hilfe der gezeigten Spektren geschlussfolgert werden, dass die geheizte Oberfläche die beste Einkristallinität besitzt.

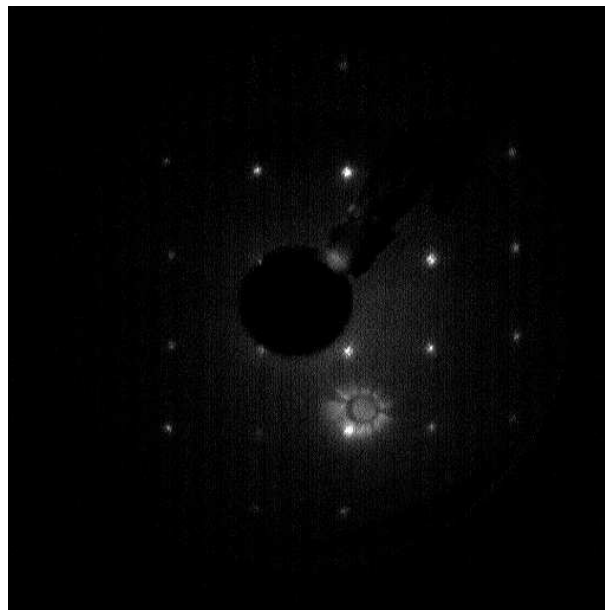


Abbildung 7.3: LEED-Bild einer geheizten (100)-Oberfläche ($E_0 = 90$ eV). Die kubische Symmetrie des Systems ist anhand der Reflexe klar zu erkennen.

Diese Schlussfolgerung konnte mit Hilfe von LEED bestätigt werden. Von der gesputterten Oberfläche ist kein LEED-Bild zu erhalten. Dies zeigt, dass die Oberfläche keine langreichweitige Ordnung besitzt, also als zweidimensionales Analogon eines Polykristalls gelten kann. Daher sind die in Abb. 7.2 gezeigten Spektren winkelintegriert und die Peaks erscheinen im Vergleich zu den einkristallinen Oberflächen breit. Die gespaltenen und die geheizten Proben zeigen beide die typischen LEED-Reflexe einer (100)-Oberfläche eines kubischen Systems. Doch während die geheizte Oberfläche nur Reflexe der (100)-Oberfläche zeigt (s. Abb. 7.3), erkennt man im LEED-Bild der gespaltenen Probe (s. Abb. 7.4) zusätzliche Reflexe, die nicht zu dieser Oberfläche gehören. Sie zeigen, dass die Oberfläche unterschiedliche Domänen besitzt. Als Konsequenz erscheinen die Peaks an der Fermi-

kante in den Übersichtsspektren (s. Abb. 7.2) breiter. Die gezeigten LEED-Bilder und Valenzbandspektren demonstrieren die Wichtigkeit der Oberflächenpräparation, um scharfe, definierte Spektren zu erhalten. Die präsentierten experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die geheizten Oberflächen die bestgeordneten, und frei von Verunreinigungen sind. Daher wurde für die folgenden Messungen diese Präparationsmethode benutzt.

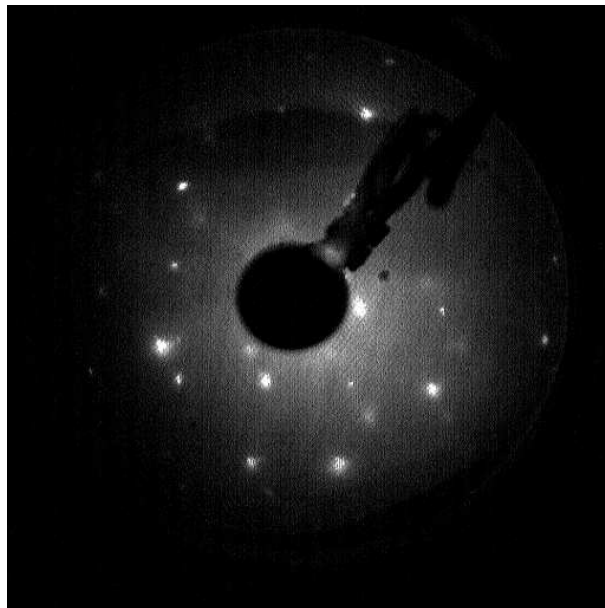


Abbildung 7.4: LEED-Bild einer durch Spaltung erzeugten (100)-Oberfläche. Neben den (100)-Reflexen sind auch andere Reflexe zu erkennen, welche zu anderen Oberflächen gehören.

7.3 Energieabhängige Messungen

Um quantitative Aussagen über die elektronische Struktur von FeSi zu machen, werden die Spektren im Folgenden mit LDA-Rechnungen verglichen. Diese wurden mit dem CRYSTAL-code berechnet [195, 196]. Die LDA-Zustandsdichte ist in Abb. 7.5 gezeigt. Die Abbildung zeigt außerdem die Zusammensetzung dieser Zustandsdichte in Anteilen von Fe-Zuständen, von Fe-*d*-Zuständen und von Si-Zuständen. Wie man erkennen kann, haben die Zustände in der Nähe der Fermikante hauptsächlich Fe-*d*-Charakter. Nimmt man einen metallischen Untergrund für die Valenzbandspektren (Abb. 7.2) an, so gleichen diese der theoretischen DOS. Die Intensität, welche an der

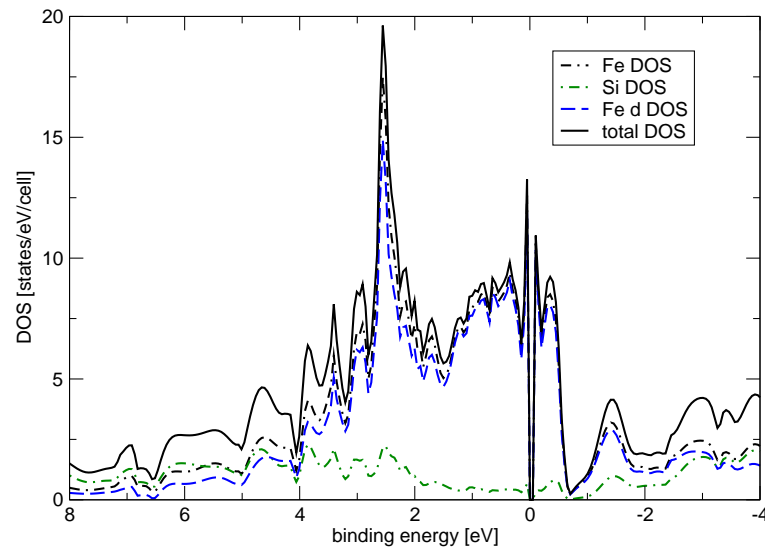


Abbildung 7.5: Aus den LDA-Rechnungen erhaltene elektronische Zustandsdichte (schwarz). Die gestrichelten Linien geben die Anteile von Fe (schwarz), Fe3d (blau) und Si (grün) an der Zustandsdichte an. Sie wurden durch Projektion der Wellenfunktionen auf die Basiszustände berechnet.

Fermikante beobachtet wird, stammt also hauptsächlich von Fe3d-Elektronen. Außerdem bestätigt sich auch hier die Annahme, dass der 6 eV-Peak auf Verunreinigungen zurückzuführen ist, da er nicht in der theoretischen DOS erscheint.

Um einen Überblick über die Dispersion der elektronischen Struktur im k -Raum zu erhalten und die Messungen mit der LDA-Bandstruktur zu vergleichen, wurden energieabhängige ARPES-Messungen entlang der k_{\perp} -Richtung durchgeführt. Die Photonenenergie wurde dabei schrittweise von $h\nu = 20$ eV bis 150 eV durchfahren ($T = 40$ K). So erhält man mit Hilfe einer (100)-Oberfläche die Bänder entlang der ΓX -Richtung, mit Hilfe einer (111)-Oberfläche die Bänder entlang der ΓR -Richtung. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.7 und 7.8 zu sehen (dabei erscheinen intensive Strukturen schwarz). Die weißen Kreise stellen die Maxima der jeweiligen ED-Cs dar. In beiden Kristallrichtungen lässt sich kein Band erkennen, welches die Fermienergie kreuzt. Somit erscheint FeSi auch in den ARPES-Messungen als Halbleiter mit schmalen Bändern zwischen $E_{\text{bind}} = 50$ meV und 500 meV und einigen leichteren Bändern bei höheren Bindungsenergien. Um die bestmögliche Übereinstimmung mit den LDA-Rechnungen zu erhalten, wurde ein inneres Potential von $V_0 = 16$ eV gewählt. Man erkennt, dass die Messungen jeweils mehr als eine Brillouinzone abdecken und so-

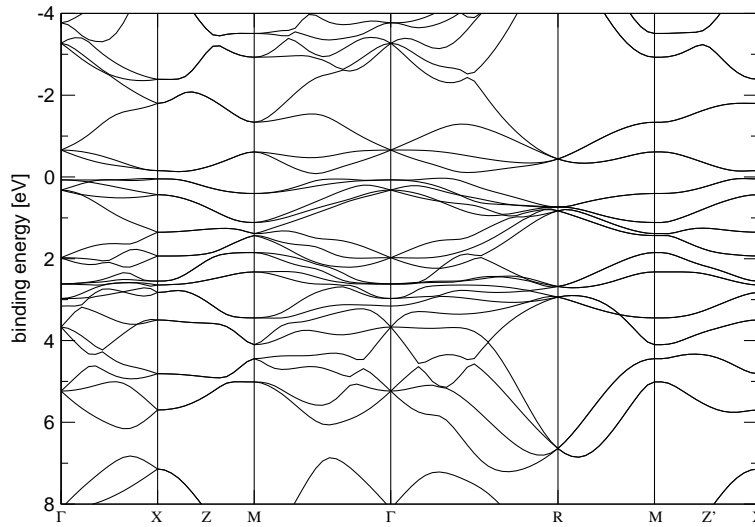


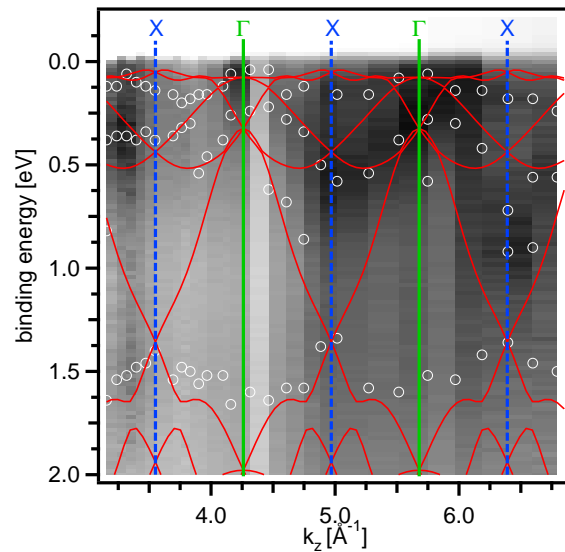
Abbildung 7.6: LDA-Bandstruktur entlang der Hochsymmetrierichtungen [195]. Im Bereich der Fermienergie befinden sich sehr schmale Bänder, welche hauptsächlich Fe3d-Charakter besitzen. Man erkennt die winzige indirekte Bandlücke bei E_F .

mit einer Periodizität aufweisen sollten.

In der ΓX -Richtung ist diese Periodizität für das Band bei $E_{\text{bind}} = 1.5$ eV klar erkennbar und entspricht den LDA-Rechnungen. Auch die 3d-Strukturen in der Nähe der Fermienergie können den berechneten Bändern klar zugeordnet werden. Allerdings gibt es einige Kreise, welche genau zwischen zwei berechneten Bändern liegen. Wie im weiteren Verlauf noch gezeigt wird, hängt dies erstens damit zusammen, dass die Bänder bei höheren Energien breiter werden. Daher können eng beieinander liegende Strukturen nicht mehr separiert werden und erscheinen als ein breiter Peak. Zweitens sind die Bandbreite und Breite der Peaks an der Fermienergie von der Größenordnung der experimentellen Auflösung, was eine absolut akkurate Bestimmung der Peakposition verhindert. Drittens ist die Bestimmung der genauen Maximumsposition für die stark dispergierenden Bänder mit Hilfe von EDCs nicht möglich. Andererseits können MDCs aufgrund der geringen k_{\perp} -Auflösung (wenige Punkte) nicht verwendet werden. Außerdem erschwert der sich ändernde Photoemissionswirkungsquerschnitt [29] eine korrekte Normierung.

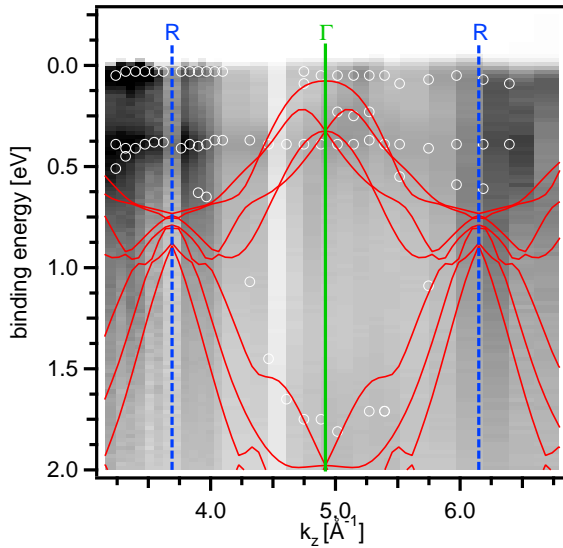
Anders als in der ΓX -Richtung ist die Übereinstimmung zwischen LDA und ARPES entlang der ΓR -Richtung nicht besonders gut. Nur wenige Datenpunkte stimmen mit den theoretischen Bändern bei $E_{\text{bind}} = 1.7$ eV überein.

Abbildung 7.7:
 Photonenenergieabhängige
 Messung an einer FeSi(100)-
 Oberfläche. Bereiche hoher
 Intensität erscheinen dunkel.
 Die Punkte geben die
 Maxima der einzelnen EDCs
 an. Die roten Linien geben
 die LDA-Bandstruktur unter
 der Annahme eines inneren
 Potentials von $V_0 = 16$ eV an.



Für die anderen k -Punkte konnten keine klaren Peaks in den EDCs gefunden werden, was an der starken Dispersion der Bänder in dieser Richtung liegen könnte. Die intensivsten Strukturen, die Bänder bei $E_{\text{bind}} = 0.05$ eV und 0.4 eV, können keiner LDA-Struktur zugeschrieben werden. Diese Bänder zeigen im Rahmen der experimentellen Auflösung keine Dispersion in k_{\perp} -Richtung. Dies lässt darauf schließen, dass diese Strukturen zweidimensionale Oberflächenzustände sind, die aus diesem Grund auch nicht in den Bandstrukturrechnungen auftauchen und bei der Interpretation der elektronischen Struktur berücksichtigt werden müssen.

Zusammenfassend kann man aus dem Vergleich zwischen energieabhängigen Messungen und LDA einige Schlussfolgerungen ziehen: Die Bänder in ΓX -Richtung werden sehr gut von der LDA beschrieben, wenn man ein inneres Potential von $V_0 = 16$ eV annimmt. Die ΓX -Richtung hingegen zeigt keine besonders gute Übereinstimmung mit der LDA, was hauptsächlich an den Oberflächenzuständen liegt. Da für die weiteren Untersuchungen nur die Volumeneigenschaften der elektronischen Struktur von Interesse sind, wurden die hochaufgelösten Messungen an einer (100)-Oberfläche durchgeführt. Bei dieser Oberfläche hat man zusätzlich den Vorteil, dass die schmalen d -Bänder – welche vermutlich für die Korrelationseffekte verantwortlich sind – nahe der Fermienergie zu beobachten sind. Bei der (111)-Oberfläche wären diese nur am Γ -Punkt in der Nähe der Fermienergie zu beobachten.

**Abbildung 7.8:**

Photonenenergieabhängige Messung an einer FeSi(111)-Oberfläche. Bereiche hoher Intensität erscheinen dunkel. Die Punkte geben die Maxima der einzelnen EDCs an. Die roten Linien zeigen die LDA-Bandstruktur unter der Annahme eines inneren Potentials von $V_0 = 16$ eV an. Die nicht dispergierenden Strukturen in der Nähe der Fermikante sind Oberflächenzustände.

7.4 Hochauflösende Messungen im Bereich der Fermikante

Für die hochaufgelösten Messungen wurde der Kristall so orientiert, dass die Messungen entlang eines Pfades in der $\Gamma XM R$ -Ebene gemacht wurden. Nimmt man das oben abgeschätzte innere Potential von $V_0 = 16$ eV an, misst man mit der He I_{α} -Linie ungefähr entlang der ΓM -Richtung (siehe Abb. 7.6). Um den genauen Modellpfad zu erhalten, wurde der Bandverlauf für alle verwendeten Energien allerdings mit Hilfe der Formeln (2.7) und (2.8) berechnet.

Abb. 7.9 und 7.10 zeigen hochaufgelöste ($\Delta E = 6.8$ meV) Spektren bei verschiedenen Photonenergien und einer Temperatur von $T = 10$ K. Wie schon in den k -abhängigen Messungen gesehen, ist kein Leitungsband erkennbar. FeSi erscheint als Halbleiter mit einem schmalen, dispergierenden Band in der Nähe der Fermienergie. Die Halbwertsbreite ist nur ≈ 15 meV und hat eine Bindungsenergie von $E_{\text{bind}} = 20$ meV. Mit einer noch höheren Auflösung ($\Delta E = 4.3$ eV) und mit Hilfe der zweiten Ableitung kann man sogar erkennen, dass das Band nahe $k_{\parallel} = 0$ in zwei Bänder aufgespalten ist (s. Abb. 7.11). Mit Hilfe der Maxima der EDC und einer Parabel kann die effektive Bandmasse mit $m^*/m_0 \approx -10.5$ abgeschätzt werden (siehe rote, gestrichelte Linie in Abb. 7.11). Diese Bandmasse ist für eine Übergangsmetallverbindung extrem groß und wird normalerweise nur im Zusammenhang mit Heavy-Fermion-Systemen beobachtet. Zusätzlich zu den schmalen Bändern in der Nähe von E_F zeigen die Spektren in Abb. 7.9 und 7.10 noch

zwei leichtere, lochartige Bänder mit $E_{\text{bind}} \approx 50$ meV und ≈ 300 meV.

Es sollte beachtet werden, dass das schmale Band bei E_F für ein dreidimensionales Material sehr schmal ist [9]. Es kann aber auch kein Oberflächenzustand sein: das Band hat bei einer Anregung mit He I_β eine etwa 6 meV größere Bindungsenergie als für He I_α , was einer k_\perp -Abhängigkeit entspricht (siehe Abb. 7.12).

In Abb. 7.9 sind die berechneten Bänder als weiß gestrichelte Linien in das ARPES-Spektrum eingezeichnet. Alle gemessenen Strukturen lassen sich klar zu einem der theoretischen Bänder zuordnen. Es fällt jedoch auf, dass die LDA-Bänder systematisch eine zu hohe Bindungsenergie besitzen und außerdem eine zu große Bandbreite. Diese Unterschiede weisen darauf hin, dass die gemessenen Bänder Wechselwirkungen, welche nicht in den LDA-Rechnungen berücksichtigt sind, aufweisen. Da diese anscheinend die Bänder nur verschieben und schmaler machen, aber keine zusätzlichen Resonanzen (z.B. eine Kondoresonanz) erzeugen, kann davon ausgegangen

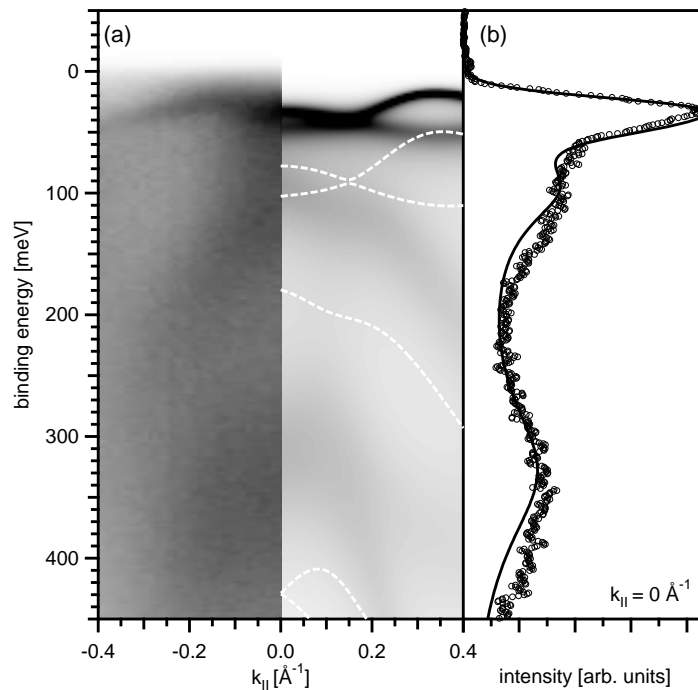


Abbildung 7.9: Spektrum in der Nähe der Fermikante (He I_α , $h\nu = 21.2$ eV, $T = 10$ K, GXMR-Ebene). Linke Seite: Rohdaten; Mitte: simulierte Spektralfunktion unter Annahme der Selbstenergie in Gl. (7.1); rechte Seite: EDC bei $k_{||} = 0$ (Kreise: Rohdaten; Linie: simulierte Spektralfunktion mit Auflösungsverbreiterung)

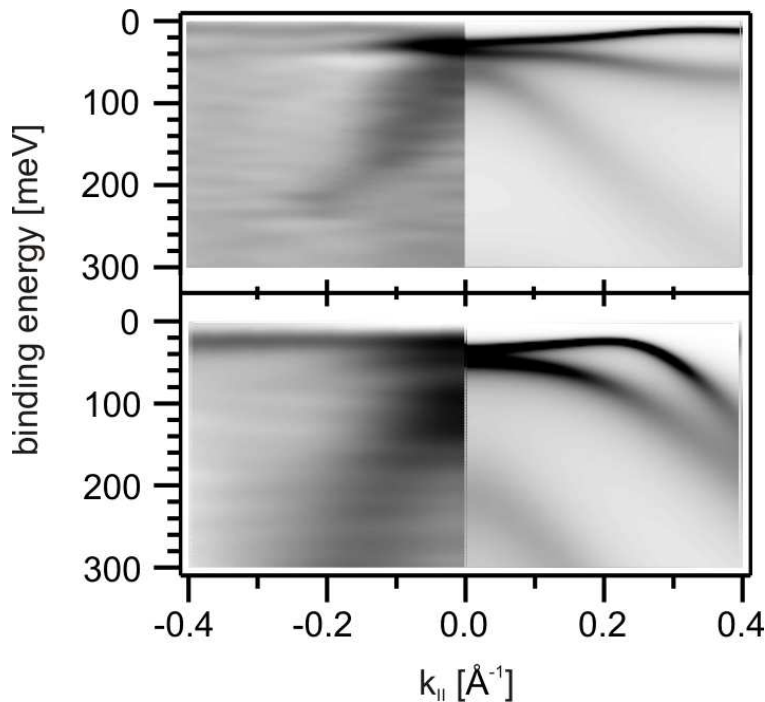


Abbildung 7.10: He I $_{\beta}$ (oben) und He II $_{\alpha}$ (unten) Spektren in der Nähe der Fermienergie. Auf der linken Seite sind die zweiten Ableitungen der Rohdaten zu sehen, auf der rechten Seite die simulierten Spektralfunktionen.

werden, dass die Wechselwirkungen mit Hilfe einer einfachen Selbstenergie Σ beschrieben werden können.

Wegen inelastischer Streuung der Elektronen während des Photoemissionsprozesses zeigen ARPES-Spektren immer einen DOS-Untergrund. Im Falle einfacher Metalle kann dieser in der Nähe von E_F als konstant angenommen werden. Da FeSi aber kein einfaches Metall ist, sondern eine stark energieabhängige DOS in der Nähe der Fermienergie hat, ist diese Annahme hier nicht gerechtfertigt. Deshalb wurde der Untergrund mit Hilfe des Spektrums einer gesputterten Probe, welche bei der gleichen Temperatur gemessen wurde, abgeschätzt und von den Spektren abgezogen. Nach der Untergrundkorrektur sieht man in Abb. 7.9, 7.11 und 7.12, dass das Band an der Fermikante eine asymmetrische Linienform hat. Außerdem hat es keine Intensität bei E_F – das Band ist kein Leitungsband.

Mit Hilfe des untergrundkorrigierten He I $_{\alpha}$ -Spektrums können nun die Halbwertsbreiten (FWHM) $\Gamma = 2 \cdot |\text{Im}\Sigma|$ der einzelnen EDCs bestimmt werden. Sie sind im unteren Teil von Abb. 7.13 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die

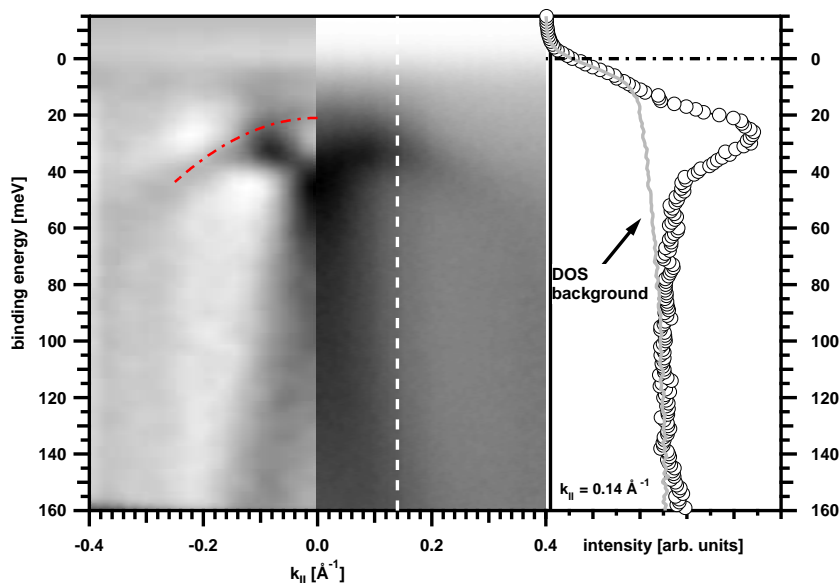


Abbildung 7.11: Hochaufgelöste Messung in der Nähe der Fermikante (He I_{α} , $T = 10$ K, $\Delta E = 4.3$ meV). Auf der linken Seite sind die zweimal abgeleiteten Daten zu sehen, die Mitte zeigt die Rohdaten, die rechte Seite einen EDC bei $k_{\parallel} = 0.14 \text{ \AA}^{-1}$ zusammen mit dem Untergrund, welcher aus dem Spektrum einer gesputterten Probe gewonnen wurde. Die rote gestrichelte ist eine parabelförmige Quasiteilchendisersion mit $m^*/m_0 \approx -10.5$, die weiß gestrichelte Linie zeigt die Position des EDCs.

Linienbreite zwischen $E_{\text{bind}} \approx 50$ meV und 120 meV stark ansteigt und danach einen etwas flacheren Verlauf annimmt. Um die Punkte zu fiten, wurde eine einfache k -unabhängige Selbstenergie herangezogen, die in der Literatur für FeSi angewendet wird [197, 187, 14]. Sie besteht aus einem Fit an die Selbstenergie eines störungstheoretischen Modells für d -Elektronen [197] und einer phänomenologischen Erweiterung dazu [187]. Erst die Erweiterung, welche hauptsächlich in der Nähe der Fermienergie zu tragen kommt, machte in der Vergangenheit eine qualitative Simulation der Photoemissionspeakformen möglich. Die phänomenologische Korrektur erfolgt im unmittelbaren Bereich um die Fermikante, wo die Effekte starker Korrelationen zu erwarten sind.

$$\Sigma(E) = g_h \frac{E}{(E + i\gamma_h)^2} - \frac{\gamma_l}{E + i\gamma_l} - \frac{ig_l}{\gamma_l}. \quad (7.1)$$

Der beste Fit zu den Linienbreiten wird mit $g_h = 10.5 \text{ eV}^2$, $\gamma_h = 6.5 \text{ eV}$, $g_l = 0.0093 \text{ eV}^2$ und $\gamma_l = 0.1103 \text{ eV}$ erreicht. Die so gewonnene Kurve für $\text{Im}\Sigma$

beschreibt die experimentellen Daten sehr gut. Rechnet man den Realteil von Σ mit Hilfe dieser Parameter aus, erhält man die schwarze Linie im oberen Teil von Abb. 7.13.

Anders als der Imaginärteil, kann der Realteil aus den experimentellen Daten nur mit Hilfe einer Annahme für die Einteilchenenergie gewonnen werden. Eine Ansatz für diese findet sich in den Energien der LDA-Bänder. Die Punkte im oberen Teil der Abb. 7.13 stellen daher die Differenz $E_{\text{bind}}(k) - \varepsilon_k$ der Bindungsenergien der experimentellen und der theoretischen Bänder dar. Die genaue Lage der experimentellen Bänder wurde mit Hilfe der zweiten Ableitung bestimmt. So konnten viel mehr Datenpunkte erhalten wer-

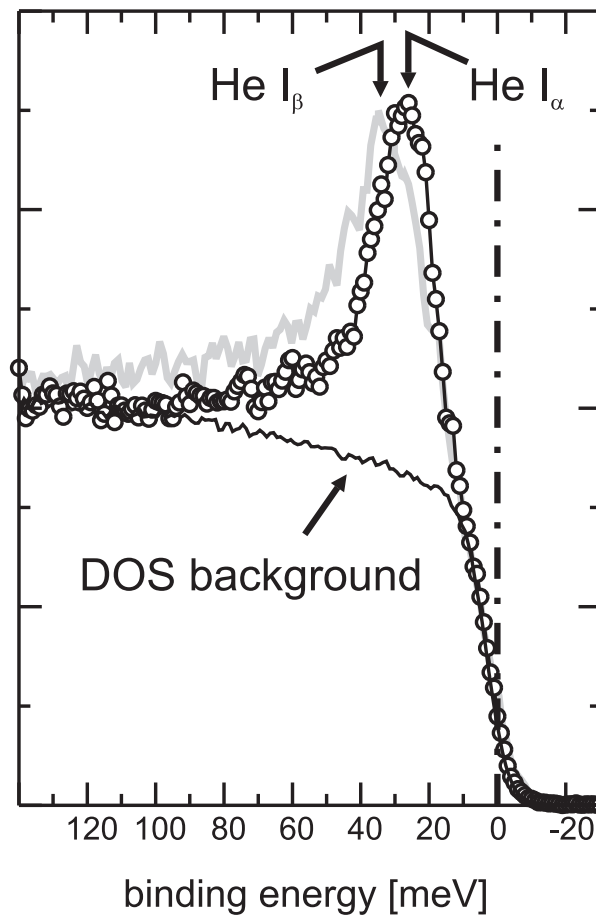


Abbildung 7.12: EDCs bei $k_{\parallel} = 0.14 \text{ \AA}^{-1}$ für die zwei unterschiedlichen Photonenergien $h\nu = 21.2 \text{ eV}$ (He I_α) und $h\nu = 23.1 \text{ eV}$ (He I_β). Der DOS-Untergrund wurde mit Hilfe einer gesputterten Probenoberfläche gewonnen. Die Pfeile deuten die Positionen der Maxima an, welche um ca 6 meV verschoben sind.

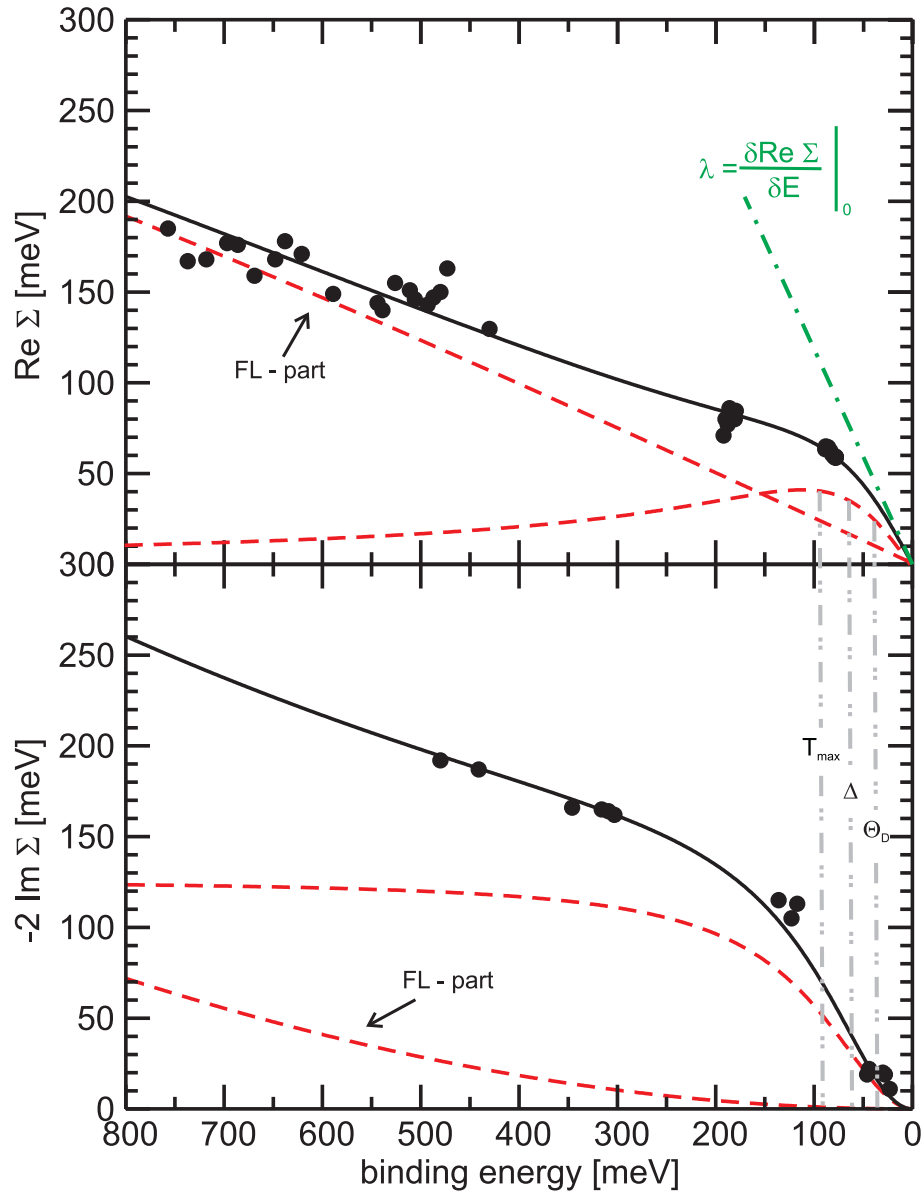


Abbildung 7.13: Aus den ARPES-Messungen bestimmte Energieabhängigkeit von $\text{Im}\Sigma$ und $\text{Re}\Sigma$. Die durchgezogenen Linien geben Gl. (7.1) mit $g_h = 10.5 \text{ eV}^2$, $\gamma_h = 6.5 \text{ eV}$, $g_l = 0.0093 \text{ eV}^2$ und $\gamma_l = 0.1103 \text{ eV}$ wieder. Diese lassen sich in zwei Teile zerlegen: eine Fermi-Flüssigkeits-artigen (FL) und einen phänomenologischen niederenergetischen Anteil (gestrichelte Linien). Mit Hilfe der Steigung von $\text{Re}\Sigma$ bei E_F lässt sich die Kopplungskonstante $\lambda \approx 1$ bestimmen. Die Lagen von drei charakteristischen Energieskalen, die Debye-Temperatur (Θ_D), die renormierte Bandlücke (Δ) und das Maximum des Realteils (T_{\max}) sind angedeutet.

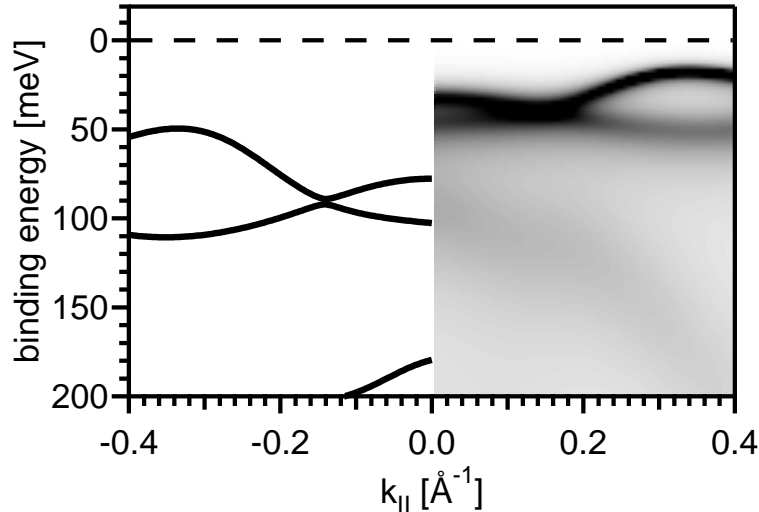


Abbildung 7.14: Demonstration des Einflusses der Selbstenergie (7.1) auf die Bandstruktur. Man erkennt, dass die LDA-Bänder (links) zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben und aus den δ -Peaks ein Bänder mit Halbwertsbreite entstehen. Die Werte der Verschiebung und der Halbwertsbreite sind stark energieabhängig.

den als bei der Bestimmung der Halbwertsbreite, die nur in Bereichen mit ausreichender Intensität möglich war. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist verbüffend: der Realteil, der nur mit Hilfe der aus den Linienbreiten gewonnen Parametern und Gl. (7.1) gewonnen wurde, beschreibt die experimentellen Datenpunkte sehr gut. Das angenommene Wechselwirkungsmodell beschreibt die experimentellen Ergebnisse über einen großen Energiebereich sehr gut.

Mit Hilfe der Selbstenergie und Gl. (2.3) können die ARPES-Spektren nun simuliert werden. Dabei dienen die LDA-Bänder als Einteilchenenergien ε_k . Ein demonstratives Beispiel ist in Abb. 7.14 zu sehen. Man erkennt, dass die Bandbreite reduziert wird und die Bänder in der Nähe der Fermienergie extrem schmal werden. Für die drei Photonenenergien sind die resultierenden Quasiteilchendisersionen jeweils rechts neben den dazugehörigen ARPES-Spektren in Abb. 7.9 und 7.10 zu sehen. Sie zeigen für alle Energien eine gute Übereinstimmung, obwohl die Datenpunkte für die Bestimmung der Selbstenergie nur vom He I_α -Datensatz gewonnen wurden.

Da trotz der Einfachheit des benutzten Modells die Übereinstimmung mit dem Experiment so gut ist, ist eine weitere, genauere Betrachtung der

Selbstenergie gerechtfertigt. Die in Gl. (7.1) verwendete Selbstenergie kann in zwei Teile zerlegt werden: weit von der Fermikante entfernt, nähert sie sich (7.1) einem fermiflüssigkeitsähnlichem Verlauf an. D.h. $\text{Re}\Sigma = -\alpha E$ und $\text{Im}\Sigma = -\beta E^2$ (vgl. [9]). Die beiden Konstanten können zu $\alpha = 0.24$ und $\beta = 0.075 \text{ eV}^{-1}$ bestimmt werden. In der Nähe der Fermikante ist die Selbstenergie jedoch vom zweiten Term bestimmt (s. Abb. 7.13), der im Realteil ein ausgeprägtes Maximum bei $E_{\text{bind}} = 90 \text{ meV}$ besitzt. Mit Hilfe der Steigung von $\text{Re}\Sigma$ an der Fermienergie kann die Kopplungskonstante λ bestimmt werden. Sie stellt sich mit $\lambda \approx 1$ als sehr groß heraus und ihr Wert ist vergleichbar mit denen von Supraleitern. Die starke Kopplung bewirkt eine Renormierung der Bandmasse um $m^*/m_0 = \lambda + 1 \approx 2$ und führt somit zu den schweren Bänder, die in den ARPES-Messungen gesehen wurden. Die Renormierung betrifft ebenfalls die Bandlücke und reduziert diese um einen Faktor zwei auf $\Delta \approx 50 \text{ meV}$. Diese ist in guter Übereinstimmung mit verschiedenen experimentellen Bestimmungen aus der Literatur [179, 198, 174, 199, 200].

Das Maximum des Realteils gibt die charakteristische Temperatur des Systems an. Sie liegt demnach bei $T_{\text{max}} \approx 1000 \text{ K}$. Sie ist somit um einen Faktor zwei größer als die Debye-Temperatur von FeSi, welche bei $\Theta_D = 460 \text{ K}$ liegt. Dies schließt aus, dass die Physik von FeSi mit Hilfe einer einfachen Kombination von Fermiflüssigkeit und Elektron-Phonon-Kopplung beschrieben werden kann. Schaut man sich den Imaginärteil in Abb. 7.13 etwas genauer an, so stellt man fest, dass die charakteristische Temperatur auch etwas tiefer liegen könnte: im Bereich von 50 meV bis 120 meV sind keine Datenpunkte vorhanden. Allerdings muss auch beachtet werden, dass der Imaginärteil zwischen diesen beiden Punkten auf kurzer Strecke stark ansteigt. Daher muss die charakteristische Temperatur mindestens $E \approx 50 \text{ meV}$, also 600 K betragen. Es fällt auf, dass diese genau im Bereich der Größe der renormierten Bandlücke liegt.

Die Wichtigkeit der Bandlücke Δ – die auch ein Loch im Phasenraumvolumen für Streuprozesse erzeugt – in Kombination mit einer hohen DOS in der Nähe der Fermienergie wurde in einem Modell von Fu und Doniach in Betracht gezogen [184]. Sie schlugen für FeSi folgenden Hamiltonoperator vor:

$$H = \sum_{\langle ij \rangle \sigma} -t(d_{i1\sigma}^\dagger d_{j1\sigma}^\dagger - d_{i2\sigma}^\dagger d_{j2\sigma}^\dagger) + \sum_{i\sigma} V_{d_1 d_2} (d_{i1\sigma}^\dagger d_{i2\sigma}^\dagger + H.c.) + \sum_i U (n_{di1\uparrow} n_{di1\downarrow} + n_{di2\uparrow} n_{di2\downarrow}). \quad (7.2)$$

Im Gegensatz zum PAM, welches ein Leitungs- und ein lokalisiertes f -Band beinhaltet, gibt es in diesem Modell zwei symmetrische *tight-binding*-

Bänder, welche durch $V_{d_1d_2}$ miteinander gekoppelt sind und jeweils eine Coulombabstoßung U innerhalb der Bänder haben. Für endliche Werte von $U/V_{d_1d_2}$ vermischen die beiden Bänder und es entstehen zwei neue Bänder knapp ober- und unterhalb von E_F . In Übereinstimmung mit den gemessenen Daten, bewirkt $\text{Re}\Sigma$ eine starke Renormierung der Zustände in der Nähe der Fermienergie. Die Größe der renormierten Bandlücke im Verhältnis zur DFT-Bandlücke ist

$$\frac{\Delta}{\Delta_0} = \frac{1}{\sqrt{1 + 0.4U/V_{d_1d_2}}}. \quad (7.3)$$

Aus dem in dieser Arbeit experimentell gefundenen Verhältnis von $\frac{\Delta_{\text{ARPES}}}{\Delta_{\text{DFT}}} = \left(\frac{\Delta}{\Delta_0}\right)_{\text{exp}} \approx 2$ ergibt sich somit $U/V_{d_1d_2} \approx 7.5$. Andererseits ergibt in Ref. [184] ein Fit an die magnetische Suszeptibilität $U = 1$ eV und $V_{d_1d_2} = 0.125$ eV. Damit stimmen beide experimentellen Werte für $U/V_{d_1d_2}$ gut überein. Die Linienbreite steigt innerhalb dieses Modell oberhalb von Δ stark an. Dies lässt die Vermutung zu, dass die Eigenschaften von FeSi von der kleinen Bandlücke Δ und der hohen DOS in der Nähe von dieser bestimmt werden.

Der Einfluss einer Bandlücke auf die Quasiteilchen ist auch von Hochtemperatur Supraleitern bekannt [201, 202]. Bei diesen Materialien formiert sich die Fermifläche beim Durchgang durch die Übergangstemperatur neu und es entstehen Bandlücken. Für niederenergetische Streuprozesse bedeutet dies den Verlust von erreichbarem Phasenraumvolumen. Dadurch wird die Lebensdauer der Quasiteilchen größer, bzw. die Halbwertsbreite der Photoemissionspeaks schmaler [201]. Ähnliches sollte auch für FeSi zutreffen: beim Isolator-Metall Übergang, der bei $T \approx 100$ K stattfindet, sollte sich die Spektralfunktion signifikant ändern. Erstens sollte sich eine Fermifläche bilden, zweitens ist anzunehmen, dass das dadurch neu entstandene Phasenraumvolumen die Quasiteilchen im gesamten reziproken Raum merklich beeinflusst. Ein ähnliches Temperaturverhalten ist auch nach dem Modell von Fu und Doniach zu erwarten: die Breite der Quasiteilchen an der Fermienergie ändert sich mit $\Gamma \propto \exp(-\beta\Delta)$ und ist damit durch die renormierte Bandlücke bestimmt. Um die Rolle der Bandlücke als mögliche charakteristische Energieskala des Systems detaillierter zu untersuchen, wurden temperaturabhängige Messungen zwischen $T = 10$ K bis 120 K durchgeführt.

Die EDCs, die im Folgenden gezeigt werden, wurden wie schon in Abb. 7.11 bei $k_{\parallel} = 0.14 \text{ \AA}^{-1}$ gemacht und sind repräsentativ für die gesamte Bandstruktur nahe E_F im spektroskopierten Bereich des k -Raumes. Dieser k -Wert hat den Vorteil, dass man dort nur ein einzelnes intensives Band,

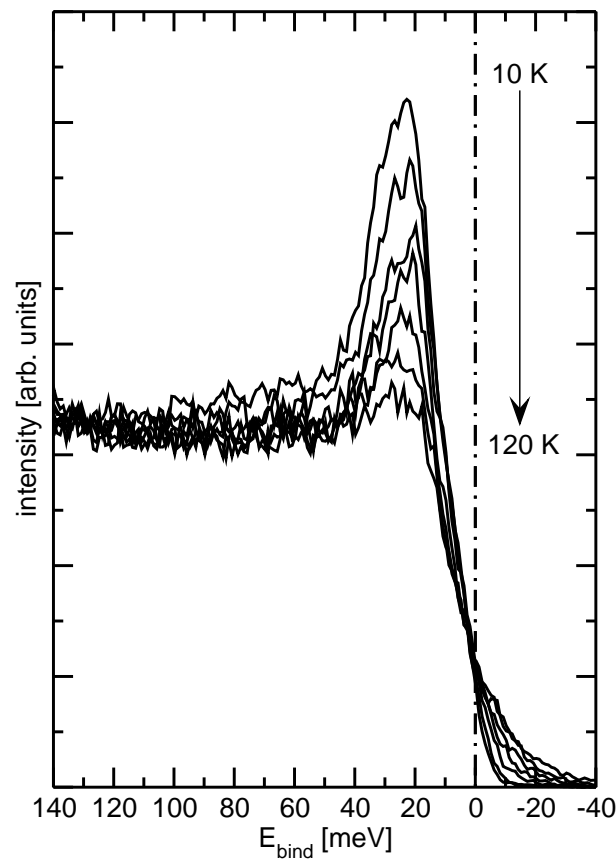


Abbildung 7.15: Temperaturserie der EDCs bei $k_{\parallel} = 0.14 \text{ \AA}^{-1}$ ($h\nu = 21.2 \text{ eV}$). Man erkennt eine deutliche Abnahme der Intensität; Halbwertsbreite und Peakposition bleiben hingegen unverändert.

unabhängig von der Aufspaltung bei $k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ und dem lochartigen Band bei höheren Bindungsenergien beobachten kann.

Abb. 7.15 zeigt die Rohdaten dieser EDCs bei verschiedenen Temperaturen. Das Temperaturverhalten des Bandes ist sehr stark, aber auf den ersten Blick unerwartet: trotz der starken Intensitätsabnahme wird die Halbwertsbreite nicht signifikant größer und das Intensitätsmaximum verschiebt sich nicht. Um die Spektralfunktion ohne den Einfluss des Untergrundes untersuchen zu können, wurde dieser für alle Temperaturen mit Hilfe der Spektren einer polykristallinen Oberfläche – die jeweils die gleichen Temperaturen hatten wie die ARPES-Messungen – korrigiert. Das Ergebnis ist in Abb. 7.16 zu sehen. Es bestätigt die Beobachtungen, welche schon in den Rohdaten gemacht wurden: der Peak zeigt eine starke Intensitätsabnahme, aber

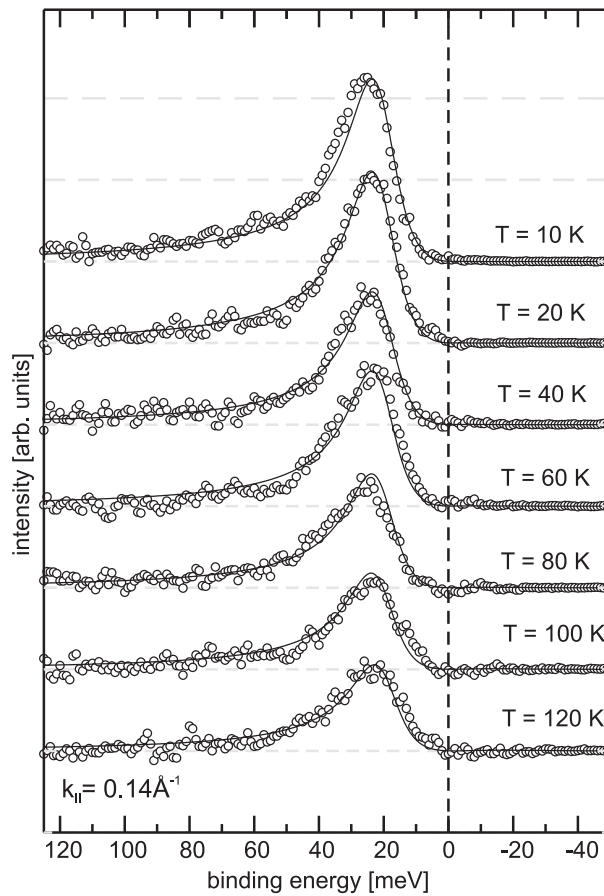


Abbildung 7.16: Temperaturserie der untergrundkorrigierten EDCs bei $k_{||} = 0.14\text{\AA}^{-1}$. Man erkennt eine deutliche Abnahme der Intensität; Halbwertsbreite und Peakposition bleiben hingegen unverändert. Die durchgezogenen Linien sind schematische Hilfslinien.

keinerlei Verschiebung oder Verbreiterung. Das Band bleibt im beobachteten Bereich des k -Raumes für alle Temperaturen unterhalb der Fermienergie und scheint entgegen den Vermutungen nicht durch den Phasenübergang beeinflusst zu werden. Dies deutet auf eine starke k -Abhängigkeit der Selbstenergie hin, wie sie ebenfalls von Fu und Doniach beobachtet wird.

Wegen des beschränkten Bereichs des reziproken Raumes, welcher mit einer einzelnen Photonenenergie betrachtet werden kann, konnte das neu entstehende Leitungsband nicht direkt beobachtet werden. Indirekt sollte die Information aber in integrierter Form im subtrahierten DOS-Untergrund enthalten sein, der in Abb. 7.17(a) zu sehen ist. Um aber wirklich die DOS beobachten zu können, muss der Effekt der Fermi-Dirac-Verteilung beseitigt

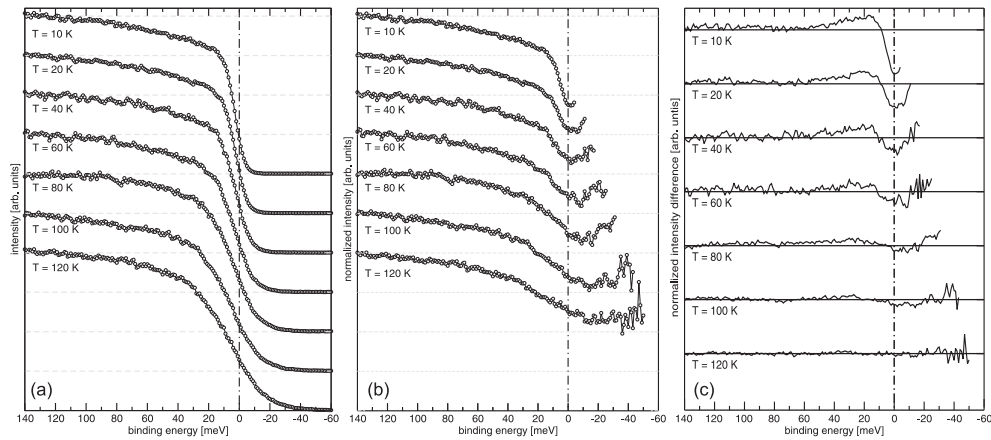


Abbildung 7.17: Entwicklung der PES-Spektren der gesputterten Oberflächen mit der Temperatur (21.2 eV). In (a) sind die Rohdaten gezeigt, in (b) die Fermi normierten. (c) zeigt die Differenzintensitäten $I_{\text{diff}}(E, T) = I_{\text{norm}}(E, T) - I_{\text{norm, fit}}(E, 120 \text{ K})$. In allen Abbildungen ist das Entstehen einer Bandlücke und eine Intensitätsveränderung an den Rändern dieser Bandlücke zu beobachten.

werden. Daher wurden die Daten auf die FDD normiert. Sie sind in Abb. 7.17(b) zu sehen. Hier wird deutlich, dass nicht nur in den winkelaufgelösten Spektren, sondern auch in der DOS eine Temperaturabhängigkeit zu beobachten ist. Zwei Merkmale springen sofort ins Auge: erstens nimmt die Zustandsdichte mit fallender Temperatur an der Fermienergie ab – es bildet sich eine Bandlücke – und zweitens gewinnt die Schulter unterhalb dieser Bandlücke mit fallender Temperatur an Intensität. Weiterhin fällt auf, dass die Bandlücke in der Zustandsdichte mit $\Delta_{\text{DOS}} \approx 30 \text{ meV}$ kleiner ist als die in den winkelaufgelösten Spektren beobachtete. Das Minimum der Bandlücke liegt bei hohen Temperaturen bei negativen Bindungsenergien und wandert mit fallender Temperatur in Richtung von E_F . In früheren PES-Experimenten wurde dies qualitativ mit Hilfe von Hallmessungen erklärt, welche zeigen, dass das Vorzeichen der Hall-Konstante von der Temperatur abhängig ist [23, 191]. Daher ändert sich die Position der Fermienergie relativ zum Maximum des Valenzbandes. Da diese Interpretation wahrscheinlich nicht richtig ist, zeigt eine weitere Untersuchung:

Um einen quantitativen Eindruck der Änderungen in der Zustandsdichte zu bekommen, wurde die normierte DOS bei 120 K durch ein Polynom angefitet. Dieses wurde dann von allen anderen Spektren subtrahiert und die Differenz in Abb. 7.17(c) aufgetragen. Die beiden Anomalien, die schon in der normierten DOS gesehen wurden, werden so noch mehr hervorge-

hoben: es entsteht eine Bandlücke bei E_F und ein scharfer Peak (FWHM ≈ 20 meV) bei $E_{\text{bind}} \approx 20$ meV. Aus den winkelaufgelösten Daten kann geschlossen werden, dass dies das scharfe $3d$ -Band an der Fermienergie ist. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität ab, während die Bandlücke aufgefüllt wird.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild: Teile des $3d$ -Bandes wandern mit steigender Temperatur in die Bandlücke. Damit wird es zum Leitungsband. Einen Anhaltspunkt, wo diese Verschiebung stattfinden könnte, wird in kürzlich erschienenen volumensensitiven ARPES-Messungen an einer (111)-Oberfläche gegeben [14]: diese zeigen eine Verschiebung des Bandes an einem Punkt auf der ΓR -Linie. Nimmt man das in dieser Arbeit bestimmte innere Potential V_0 an, so entspricht dies ungefähr dem Punkt, an dem das Valenzband der Fermienergie am nächsten kommt. Aufgrund dieser Beobachtungen kann darauf geschlossen werden, dass die Selbstenergie – ebenso wie bei Doniach und Fu in Ref. [184] – stark k -abhängig ist. Die Messungen deuten darauf hin, dass die charakteristische Energieskala die renormierte Bandlücke Δ ist. Die maßgeblichen Streuprozesse werden von thermisch induzierten Ladungsträgern hervorgerufen. Dieses Verhalten wird auch bei den f -Elektron Kondoisolatoren beobachtet [203, 204]. Dennoch gehört FeSi nach den hier erzielten Ergebnissen nicht in diese Klasse von Materialien: die Spektralfunktion kann mit Hilfe von LDA-Rechnungen und der Annahmen einer Selbstenergie erklärt werden und zeigt keine Merkmale einer Kondoresonanz.

7.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die elektronischen Eigenschaften von FeSi anhand einer durch eine Selbstenergie renormierten LDA-Bandstruktur verstanden werden kann. Durch die Renormierung entstehen in der Nähe der Fermikante sehr schmale Bänder mit vorwiegendem $Fe3d$ -Charakter. Sie weisen eine effektive Masse von $m^* \approx 10 m_e$ auf. Die LDA-Bandlücke wird außerdem auf $\Delta E \approx 30$ meV renormiert und stellt die charakteristische Temperatur der Systems dar. Aus einer Abschätzung, die auf Ref. [184] beruht (zwei gekoppelte Hubbardbänder), ergibt sich $U/V_{d_1 d_2} \approx 7.5$ und $U \approx 1$ eV.

Die temperaturabhängigen Messungen zeigen, dass die Quasiteilchen in der Nähe der Bandlücke stark temperaturabhängig sind. Der Isolator-Metall-Übergang konnte beobachtet werden. Aufgrund der Limitierung auf be-

stimmte k_{\perp} -Werte, konnte die genaue Lage der neu entstehenden Fermifläche im reziproken Raum jedoch nicht bestimmt werden.

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich eindeutig, dass FeSi nicht in die Klasse der stark korrelierten Kondoisolatoren eingeordnet werden kann, obwohl die physikalischen Eigenschaften in vielerlei Hinsicht denen anderer Materialien dieser Klasse gleichen.

Kapitel 8

SCHLUSSBETRACHTUNG

8.1 Diskussion und Ausblick

3d → 5f → 4f: von itineranten zu lokalisierten Elektronen

In den vorhergehenden Kapiteln wurden vier Verbindungen untersucht, die allgemein in die Klasse der “stark korrelierten Systeme” eingeordnet werden. Darunter waren ein Vertreter der 3d-Übergangsmetallverbindungen (FeSi), eine Actinoidverbindung (URu₂Si₂) und zwei Lanthanoidverbindungen (CeCu₆, CePt₅/Pt(111)). Alle Verbindungen haben spannende individuelle Eigenschaften aber auch eine wichtige Sache gemeinsam: Bei tiefen Temperaturen zeigen die Photoemissionsspektren schwere Quasiteilchen in der Nähe von E_F . Die Frage die in der Einleitung gestellt wurde ist somit zu einem Teil – wie ist die Gemeinsamkeit in den ARPES-Spektren erkennbar – schon beantwortet. Der zweite Teil der Frage – was sind die mikroskopischen Unterschiede – stellt den Hauptteil dieser Arbeit dar und verdient eine etwas längere Abhandlung:

Obwohl viele physikalische Eigenschaften des 3d-Systems FeSi denen von 4f-Kondoisolatoren gleichen, ist eine Betrachtung im Kondoisolatorbild für das System unangebracht. Das Photoemissionsspektrum lässt sich mit Hilfe einer DFT-Bandstruktur erklären, die durch eine Selbstenergie renormiert ist. In der Nähe von E_F sind die Selbstenergieeffekte sehr stark und führen zu den hohen effektiven Massen von $m_{3d}^* \approx 10 m_e$. Die erfolgreiche Beschreibung der Spektren im Rahmen dieses Modells bedeutet, dass die Elektronen keinesfalls als lokalisiert betrachtet werden können. Der halbleitende Grundzustand kann daher nicht das Resultat einer kondoisolatorartigen *df*-Hybridisierung sein. Die oftmals vorgeschlagene Einordnung von

FeSi in die Klasse der Kondoisolatoren ist deshalb falsch. Besser lassen sich die experimentellen Ergebnisse im Rahmen eines an den Hubbard-Hamiltonoperator angelehnten Modells [184] erklären.

Auch die d -artigen Bänder in URu₂Si₂ entsprechen bei höheren Bindungsenergien der DFT-Bandstruktur. Kommt man jedoch in die Nähe der Fermikante, wo die $5f$ -Strukturen auftauchen, weichen die Bandstrukturrechnungen erheblich von der gemessenen Dispersion ab. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich die Überschätzung der $5f$ -Bandbreite in den LDA-Rechnungen, was eine viel zu große Dispersion der $5f$ -Bänder hervorruft. Das in URu₂Si₂ gemessene $5f$ -Band weist eine effektive Masse von $m_{5f}^* \approx 40 m_e$ auf. Es zeigen sich außerdem die Signaturen des periodischen Anderson-Modells: Die Daten lassen vermuten, dass in der Nähe von Kreuzungspunkten eines d - und eines f -Bandes ein Vermischen der Zustände stattfindet. Es bilden sich zwei neue Bänder mit gemischtem df -Charakter, welche die Fermioberfläche extrem schwer machen.

Gute Übereinstimmung bei den Dispersionen der d -Zustände bei höheren Bindungsenergien herrscht zwischen den Spektren der $4f^1$ -Verbindung CePt₅, der $4f^0$ -Verbindung LaPt₅ und den LDA+U-Bandstrukturrechnungen für LaPt₅. In der Nähe von E_F treten jedoch bei CePt₅ die bekannten temperaturabhängigen $4f$ -Vielteilchenstrukturen auf: die Kondoresonanz und deren Spin-Bahn-Partner. Ebenso wie bei URu₂Si₂ lassen sich auch bei CePt₅ die Effekte des periodischen Gitters von f -Elektronen erkennen. Dazu zählt das Vermischen der d - und f -Bänder an deren Kreuzungspunkten. Dies führt bei tiefen Temperaturen ($T < T_K$) zur Entstehung von zwei neuen Bändern, welche durch eine Hybridisierungsbandlücke voneinander getrennt sind. Dieser Effekt konnte sowohl bei der Kondoresonanz als auch beim Spin-Bahn-Partner beobachtet werden, wobei die Bandlücke beim Spin-Bahn-Partner um einen Faktor fünf größer ist. Trotz dieses Anzeichens für einen kohärenten Heavy-Fermion-Zustand, konnte keine Dispersion des $4f$ -Bandes festgestellt werden. Die Dispersion ist demnach kleiner als die instrumentelle Auflösung von $\Delta E = 4$ meV, bzw. viel kleiner als die beobachteten Halbwertsbreiten von Kondoresonanz und Spin-Bahn-Partner. Bei höheren Temperaturen ($T > T_K$) schließt sich die Bandlücke. Während das Tieftemperaturverhalten qualitativ mit Hilfe einer Mean-Field-Näherung des periodischen Anderson-Modells beschrieben werden kann, lässt sich die Temperaturabhängigkeit qualitativ im Rahmen von DMFT-Rechnungen zum periodischen Anderson-Modell erklären. Demnach ist die Physik bei $T < T_K$ durch kohärente Quasiteilchen mit langreichweitiger Ordnung erklärbar. Für $T > T_K$ hingegen ist eine Betrachtung im Rahmen des lokalen SIAM gerechtfertigt.

Die Anwendbarkeit des SIAM (sowohl in der GS-Näherung als auch in der NCA) für Cersysteme bei $T > T_K$ wurde in dieser Arbeit an fünf unterschiedlichen Verbindungen von $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ demonstriert. Die erfolgreiche Simulation des Temperaturverhaltens sowie aller Merkmale der Spektralfunktion zeigen, dass die $4f$ -Elektronen in diesem Fall – wie schon beim CePt_5 für $T > T_K$ – als lokal betrachtet werden können. Der Einfluss des periodischen Gitters, in das die lokalen Störstellen eingebettet sind, wirkt sich in diesem Fall nur störungstheoretisch aus.

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass in allen Beispielen die DFT-Rechnungen die Dispersion der Spektren bei hohen Bindungsenergien gut beschreiben. Daher können die DFT-Bänder als Basis für die Berechnung der Spektralfunktion dienen. Welches theoretische Modell den besten Ansatz für die Berechnung der Spektralfunktion darstellt ist für alle gezeigten Systeme unterschiedlich. Man kann aber generell sagen, dass in allen in dieser Arbeit verwendeten theoretischen Modellen der Hamiltonoperator aus drei Summanden besteht:

$$H = H_0 + H_{\text{hybrid.}}(V) + H_{\text{Coulomb}}(U). \quad (8.1)$$

Darin beschreibt H_0 die Einteilchenenergien, $H_{\text{hybrid.}}(V)$ den Wechselwirkungsterm von lokalisierten f -Elektronen und Leitungsband (bzw. zwei d -Bänder im Fall von FeSi) und $H_{\text{Coulomb}}(U)$ den Coulombterm, der bei einer Doppelbesetzung eines lokalen Orbitals zur Anwendung kommt. Folgende Tabelle gibt die experimentell bestimmten Parameterregimes der jeweiligen Verbindungen an:

	3d FeSi	5f URu ₂ Si ₂	4f CeCu _{6-x} Au _x	4f CePt ₅ /Pt(111)
U	1 eV ^c	2.5 eV ^b	10 eV ^b	–
V	0.125 eV ^c	0.3 eV ^b	0.11 eV ^{a,b}	0.1...0.2 eV ^a
U/V	7.5 ^a	8.3 ^b	100 ^{a,b}	–
m^*	10 m_e ^a	40 m_e ^a	–	–

Tabelle 8.1: Aus dem Vergleich experimenteller Daten mit verschiedenen Modell-Hamiltonoperatoren gewonnene Abschätzung der Parameter U und V . Die Bestimmung erfolgte mit Hilfe von: ^a UPS, ^b XPS und ^c magn. Suszeptibilität [184].

Es ist ersichtlich, dass die räumliche Ausdehnung der Wellenfunktion den wesentlichen Parameter des Coulombterms U , maßgeblich bestimmt: Die

Strafenergie U ist für das $4f$ -Orbital von CeCu_6 um eine Größenordnung größer, als für die $3d$ -Orbitale in FeSi . Andererseits ist der Parameter des Hybridisierungsterms V bei CeCu_6 in etwa gleich dem bei FeSi . Für diesen Parameter ist der Überlapp und die Symmetrie der beteiligten Wellenfunktionen – Leitungsband und lokalisiertes f -Elektron, bzw. zwei d -Bänder im Fall von FeSi – maßgebend. Im Fall von URu_2Si_2 führt das zu einer vergleichsweise großen Hybridisierung bei mittlerer Coulombabstoßung.

Das Verhältnis der Parameter U/V gibt an, wie wahrscheinlich Ladungsfluktuationen sind und stellt somit ein Maß für den Lokalisationsgrad der Elektronen dar. Man erkennt, dass sich FeSi und URu_2Si_2 im gleichen Regime bewegen. Wie die umfassenden Untersuchungen der vorangestellten Kapitel gezeigt haben, sind diese Systeme nicht mit vollkommen lokalisierten Elektronen zu beschreiben. Sie besitzen aber stark renormierte Bänder mit $m^* = 10$ bzw. $40 m_e$. Für die untersuchten Cerverbindungen ergibt sich andererseits ein Verhältnis, welches eine Größenordnung größer ist und bei 100 liegt. Im Rahmen der hier gezeigten Messungen zeigen die Bänder keine Dispersion. Sie können daher bei $T > T_K$ im Rahmen des SIAM beschrieben werden.

Die Entdeckung einer winzigen Hybridisierungsbandlücke deutet allerdings darauf hin, dass $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ bei sehr tiefen Temperaturen in einen kohärenten Heavy-Ferimion-Zustand übergeht. Eine genauere Bestimmung der Dispersion der Bänder kann nur mit einer mit dieser Experimentieranlage nicht erreichbaren Auflösung bestimmt werden und muss zukünftigen Generationen von Forschern überlassen werden.

Die in dieser Arbeit gezeigte erfolgreiche Anwendung der Photoemission zur Untersuchung von Vielteilcheneffekten in der Festkörperphysik, aber auch die Grenzen, die bei der Untersuchung erreicht wurden, sollen weitere Forschungsarbeiten in diesem Feld anregen.

Besonders im Bereich der Quantenphasenübergänge besteht derzeit ein großes Interesse. Im Zusammenspiel mit der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten störungstheoretischen Betrachtung, können PES-Experimente an quantenkritischen Verbindungen weitere Puzzleteile zur Erklärung der Physik quantenkritischer Punkte liefern, insbesondere zur Untersuchung der Gründe für die Existenz von zwei unterschiedlichen Klassen von Quantenphasenübergängen – die lokal-kritische- und die Hertz-Millis-Klasse. Hierfür sind Messungen an $\text{CeNi}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_2$ interessant. Dieses System gilt als

Prototyp für das Hertz-Millis-Szenario, und somit sollte die Kondoabschirmung am kritischen Punkt nicht zusammenbrechen. Die Entwicklung der Kondotemperatur mit x wäre ein Prüfstein für das störungstheoretische Bild zur Interpretation der PES-Hochtemperaturdaten. Noch interessanter wäre ein Vorstoß in Temperaturbereiche, in denen neben der lokalen Physik auch die langreichweitigen, magnetischen Wechselwirkungen und das quantenkritische Verhalten direkt beobachtet werden können. Die hierfür benötigte Kühlung setzt aber einen enormen apparativen Aufwand voraus, und kann bis heute nur von sehr wenigen Photoemissionsanlagen erreicht werden.

Auch im Umfeld von unkonventionellen Arten der Supraleitung scheinen quantenkritische Punkte eine wichtige Rolle zu spielen. Empirisch lässt sich feststellen, dass viele Heavy-Fermion-Supraleiter (wie CeCu_2Si_2 und UPd_2Al_2) in der Nähe eines quantenkritischen Punktes der Hertz-Millis-Klasse liegen und nie in der Umgebung eines lokal-kritischen-Punktes. Hier besteht die Möglichkeit ein hartes Kriterium für das (Nicht-) Zustandekommen dieser exotischen Form der Supraleitung zu finden. Im Zusammenhang mit dem in Abb. 4.13 gezeigten Phasendiagramm, könnte daher für das Zustandekommen einer supraleitenden Phase das Verhältnis $T_K(x=0)/D_0$ – und somit die lokale Kopplungsstärke J selbst – ein wichtiger Faktor sein. Eventuell lassen sich daraus auch Rückschlüsse auf andere exotische Arten der Supraleitung, wie sie beispielsweise in den Cupraten vorkommt, ziehen. Von diesen sowie von Sr_2RuO_4 und den FeAs-Verbindungen ist bekannt, dass die lokale Physik ebenfalls große Rolle spielt ($U \approx 1 - 3$ eV).

Die Ergebnisse der Arbeit haben außerdem demonstriert, dass es die heutigen Experimentieranlagen erlauben, den kohärenten Zustand von Heavy-Fermion-Systemen zu studieren. Besonders die hier durchgeführte *in situ*-Herstellung dünner Cerschichten auf geeigneten Metallsubstraten verspricht gute Ergebnisse, da die wohldefinierten, ebenen Kristalloberflächen scharfe Spektren liefern. Unter anderem lässt sich eine einzelne geordnete Monolage Ce/W(110) präparieren – dieses System stellt ein ideales zweidimensionales Kondogitter dar, was es für Modellrechnungen interessant macht. Weiterhin könnte durch gezielte Manipulation der Schichten die Abstände der lokalisierten Störstellen oder die Wechselwirkung mit dem Substrat, und somit die fundamentalen Parameter der theoretischen Modelle, verändert werden.

Aber nicht nur die niedrigdimensionalen Modellsysteme, auch qualitativ hochwertige Einkristalle können scharfe Spektren liefern, die zur Untersuchung von Vielteilchenstrukturen geeignet sind. Hier stellen erstens interessante Systeme, wie die hier gemessenen Verbindungen FeSi und URu_2Si_2 ,

lohnenswerte Herausforderungen dar. Zweitens kann aber auch hier gezielt an den Kristallparametern manipuliert werden. Beispielsweise bietet sich die Möglichkeit an in URu_2Si_2 Uran (f^2 -Konfiguration) durch Cer (f^1) oder Lanthan (f^0) zu ersetzen um dadurch systematisch den Einfluss der f -Elektronen auf das Spektrum zu untersuchen. Ein weiterer Anknüpfungspunkt an diese Arbeit wäre die Substitution von Ruthenium durch Rhodium in $\text{URu}_{2-x}\text{Rh}_x\text{Si}_2$, wodurch der Hidden-Order-Phasenübergang und auch die Supraleitung unterdrückt werden. Die Beobachtung der Änderung der Fermifläche mit x könnte neue Informationen zu diesem bisher unverstandenen Phasenübergang liefern.

Als beste Vergleichsmöglichkeit zwischen Theorie und Experiment hat sich eine Verbindung aus LDA und DMFT herausgestellt. Um in Zukunft realistischere Spektren ausrechnen zu können ist es wünschenswert, dass eine geeignete Schnittstelle entwickelt wird, um die Grundzustandsbandstruktur der LDA als Ausgangspunkt für die Berechnung der Spektren mittels DMFT direkt benutzen zu können.

Apparativ sind, wie schon erwähnt tiefere Temperaturen anzustreben. Aber auch eine bessere Auflösung ist nötig, um die winzigen Bandlücken und Dispersionen der Heavy-Fermion-Bänder untersuchen zu können. Sicherlich wird der bereits als Prototyp entwickelte SCIENTA R8000-Analysator mit einem verbesserten Energieauflösungsvermögen dazu beitragen auch bei höheren Passenergien – bei denen brauchbare Zählraten erzielt werden – hochaufgelöst Messen zu können. Vor allen Dingen muss aber eine Lichtquelle mit kleinerer Linienbreite ($\Delta E < 1$ meV) im Energiebereich $h\nu \approx 20 \cdots 60$ eV entwickelt werden.

Die hochauflösende Photoemissionsspektroskopie liefert heute interessante Informationen zum Verständnis der Physik stark korrelierter Systeme. Innerhalb dieser Arbeit wurde jedoch an die apparativen Grenzen und das Limit der heutigen theoretischen Berechnungsmöglichkeiten gestoßen. Weitere Anstrengungen werden in Zukunft nötig sein, um noch tiefer in die Physik der stark korrelierten Systeme vorzudringen.

8.2 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden mittels winkelaufgelöster Photoemission verschiedene Verbindungen mit stark korrelierten Elektronen untersucht. Es wurde gezeigt, dass diese Technik einen direkten Zugang zu den niederenergetischen Wechselwirkungen bietet und dadurch wichtige Informationen über die Vielteilchenphysik dieser Systeme liefert. Die direkte Beobachtung der scharfen Quasiteilchenstrukturen in der Nähe der Fermikante ermöglichte insbesondere die genaue Betrachtung der folgenden Punkte:

- ➔ **Quantenphasenübergang:** analog zu [27] wurde gezeigt, dass die hochaufgelöste PES Zugriff auf die lokale Energieskala T_K bietet. Außerdem konnte im Rahmen eines störungstheoretischen Modells allgemein gezeigt werden, wie sich kleine RKKY-Störungen auf T_K auswirken. Aus der experimentellen Entwicklung von $T_K(x)$ in $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ lassen sich mit Hilfe dieses Modells Rückschlüsse auf den Quantenphasenübergang bei $T = 0$ ziehen.
- ➔ **Kondogitter:** mit Hilfe einer geordneten $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ -Oberflächenlegierung wurde demonstriert, dass mit ARPES Kondogittereffekte beobachtet werden können. Dazu zählen die Beobachtung von Hybridisierungsbandlücken und der starken Renormierung der Bandmassen in der Nähe von E_F . Diese Effekte lassen sich, mit Hilfe unterschiedlicher Anregungsenergien und Messungen an einer isostrukturellen LaPt_5 -Schicht, eindeutig dem Resultat einer df -Mischung der elektronischen Zustände zuweisen. Anhand von temperaturabhängigen Messungen konnte erstmals der Übergang von lokalisierten zu kohärenten Quasiteilchen in einem Kondosystem mittels ARPES beobachtet werden.
- ➔ **Phasenübergänge:** bei FeSi und URu_2Si_2 wurde jeweils gezeigt, dass die ARPES sensitiv für kleinste Änderungen der elektronischen Struktur in unmittelbarer Umgebung der Fermienergie ist. Es konnten charakteristische Energien und Temperaturen, sowie am Phasenübergang beteiligte Bänder und deren effektive Massen m^* quantifiziert werden. Insbesondere wurde gezeigt, dass Heavy-Fermion-Bänder mit $m^* \approx 40 m_e$ eine wichtige Rolle beim Hidden-order-Phasenübergang in URu_2Si_2 spielen.
- ➔ **Oberflächeneffekte:** für alle Proben, außer $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$, musste festgestellt werden, dass Oberflächenzustände beträchtliche Anteile am

Spektrum besitzen können. Daher ist bei jedem Material größte Vorsicht bei der Präparation der Oberfläche und der Interpretation der Spektren angebracht. Als eine geeignete Methode um Oberflächen und Volumenanteile auseinander zu halten, stellten sich anregungsenergieabhängige Messungen heraus.

- ➔ **theoretische Modelle:** trotz der Bezeichnung “stark korrelierte Systeme”, unterscheiden sich die untersuchten Verbindungen bezüglich ihrer theoretischen Beschreibung:
die Physik der Cersysteme (CeCu_6 , $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$) ist bei $T > T_K$ durch lokale Störstellen bestimmt und lassen sich somit im Rahmen des SIAM beschreiben. Bei tieferen Temperaturen $T < T_K$ treten jedoch Anzeichen von beginnender Kohärenz auf und geben somit den Übergang zum PAM wieder. Schwere, dispergierende Bänder in URu_2Si_2 und FeSi zeigen, dass beide Systeme nur mit Hilfe eines geordneten Gitters beschreibbar sind. Insbesondere stellt sich für FeSi heraus, dass eine Erklärung im Kondoisolator-Bild falsch ist und ein Hubbard-Modell-Ansatz angebrachter scheint.

Conclusion (English version)

In this thesis angle-resolved photoemission investigations on diverse strongly-correlated systems were presented. It was shown that this technique gives a direct access to the low-energy excitations of a solid and therefore provides important information about its many-body physics. In particular the spectroscopic investigation of the sharp quasi-particle features near the Fermi edge gave information about the following points:

- ➔ **quantum phase transition:** as already investigated in [27], it was shown that high resolution PES gives a direct access to the local energy scale T_K . In the framework of a perturbative model, it was presented how small RKKY corrections influence the Kondo temperature. From the experimental evolution of $T_K(x)$ in $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ conclusions could be drawn about the quantum phase transition at $T = 0$.
- ➔ **Kondo lattice:** an ordered $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ surface alloy was prepared and investigated by ARPES. The sharp spectra show the characteristics of a Kondo lattice: hybridization gaps and a strong renormalization of the band mass in the vicinity of the Fermi edge. With the aid of different excitation energies and measurements on an isostructural LaPt_5 surface alloy it was shown, that these effects are due to a df -mixing. For the first time, the transition from the single-impurity to the heavy-fermion regime could be observed by ARPES.
- ➔ **phase transitions:** for FeSi and URu_2Si_2 the sensitivity of ARPES to small changes in the Fermi surface was shown in the temperature dependent spectra. The measurements reveal characteristic energies and temperatures of the phase transitions. Furthermore the bands which are involved in the phase transition and their effective masses m^* could be quantified. In the case of URu_2Si_2 it was shown that a heavy-fermion band with $m^* \approx 40 m_e$ is affected by the hidden-order phase transition.
- ➔ **surface effects:** besides $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ all samples showed significant surface contribution to the spectra. Excitation energy dependent measurements were found to be a good tool to distinguish between bulk and surface contributions.
- ➔ **theoretical models:** despite the shared expression “strongly correlated systems” the compounds differ in their theoretical description: it was found that the physics of cerium systems (CeCu_6 ,

CePt₅/Pt(111)) at $T > T_K$ can be described in the framework of the SIAM. However, at lower temperatures ($T < T_K$) the signatures of coherence appear in the spectra. These can only be described by the PAM. Heavy dispersing bands have been observed for URu₂Si₂ and FeSi. Thus these systems must be described by a Hamiltonian with lattice properties, too. Especially the transition metal compound FeSi was shown to be no Kondo insulator. A description in the framework of a multi-band Hubbard Hamiltonian seems to be more appropriate for this compound.

Anhang

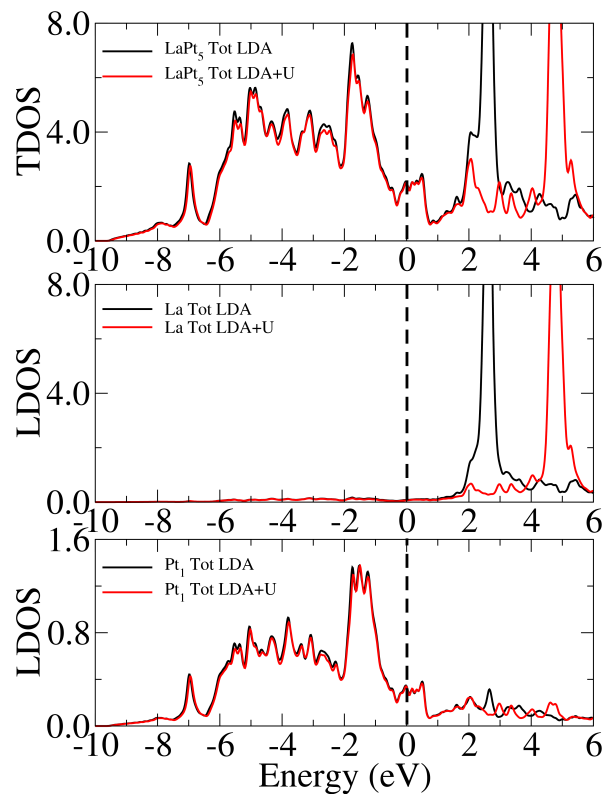


Abbildung 1: Totale und lokale Zustandsdichten für LaPt₅ (TDOS bzw. LDOS). Man erkennt deutlich, dass die $4f$ -Zustandsdichte des Lanthans bei den LDA+U-Rechnungen gegenüber der LDA-Rechnungen zu höheren Energien verschiebt. Die Zustandsdichte in der Umgebung der Fermieenergie besteht hauptsächlich aus Pt d -Zuständen [139].

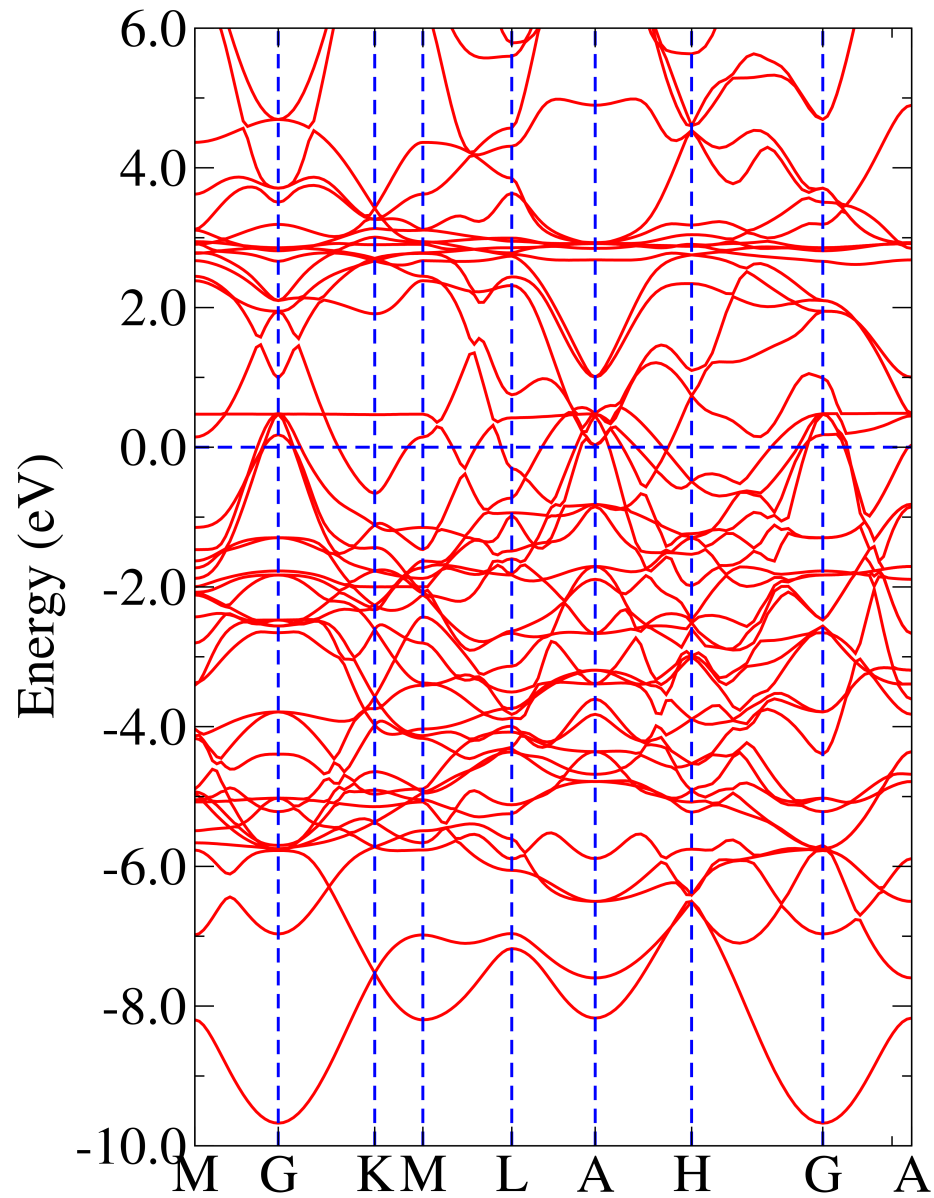


Abbildung 2: Bandstruktur von LaPt₅. Für die Berechnung wurde ein LDA+U-Funktional benutzt. [139].

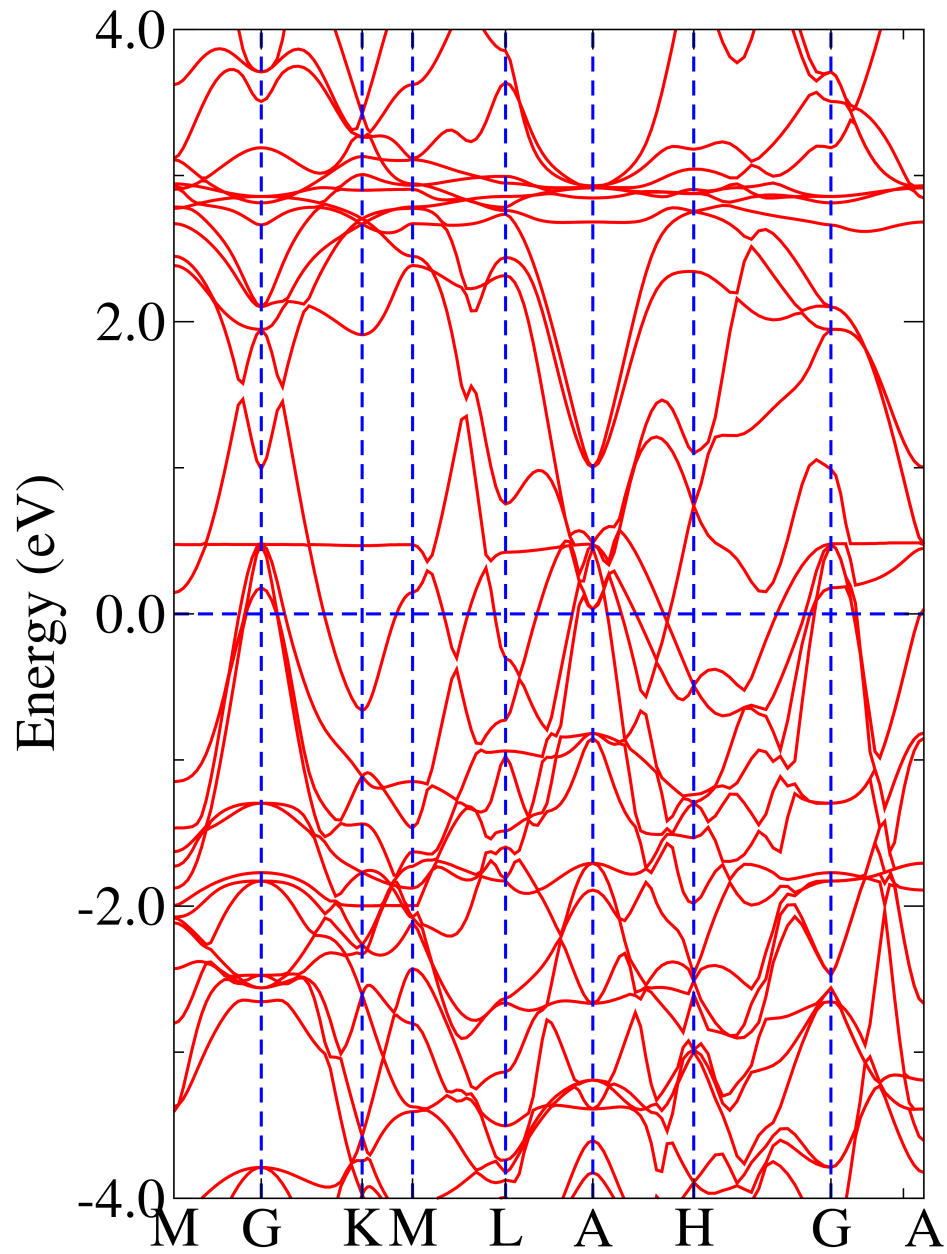


Abbildung 3: Bandstruktur von LaPt₅ in der Nähe der Fermienergie. Für die Berechnung wurde ein LDA+U-Funktional benutzt. [139].

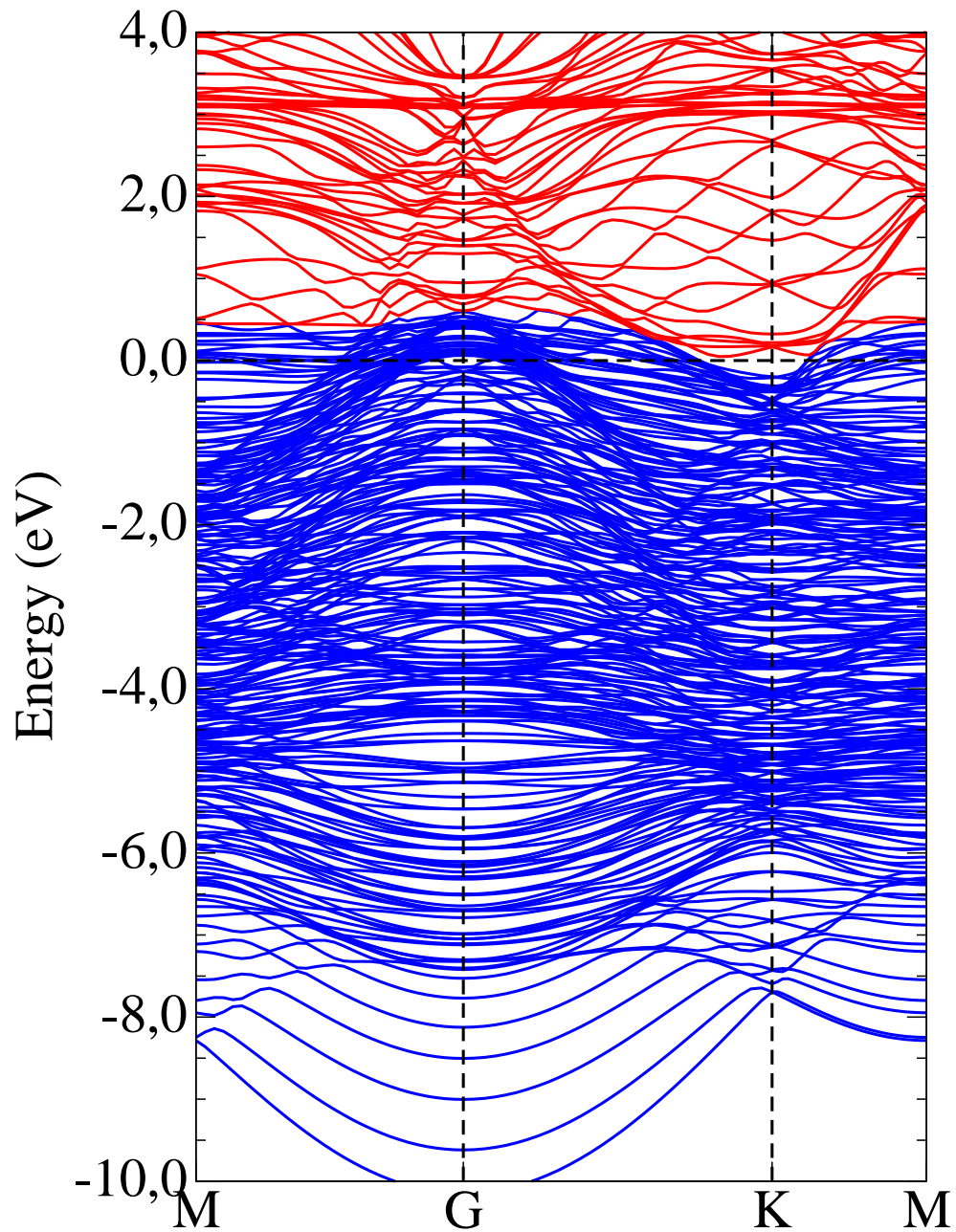


Abbildung 4: LDA+U-Bandstruktur eines $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ -Slab-layers. Die Einheitszelle ist in Abb. 5.2 zu sehen. Aus den Rechnungen geht nicht hervor, welche Bänder an der Oberfläche lokalisiert sind [139].

Literaturverzeichnis

- [1] A.C. Hewson. *The Kondo Problem to Heavy Fermions*. Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [2] Peter Fulde. *Electron Correlations in Molecules and Solids*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1993.
- [3] G. R. Stewart. Heavy-fermion systems. *Rev. Mod. Phys.*, 56(4):755–787, 1984.
- [4] G. R. Stewart. Non-fermi-liquid behavior in *d*- and *f*-electron metals. *Rev. Mod. Phys.*, 73(4):797–855, 2001.
- [5] J. Kondo. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Prog. of Theo. Phys.*, 32:37, 1964.
- [6] H. Hertz. Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung. *Annalen der Physik und Chemie*, 267(8):983–1000, 1887.
- [7] Wilhelm Hallwachs. Ueber den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper. *Annalen der Physik und Chemie*, 269(2):301–312, 1888.
- [8] A. Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 322(6):132–148, 1905.
- [9] Stefan Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1994.
- [10] Stefan Hüfner, editor. *High-Resolution Photoemission Spectroscopy*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 2007.

- [11] S. D. Kevan, editor. *Angle Resolved Photoemission - Theory and Current Applications*, volume 74 of *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam–New York–Tokyo, 1992.
- [12] B. Feuerbacher, B. Fitton, and R. F. Willis. *Photoemission and the electronic properties of surfaces*. John Wiley & Sons, Chichester–New York–Brisbane–Toronto, 1978.
- [13] D. Ehm, F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, S. Hufner, R. Claessen, V. Eyert, and C. Geibel. Electronic structure of CeNi₂Ge₂ investigated by angle-resolved photoemission and density-functional calculations. *Phys. Rev. B*, 64(23):235104, Nov 2001.
- [14] M. Arita, K. Shimada, Y. Takeda, M. Nakatake, H. Namatame, M. Taniguchi, H. Negishi, T. Oguchi, T. Saitoh, A. Fujimori, and T. Kanomata. Angle-resolved photoemission study of the strongly correlated semiconductor FeSi. *Phys. Rev. B*, 77(20):205117, 2008.
- [15] Frank Forster. *Eigenschaften und Modifikation zweidimensionaler Elektronenzustände auf Edelmetallen*. PhD thesis, Universität Würzburg, 2007.
- [16] L.D. Landau. The theory of a Fermi liquid. *Sov. Phys. JETP*, 3:920, 1957.
- [17] Richard D. Mattuck. *A Guide to Feynman Diagrams in the Many-Body Problem*. Dover Publications, Inc., New York, 1992.
- [18] David Pines and Philippe Nozieres. *Theory of Quantum Liquids: Normal Fermi Liquids: 1*. Addison Wesley, 1989.
- [19] Göran Grimvall. *The Electron-Phonon Interaction in Metals*, volume XVI of *Selected Topics in Solid State Physics*. North-Holland, Amsterdam–New York–Oxford, 1981.
- [20] T. Greber, T. J. Kreuz, and J. Osterwalder. Photoemission above the Fermi level: The top of the minority *d* band in nickel. *Phys. Rev. Lett.*, 79(22):4465–4468, 1997.
- [21] D. Ehm, F. Reinert, J. Kroha, O. Stockert, and S. Hufner. High resolution PES investigations on the prototype heavy Fermion compound CeCu₆. *Acta Phys. Pol. B*, 34:951–954, 2003.

- [22] Stefan Hüfner, Stefan Schmidt, and Friedrich Reinert. Photoelectron spectroscopy—an overview. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 547(1):8–23, Jul 2005.
- [23] K. Ishizaka, T. Kiss, T. Shimojima, T. Yokoya, T. Togashi, S. Watanabe, C. Q. Zhang, C. T. Chen, Y. Onose, Y. Tokura, and S. Shin. Ultraviolet laser photoemission spectroscopy of FeSi: Observation of a gap opening in density of states. *Phys. Rev. B*, 72(23):233202, 2005.
- [24] D. Ehm, S. Hüfner, F. Reinert, J. Kroha, P. Wölfle, O. Stockert, C. Geibel, and H. v. Löhneysen. High-resolution photoemission study on low- T_K Ce systems: Kondo resonance, crystal field structures, and their temperature dependence. *Phys. Rev. B*, 76(4):045117, 2007.
- [25] Takafumi Sato, Seigo Souma, Katsuaki Sugawara, Kosuke Nakayama, Satyabrata Raj, Haruhiro Hiraka, and Takashi Takahashi. Xenon-plasma-light low-energy ultrahigh-resolution photoemission study of $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x = 0.075$). *Phys. Rev. B*, 76(11):113102, 2007.
- [26] H. J. Im, T. Ito, H.-D. Kim, S. Kimura, K. E. Lee, J. B. Hong, Y. S. Kwon, A. Yasui, and H. Yamagami. Direct observation of dispersive Kondo resonance peaks in a heavy-fermion system. *Phys. Rev. Lett.*, 100(17):176402, 2008.
- [27] Dirk Ehm. *Untersuchung der elektronischen Struktur von γ -artigen Cer-Verbindungen*. PhD thesis, Universität des Saarlandes, 2002.
- [28] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Thomson Learning, 1976.
- [29] J.J. Yeh and I. Lindau. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq z \leq 103$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 32:1–155, 1985.
- [30] C Laubschat, E Weschke, G Kalkowski, and G Kaindl. $3d \rightarrow 4f$ resonant photoemission in rare earth systems. *Physica Scripta*, 41(1):124–129, 1990.
- [31] Eugen Weschke. *Die elektronische Struktur von α -artigen Cersystemen: Photoemissionsexperimente mit Synchrotronstrahlung*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 1992.

- [32] Gamdata SCIENTA AB, P.O. Box 15120, 750 15 Uppsala, Sweden. SCIENTA R4000 *User's manual v5.1*, 2004.
- [33] G. Nicolay, F. Reinert, F. Forster, D. Ehm, S. Schmidt, B. Eltner, and S. Hüfner. About the stability of noble-metal surfaces during VUV-photoemission experiments. *Solid State Comm.*, 543:47–56, Oct 2003.
- [34] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Phys. Rev.*, 108(5):1175–1204, 1957.
- [35] F. Reinert, G. Nicolay, B. Eltner, D. Ehm, S. Schmidt, S. Hüfner, U. Probst, and E. Bucher. Observation of a BCS spectral function in a conventional superconductor by photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 85(18):3930–3933, 2000.
- [36] Gamdata, P.O. Box 15120, Uppsala, Sweden. *User's Guide VUV5000, version 3.11*, 1997.
- [37] Kenya Shimada. High-resolution photoemission spectroscopy of solids using synchrotron radiation. In *High-Resolution Photoemission Spectroscopy*, chapter I.3. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York, 2007.
- [38] T. Kiss, T. Shimojima, F. Kanetaka, K. Kanai, T. Yokoya, S. Shin, Y. Onuki, T. Togashi, C. Q. Zhang, C. T. Chen, and S. Watanabe. Ultrahigh-resolution photoemission spectroscopy of superconductors using a VUV laser. *J. El. Spectr. Rel. Phen.*, 144-147:953–956, 2005.
- [39] J. M. Luttinger. Analytic properties of single-particle propagators for many-fermion systems. *Phys. Rev.*, 121(4):942–949, 1961.
- [40] L. Hedin and S. Lundqvist. *Solid State Physics*, volume 23. Academic Press, New York, 1969.
- [41] K. Matho. Fermi liquid phenomenology: marginality approached from the FL side. *Physica B*, 199–200:38, 1994.
- [42] N. F. Mott. *Metal Insulator Transitions*. Tylor and Francis, London, 1974.
- [43] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. *Proc. Roy. Soc. A*, 179:328, 1963.

- [44] S. Hüfner, F. Hulliger, J. Osterwalder, and T. Riesterer. On the interpretation of valence band photoemission spectra of NiO. *Solid State Communications*, 50(1):83–86, 1984.
- [45] Patrick A. Lee, Naoto Nagaosa, and Xiao-Gang Wen. Doping a mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity. *Rev. of Mod. Phys.*, 78(1), 2006.
- [46] W. J. de Haas, J. de Boer, and G. J. van den Berg. The electrical resistance of gold, copper and lead at low temperatures. *Physica*, 1:1115–1124, 1934.
- [47] J. R. Schrieffer and P. A. Wolff. Relation between the Anderson and Kondo hamiltonians. *Phys. Rev.*, 149(2):491–492, 1966.
- [48] O. Gunnarsson and K. Schönhammer. Photoemission from Ce compounds: Exact model calculation in the limit of large degeneracy. *Phys. Rev. Lett.*, 50(8):604–607, 1983.
- [49] O. Gunnarsson and K. Schönhammer. Electron spectroscopies for Ce compounds in the impurity model. *Phys. Rev. B*, 28(8):4315–4341, 1983.
- [50] O. Gunnarsson and K. Schönhammer. Many-body formulation of spectra of mixed valence systems. In Jr. K. A. Gscheider, L. Eyring, and S. Hüfner, editors, *High Energy Spectroscopy*, volume 10 of *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, chapter 64. Elsevier Science Publishers, New York, Jan. 1987.
- [51] J. W. Allen, S. J. Oh, O. Gunnarsson, K. Schönhammer, M. B. Maple, M. S. Torikachvili, and I. Lindau. Electronic structure of cerium and light rare-earth intermetallics. *Adv. in Phys.*, 35(3):275–316, 1986.
- [52] J. F. Herbst and J. W. Wilkins. Replicate core levels as a probe of valence-fluctuation materials. *Phys. Rev. Lett.*, 43(23):1760–1763, 1979.
- [53] J. C. Fuggle, F. U. Hillebrecht, Z. Zołnierek, R. Lässer, Ch. Freiburg, O. Gunnarsson, and K. Schönhammer. Electronic structure of Ce and its intermetallic compounds. *Phys. Rev. B*, 27(12):7330–7341, 1983.
- [54] S. Schmidt, S. Hüfner, F. Reinert, and W. Assmus. X-ray photoemission of YbInCu₄. *Phys. Rev. B*, 71(19):195110, 2005.

- [55] F. Reinert, R. Claessen, G. Nicolay, D. Ehm, S. Hüfner, W. P. Ellis, G. H. Gweon, J. W. Allen, B. Kindler, and W. Aßmus. Reply to: Comment on: Photoemission experiments on YbInCu₄: Surface effects and temperature dependence. *Phys. Rev. B*, 63(19):197102, 2001.
- [56] N. E. Bickers. Review of techniques in the large- n expansion for dilute magnetic alloys. *Rev. Mod. Phys.*, 59(4):845–939, 1987.
- [57] F. Patthey, J.-M. Imer, W.-D. Schneider, H. Beck, Y. Baer, and B. Delley. High-resolution photoemission study of the low-energy excitations in $4f$ -electron systems. *Phys. Rev. B*, 42(14):8864–8881, 1990.
- [58] T. A. Costi, J. Kroha, and P. Wölfle. Spectral properties of the Anderson impurity model: Comparison of numerical-renormalization-group and noncrossing-approximation results. *Phys. Rev. B*, 53(4):1850–1865, 1996.
- [59] F. Reinert, D. Ehm, S. Schmidt, G. Nicolay, S. Hüfner, J. Kroha, O. Trovarelli, and C. Geibel. Temperature dependence of the Kondo resonance and its satellites in CeCu₂Si₂. *Phys. Rev. Lett.*, 87(10):106401, 2001.
- [60] D. Ehm, F. Reinert, S. Schmidt, G. Nicolay, S. Hüfner, J. Kroha, O. Trovarelli, and C. Geibel. Quantitative line shape analysis of the Kondo resonance of cerium compounds. *Physica B*, 312-313:663–665, 2002.
- [61] J. Kroha, S. Kirchner, G. Sellier, P. Wölfle, D. Ehm, F. Reinert, S. Hüfner, and C. Geibel. Structure and transport in multi-orbital Kondo systems. *Physica E*, 18:69–72, 2003.
- [62] N. E. Bickers, D. L. Cox, and J. W. Wilkins. Self-consistent large- n expansion for normal-state properties of dilute magnetic alloys. *Phys. Rev. B*, 36(4):2036–2079, 1987.
- [63] P. A. Lee, T. M. Rice, J. W. Serene, L. J. Sham, and J. W. Wilkins. Theories of heavy-electron systems. In *Comments on Cond. Mat. Phys.*, volume 12, pages 99–161. 1986.
- [64] Antoine Georges, Gabriel Kotliar, Werner Krauth, and Marcelo J. Rozenberg. Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions. *Rev. Mod. Phys.*, 68(1):13, 1996.

- [65] K. S. D. Beach and F. F. Assaad. Coherence and metamagnetism in the two-dimensional Kondo lattice model. *Phys. Rev. B*, 77(20):205123, 2008.
- [66] Elbio Dagotto. Correlated electrons in high-temperature superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 66(3):763–840, 1994.
- [67] G. Aeppli and Z. Fisk. *Kondo Insulators*, volume 16 of *Comments on Cond. Mat. Physics*, pages 155–165. Gordon and Breach, Science Publishers S.A., Unite Kingdom, 1992.
- [68] Peter S. Riseborough. Heavy fermion semiconductors. *Advances in Physics*, 49(3):257–320, 2000.
- [69] T. Takabatake, S. MIYATA, H. FUJII, Y. AOKI, T. SUZUKI, T. FUJITA, J. SAKURAI, and T. HIRAOKA. Heavy-fermion and semiconducting properties of the ternary uranium-compounds $U_3T_3Sn_4$ and $U_3T_3Sb_4$ ($T=Ni, Cu, Pd, Pd$ and Au). *J. Phys. Soc. Jpn.*, 59(12):4412–4418, 1990.
- [70] Takuma Ohashi, Akihisa Koga, Sei-Ichiro Suga, and Norio Kawakami. Field-induced phase transitions in a Kondo insulator. *Phys. Rev. B*, 70(24):245104, 2004.
- [71] K. S. D. Beach, Patrick A. Lee, and P. Monthoux. Field-induced antiferromagnetism in the Kondo insulator. *Phys. Rev. Lett.*, 92(2):026401, 2004.
- [72] I. Milat, F. Assaad, and M. Sigrist. Field induced magnetic ordering transition in Kondo insulators. *Eur. Phys. J. B*, 38:571, 2004.
- [73] S. Sachdev. *Quantum Phase Transitions*. Cambridge University Press, New York, 1999.
- [74] Piers Coleman and Andrew J. Schofield. Quantum criticality. *nature*, 433:226–229, 2005.
- [75] Philipp Gegenwart, Qimiao Si, and Frank Steglich. Quantum criticality in heavy-fermion metals. *nature physics*, 4:186–197, 2008.
- [76] John A. Hertz. Quantum critical phenomena. *Phys. Rev. B*, 14(3):1165–1184, 1976.

- [77] A. J. Millis. Effect of a nonzero temperature on quantum critical points in itinerant fermion systems. *Phys. Rev. B*, 48(10):7183–7196, 1993.
- [78] S. Doniach. The Kondo lattice and weak antiferromagnetism. *Physica B*, 91:231–234, 1977.
- [79] H. v. Löhneysen, T. Pietrus, G. Portisch, H. G. Schlager, A. Schröder, M. Sieck, and T. Trappmann. Non-fermi-liquid behavior in a heavy-fermion alloy at a magnetic instability. *Phys. Rev. Lett.*, 72(20):3262–3265, 1994.
- [80] Hilbert v. Löhneysen, Achim Rosch, Matthias Vojta, and Peter Wölfle. Fermi-liquid instabilities at magnetic quantum phase transitions. *Rev. Mod. Phys.*, 79(3):1015, 2007.
- [81] H. v. Löhneysen. Fermi-liquid instability at magnetic-nonmagnetic quantum phase transitions. *J. Magn. Mag. Mat.*, 200:532–551, 1999.
- [82] A. Schröder, G. Aeppli, R. Coldea, M. Adams, O. Stockert, H. v. Löhneysen, E. Bucher, R. Ramazashvili, and P. Coleman. Onset of antiferromagnetism in heavy-fermion metals. *nature*, 407:351, 2000.
- [83] Qimiao Si, Silvio Rabello, Kevin Ingersen, and J. Llewellyn Smith. Locally critical quantum phase transitions in strongly correlated metals. *nature*, 413:804–808, 2001.
- [84] P. Coleman, C. Pepin, Q. Si, and R. Ramzashvili. How do fermi liquids get heavy and die? *J. Phys.: Condens. Matter*, 13:R723–R738, 2001.
- [85] H. Q. Yuan, F. M. Grosche, M. Deppe, C. Geibel, G. Sparn, and F. Steglich. Observation of two distinct superconducting phases in CeCu_2Si_2 . *Science*, 302:2104–2107, 2003.
- [86] Yoshifumi Onishi and Kazumasa Miyake. Enhanced valence fluctuations caused by f-c coulomb interaction in Ce-based heavy electrons: Possible origin of pressure-induced enhancement of superconducting transition temperature in CeCu_2Ge_2 and related compounds. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 69:3955–3964, 2000.
- [87] K. H. Kim, N. Harrison, M. Jaime, G. S. Boebinger, and J. A. Mydosh. Magnetic-field-induced quantum critical point and competing order parameters in URu_2Si_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 91(25):256401, 2003.

- [88] A. Germann and H. v. Löhneysen. Pressure dependence of magnetic ordering in a heavy-fermion alloy: $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$. *Europhys. Lett.*, 9(4):367–372, 1989.
- [89] H. G. Schlager, A. Schröder, M. Welsch, and H. v. Löhneysen. Magnetic ordering in $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ single crystals: Thermodynamic and transport properties. *J. Low Temp. Phys.*, 90:181, 1993.
- [90] B. Bogenberger and H. v. Löhneysen. Tuning of non-fermi-liquid behavior with pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 74(6):1016–1019, 1995.
- [91] H. v. Löhneysen, A. Schröder, and O. Stockert. Magnetic fluctuations in $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ at the nonmagnetic-magnetic quantum phase transition. *J. Alloys Compd.*, 303-304:480–488, May 2000.
- [92] R. A. Robinson, D. J. Goossens, M. S. Torikachvili, K. Kakurai, and H. Okumura. A quantum multi-critical point in $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$. *Physica B*, 385-386:38–40, 2006.
- [93] K. Grube, W. H. Fietz, U. Tutsch, O. Stockert, and H. v. Löhneysen. Suppression of the structural phase transition in CeCu_6 by pressure and Au doping. *Phys. Rev. B*, 60(17):11947–11953, 1999.
- [94] A. Rosch, A. Schröder, O. Stockert, and H. v. Löhneysen. Mechanism for the non-fermi-liquid behavior in $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$. *Phys. Rev. Lett.*, 79(1):159–162, Feb. 1997.
- [95] O. Stockert, H. v. Löhneysen, A. Rosch, N. Pyka, and M. Loewenhaupt. Two-dimensional fluctuations at the quantum-critical point of $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$. *Phys. Rev. Lett.*, 80(25):5627–5630, 1998.
- [96] A. Schröder, G. Aeppli, E. Bucher, R. Ramazashvili, and P. Coleman. Scaling of magnetic fluctuations near a quantum phase transition. *Phys. Rev. Lett.*, 80(25):5623–5626, 1998.
- [97] H. v. Löhneysen, M. Sieck, O. Stockert, and M. Waffenschmidt. Investigation of non-fermi-liquid behavior in $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$. *Physica B*, 223-224:471–474, 1996.
- [98] C. Paschke, C. Speck, G. Portisch, and H. v. Löhneysen. Magnetic ordering and Kondo compensation in the ternary heavy-fermion compound CeCu_5Au . *J. Low Temp. Phys.*, 97:229–249, 1994.

- [99] H. v. Löhneysen, H. Bartolf, S. Drotziger, C. Pfleiderer, O. Stockert, D. Souptel, W. Löser, and G. Behr. Rare-earth intermetallic compounds at a magnetic instability. *J. Alloys Compd.*, 408-412:9–15, 2006.
- [100] B. Stroka, A. Schröder, T. Trappmann, H. v. Löhneysen, M. Loewenhaupt, and A. Severing. Crystal-field excitations in the heavy-fermion alloys $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ studied by specific heat and inelastic neutron scattering. *Z. Phys. B - Condens. Matter*, 90:155–160, 1993.
- [101] M. Garnier, K. Breuer, D. Purdie, M. Hengsberger, Y. Baer, and B. Delley. Applicability of the single impurity model to photoemission spectroscopy of heavy fermion Ce compounds. *Phys. Rev. Lett.*, 78(21):4127–4130, 1997.
- [102] F. Reinert, R. Claessen, G. Nicolay, D. Ehm, S. Hüfner, W. P. Ellis, G.-H. Gweon, J. W. Allen, B. Kindler, and W. Assmus. Photoemission experiments on YbInCu_4 : Surface effects and temperature dependence. *Phys. Rev. B*, 58(19):12808–12816, 1998.
- [103] M. Matsumoto, K. Soda, K. Ichikawa, S. Tanaka, Y. Taguchi, K. Jouoda, O. Aita, Y. Tezuka, and S. Shin. Resonant photoemission study of CeO_2 . *Phys. Rev. B*, 50(16):11340–11346, 1994.
- [104] M. Kuhn, Z. H. Lu, and T. K. Sham. Two-dimensional alloying of Au and Cu overlayers on $\text{Ru}(001)$. *Phys. Rev. B*, 45(7):3703–3707, 1992.
- [105] A. Sekiyama, T. Iwasaki, K. Matsuda, Y. Saitoh, Y. Ônuki, and S. Suga. Probing bulk states of correlated electron systems by high-resolution resonance photoemission. *nature*, 403(4):396–398, 2000.
- [106] Shigemasa Suga and Akira Sekiyama. Bulk sensitive high energy high resolution photoemission spectroscopy of correlated materials. *J. El. Spectr. Rel. Phen.*, 124:81–97, 2002.
- [107] O. Gunnarsson and K. Schönhammer. Double occupancy of the f orbital in the Anderson model for Ce compounds. *Phys. Rev. B*, 31(8):4815–4834, 1985.
- [108] Kroha J. personal communication, 2008.

- [109] A. J. Arko. *Photoelectron spectroscopy in heavy fermion systems*, volume 26 of *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, chapter 172. Elsevier Science B. V., Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Singapore, Tokyo, 1999.
- [110] J. D. Denlinger, G. H. Gweon, J. W. Allen, C. G. Olson, M. B. Maple, J. L. Sarrao, P. E. Armstrong, Z. Fisk, and H. Yamagami. Comparative study of the electronic structure of XRu_2Si_2 : probing the Anderson lattice. *J. El. Spectr. Rel. Phen.*, 117-118:347–369, 2001.
- [111] A. B. Andrews, J. J. Joyce, A. J. Arko, J. D. Thompson, J. Tang, J. M. Lawrence, and J. C. Hemminger. Evidence for possible $4f$ bands at $T \gg T_K$ in the heavy-fermion single crystal CePt_{2+x} . *Phys. Rev. B*, 51(5):3277–3280, Feb 1995.
- [112] S. Danzenbächer, Yu. Kucherenko, C. Laubschat, D. V. Vyalikh, Z. Hossain, C. Geibel, X. J. Zhou, W. L. Yang, N. Mannella, Z. Hussain, Z.-X. Shen, and S. L. Molodtsov. Energy dispersion of $4f$ -derived emissions in photoelectron spectra of the heavy-fermion compound YbIr_2Si_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 96(10):106402, 2006.
- [113] S. Danzenbächer, Yu. Kucherenko, D. V. Vyalikh, M. Holder, C. Laubschat, A. N. Yaresko, C. Krellner, Z. Hossain, C. Geibel, X. J. Zhou, W. L. Yang, N. Mannella, Z. Hussain, Z.-X. Shen, M. Shi, L. Patthey, and S. L. Molodtsov. Momentum dependence of $4f$ hybridization in heavy-fermion compounds: Angle-resolved photoemission study of YbIr_2Si_2 and YbRh_2Si_2 . *Phys. Rev. B*, 75(4):045109, 2007.
- [114] 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. Photoemission insight into heavy-fermion behavior in YbRh_2Si_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 100(5):056402, 2008.
- [115] G. A. Wigger, F. Baumberger, Z.-X. Shen, Z. P. Yin, W. E. Pickett, S. Maquilon, and Z. Fisk. Electronic band structure and Kondo coupling in YbRh_2Si_2 . *Phys. Rev. B*, 76(3):035106, 2007.
- [116] Shin-Ichi Fujimori, Atsushi Fujimori, Kenya Shimada, Takamasa Narimura, Kenichi Kobayashi, Hirofumi Namatame, Masaki Taniguchi, Hisatomo Harima, Hiroaki Shishido, Shugo Ikeda, Dai Aoki, Yoshifumi Tokiwa, Yoshinori Haga, and Yoshichika Ōnuki. Direct observation of a quasiparticle band in CeIrIn_5 : An angle-resolved photoemission spectroscopy study. *Phys. Rev. B*, 73(22):224517, 2006.

- [117] A. Koitzsch, S. V. Borisenko, D. Inosov, J. Geck, V. B. Zabolotnyy, H. Shiozawa, M. Knupfer, J. Fink, B. Büchner, E. D. Bauer, J. L. Sarrao, and R. Follath. Hybridization effects in CeCoIn₅ observed by angle-resolved photoemission. *Phys. Rev. B*, 77(15):155128, 2008.
- [118] A. B. Andrews, J. J. Joyce, A. J. Arko, Z. Fisk, and P. S. Riseborough. Momentum-dependent effects in 4*f* photoemission spectra from strongly correlated CeBe₁₃. *Phys. Rev. B*, 53(6):3317–3326, Feb 1996.
- [119] M. Yano, A. Sekiyama, H. Fujiwara, Y. Amano, S. Imada, T. Muro, M. Yabashi, K. Tamasaku, A. Higashiya, T. Ishikawa, Y. Ōnuki, and S. Suga. Electronic structure of CeRu₂X₂ (X = Si, Ge) in the paramagnetic phase studied by soft x-ray ARPES and hard x-ray photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 77(3):035118, 2008.
- [120] 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. Hybridization phenomena in nearly-half-filled f-shell electron systems: Photoemission study of EuNi₂P₂. *Phys. Rev. Lett.*, 102(2):026403, 2009.
- [121] J. D. Denlinger. personal communication.
- [122] F. Schiller, M. Heber, V. D. P. Servedio, and C. Laubschat. Surface states and Fermi surface of ordered γ -like Ce films on W(110). *Phys. Rev. B*, 68(23):233103, Dec 2003.
- [123] E. Weschke, A. Höhr, G. Kaindl, S. L. Molodtsov, S. Danzenbächer, M. Richter, and C. Laubschat. Surface electronic structure of epitaxial Ce and La films. *Phys. Rev. B*, 58(7):3682–3689, Aug 1998.
- [124] Eugen Weschke. Structural, electronic and magnetic properties of monocrystalline Lanthanide-metal films. Habilitationsschrift, FU Berlin, 2000.
- [125] N. Witkowski, F. Bertran, T. Gourieux, B. Kierren, D. Malterre, and G. Panaccione. Resonant photoemission study of the 4*f* spectral function of cerium in Ce/Fe(100) interfaces. *Phys. Rev. B*, 56(19):12054–12057, 1997.
- [126] D. V. Vyalikh, Yu. Kucherenko, S. Danzenbächer, Yu. S. Dedkov, C. Laubschat, and S. L. Molodtsov. Wave-vector conservation upon

- hybridization of $4f$ and valence-band states observed in photoemission spectra of a Ce monolayer on W(110). *Phys. Rev. Lett.*, 96(2):026404, 2006.
- [127] M. Garnier, D. Purdie, K. Breuer, M. Hengsberger, and Y. Baer. Momentum-resolved photoemission of the Kondo peak in an ordered Ce-containing alloy. *Phys. Rev. B*, 56(18):R11399–R11402, Nov 1997.
- [128] S. Danzenbächer, Yu. Kucherenko, M. Heber, D. V. Vyalikh, S. L. Molodtsov, V. D. P. Servedio, and C. Laubschat. Wave-vector dependent intensity variations of the Kondo peak in photoemission from CePd₃. *Phys. Rev. B*, 72(3):033104, 2005.
- [129] M. Garnier, D. Purdie, K. Breuer, M. Hengsberger, and Y. Baer. Comparative photoemission study of Pt(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°Ce and Pt(111)(2×2)La. *Phys. Rev. B*, 58(15):9697–9699, Oct 1998.
- [130] Th. Pillo, J. Hayoz, P. Aebi, and L. Schlapbach. Ce-Pt(111) surface alloys: Electronic structure by photoemission. *Physica B*, 259-261:1118 – 1119, 1999.
- [131] D. Groten, G. J. C. van Baarle, R. W. A. Hendrikx, J. Aarts, G. J. Nieuwenhuys, and J. A. Mydosh. Preparation and transport properties of high-quality thin films of the heavy-fermion system CeCu₆. *Physica B*, 259-261:30 – 31, 1999.
- [132] J. Tang, J. M. Lawrence, and J. C. Hemminger. Structure and valence of the Ce/Pt(111) system. *Phys. Rev. B*, 48(20):15342–15352, 1993.
- [133] Christopher J. Baddeley, Andrew W. Stephenson, Christopher Hardacre, Mintcho Tikhov, and Richard M. Lambert. Structural and electronic properties of Ce overlayers and low-dimensional Pt-Ce alloys on Pt111. *Phys. Rev. B*, 56(19):12589–12598, 1997.
- [134] Ulrich Berner and Klaus-Dieter Schierbaum. Cerium oxides and cerium-platinum surface alloys on Pt(111) single-crystal surfaces studied by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 65(23):235404, 2002.
- [135] B. Vermang, M. Juel, and S. Raaen. Co adsorption on Ce-Pt(111) studied with LEED, XPS, and temperature programmed desorption. *Phys. Rev. B*, 73(3):033407, 2006.

- [136] Tetsuo Okane, Mitsuki Yamada, Shoji Suzuki, Shigeru Sato, Aki-to Kakizaki, Takane Kobayashi, Susumu Shimoda, Masaya Iwaki, and Masakazu Aono. Atomic diffusion and electronic structures of Ce/Ni(110) and Ce/Cu(110) systems. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 67(1):264–271, 1998.
- [137] A. Ramstad and S. Raaen. Formation of and CO adsorption on an inert La-Pt(111) surface alloy. *Phys. Rev. B*, 59(24):15935–15941, Feb. 1999.
- [138] A. Ramstad, S. Raaen, and N. Barrett. Electronic structure of the La-Pt(111) surface alloy. *Solid State Comm.*, 448:179 – 186, 2000.
- [139] J. L. F. Da Silva. personal communication, 2008.
- [140] Klaus Capelle. A bird’s-eye view of density-functional theory. *Braz. J. of Phys.*, 36(4):1318, 2006.
- [141] F. F. Assaad. personal communication, 2008.
- [142] Andreas Nuber, Mitsuharu Higashiguchi, Frank Forster, Peter Blaha, Kenya Shimada, and Friedrich Reinert. Influence of reconstruction on the surface state of Au(110). *Phys. Rev. B*, 78(19):195412, 2008.
- [143] M. P. Seah and W. A. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surf. and Interf. Analysis*, 1(1):2–11, 1979.
- [144] J. W. Allen, J. S. Kang, Y. Lassailly, M. B. Maple, M. S. Torikachvili, W. Ellis, B. Pate, and I. Lindau. Electron spectroscopy study of the heavy fermion compound URu₂Si₂. *Solid State Commun.*, 61(3):183–186, 1987.
- [145] J. D. Denlinger, G. H. Gweon, J. W. Allen, C. G. Olson, Y. Dalichaouch, B. W. Lee, M. B. Maple, Z. Fisk, P. C. Canfield, and P. E. Armstrong. Advances in photoemission spectroscopy of f-electron materials. *Physica B*, 281-282:716–722, 2000.
- [146] J. D. Denlinger, G. H. Gweon, J. W. Allen, and J. L. Sarrao. Temperature dependent 5f-states in URu₂Si₂. *Physica B*, 312-313:655–657, 2002.
- [147] A. J. Arko, J. J. Joyce, A. B. Andrews, J. D. Thompson, J. L. Smith, D. Mandrus, M. F. Hundley, A. L. Cornelius, E. Moshopoulou, Z. Fisk,

- P. C. Canfield, and Alois Menovsky. Strongly correlated electron systems: Photoemission and the single-impurity model. *Phys. Rev. B*, 56(12):R7041–R7044, 1997.
- [148] T. T. M. Palstra, A. A. Menovsky, J. van den Berg, A. J. Dirkmaat, P. H. Kes, G. J. Nieuwenhuys, and J. A. Mydosh. Superconducting and magnetic transitions in the Heavy-Fermion system URu₂Si₂. *Phys. Rev. Lett.*, 55(24):2727–2730, 1985.
- [149] V. Tripathi, P. Chandra, and P. Coleman. Heavy electrons: Sleuthing hidden order. *nature physics*, 3(2):78–80, 2007.
- [150] C. Broholm, H. Lin, P. T. Matthews, T. E. Mason, W. J. L. Buyers, M. F. Collins, A. A. Menovsky, J. A. Mydosh, and J. K. Kjems. Magnetic excitations in the heavy-fermion superconductor URu₂Si₂. *Phys. Rev. B*, 43(16):12809–12822, 1991.
- [151] C. R. Wiebe, J. A. Janik, G. J. MacDougall, G. M. Luke, J. D. Garrett, H. D. Zhou, Y. J. Jo, L. Balicas, Y. Qiu, J. R. D. Copley, Z. Yamani, and W. J. L. Buyers. Gapped itinerant spin excitations account for missing entropy in the hidden-order state of URu₂Si₂. *nature physics*, 3(2):96–99, 2007.
- [152] A. Villaume, F. Bourdarot, E. Hassinger, S. Raymond, V. Taufour, D. Aoki, and J. Flouquet. A signature of hidden order in URu₂Si₂: the excitation at the wavevector $q_0 = (100)$. *arXiv.org*, 0805.0672v1, 2008.
- [153] Frank Steglich. Twenty-five years of heavy-fermion superconductivity. *Physica B*, 359-361:326–332, 2005.
- [154] H. Amitsuka, K. Tenya, M. Yokoyama, A. Schenck, D. Andreica, F. N. Gygax, A. Amato, Y. Miyako, Ying Kai Huang, and J. A. Mydosh. Inhomogeneous magnetism in URu₂Si₂ studied by muon spin relaxation under high pressure. *Physica B*, 326:418–421, 2003.
- [155] K. Matsuda, Y. Kohori, T. Kohara, K. Kuwahara, and H. Amitsuka. Spatially inhomogeneous development of antiferromagnetism in URu₂Si₂: Evidence from S^{29i} NMR under pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 87(8):087203, 2001.
- [156] J. Levallois, K. Behnia, J. Flouquet, P. Lejay, and C. Proust. On the destruction of the hidden order in URu₂Si₂ by a strong magnetic field. *arXiv.org*, 0809.4715, 2008.

- [157] C. M. Varma and Lijun Zhu. Helicity order: Hidden order parameter in URu₂Si₂. *Phys. Rev. Lett.*, 96(3):036405, 2006.
- [158] V Tripathi, P Chandra, and P Coleman. Itinerancy and hidden order in URu₂Si₂. *J. Phys.: Condens. Matter*, 17(34):5285–5311, 2005.
- [159] M. B. Maple, J. W. Chen, Y. Dalichaouch, T. Kohara, C. Rossel, M. S. Torikachvili, M. W. McElfresh, and J. D. Thompson. Partially gapped Fermi surface in the heavy-electron superconductor URu₂Si₂. *Phys. Rev. Lett.*, 56(2):185–188, 1986.
- [160] J. Schoenes, C. Schönenberger, J. J. M. Franse, and A. A. Menovsky. Hall-effect and resistivity study of the heavy-fermion system URu₂Si₂. *Phys. Rev. B*, 35(10):5375–5378, 1987.
- [161] K. Hasselbach, J. R. Kirtley, and P. Lejay. Point-contact spectroscopy of superconducting URu₂Si₂. *Phys. Rev. B*, 46(9):5826–5829, 1992.
- [162] R. Escudero, F. Morales, and P. Lejay. Temperature dependence of the antiferromagnetic state in URu₂Si₂ by point-contact spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 49(21):15271–15275, 1994.
- [163] D. A. Bonn, J. D. Garrett, and T. Timusk. Far-infrared properties of URu₂Si₂. *Phys. Rev. Lett.*, 61(11):1305–1308, 1988.
- [164] H. Ohkuni, Y. Inada, Y. Tokiwa, K. Sakurai, R. Settai, T. Honma, Y. Haga, E. Yamamoto, H. Yamagami, S. Takahashi, and T. Yanagisawa. Fermi surface properties and de Haas-van Alphen oscillation in both the normal and superconducting mixed states of URu₂Si₂. *Philosophical Magazine Part B*, 79(7):1045–1077, 1999.
- [165] O. Gunnarsson, D. D. Sarma, F. U. Hillebrecht, and K. Schönhammer. Electronic structure of the light actinide oxides from electron spectroscopy (invited). *J. of Appl. Phys.*, 63(8):3676–3679, 1988.
- [166] J. M. Imer, D. Malterre, M. Grioni, P. Weibel, B. Dardel, and Y. Baer. High-energy spectroscopy in uranium-based systems. *Phys. Rev. B*, 44(19):10455–10460, 1991.
- [167] Andreas Grassmann. Localization of 5f electrons and correlation effects in the photoemission spectra of UT₂Si₂. *Physica B*, 163:547–549, 1990.

- [168] D. D. Sarma, F. U. Hillebrecht, O. Gunnarsson, and K. Schönhammer. Systematics in the core level spectra of Th-intermetallics. *Z. Phys. B - Condens. Matter*, 63(3):305–311, 1986.
- [169] Akio Kotani and Haruhiko Ogasawara. Theory of core-level spectroscopy in actinide systems. *Physica B*, 186-188:16–20, 1993.
- [170] L. C. Martin and F. F. Assaad. Evolution of the Fermi surface across a magnetic order-disorder transition in the two-dimensional Kondo lattice model: A dynamical cluster approach. *Phys. Rev. Lett.*, 101(6):066404, 2008.
- [171] R. Claessen, M. Sing, U. Schwingenschlögl, P. Blaha, M. Dressel, and C. S. Jacobsen. Spectroscopic signatures of spin-charge separation in the quasi-one-dimensional organic conductor TTF-TCNQ. *Phys. Rev. Lett.*, 88(9):096402, 2002.
- [172] H. Benthien, F. Gebhard, and E. Jeckelmann. Spectral function of the one-dimensional Hubbard model away from half filling. *Phys. Rev. Lett.*, 92(25):256401, 2004.
- [173] B. J. Kim, H. Koh, E. Rotenberg, S. J. Oh, H. Eisaki, N. Motoyama, S. Uchida, T. Tohyama, S. Maekawa, Z. X. Shen, and C. Kim. Distinct spinon and holon dispersions in photoemission spectral functions from one-dimensional SrCuO₂. *nature physics*, 2(6):397–401, 2006.
- [174] M. B. Hunt, M. A. Chernikov, E. Felder, H. R. Ott, Z. Fisk, and P. Canfield. Low-temperature magnetic, thermal, and transport properties of FeSi. *Phys. Rev. B*, 50(20):14933–14941, 1994.
- [175] V. Jaccarino, G. K. Wertheim, J. H. Wernick, L. R. Walker, and Sigurds Aarj. Paramagnetic excited state of FeSi. *Phys. Rev.*, 160(3):476–482, 1967.
- [176] G. K. Wertheim, V. Jaccarino, J. H. Wernick, J. A. Seitchik, H. J. Williams, and R. C. Sherwood. Unusual electronic properties of FeSi. *Phys. Lett.*, 18(2):89–90, 1965.
- [177] H. Watanabe, H. Yamamoto, and K. Ito. Neutron diffraction study of the intermetallic compound FeSi. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 18:995, 1963.
- [178] Shigeru Takag, Hiroshi Yasuoka, Shinji Ogawa, and J. H. Wernick. ²⁹Si NMR studies of an unusual paramagnet FeSi - Anderson localized state mode. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 50:2539, 1981.

- [179] Z. Schlesinger, Z. Fisk, Hai-Tao Zhang, M. B. Maple, J. DiTusa, and G. Aeppli. Unconventional charge gap formation in FeSi. *Phys. Rev. Lett.*, 71(11):1748–1751, 1993.
- [180] L. Degiorgi, M. B. Hunt, H. R. Ott, M. Dressel, B. J. Feenstra, G. Gr \ddot{A} ner, Z. Fisk, and P. Canfield. Optical evidence of Anderson-Mott localization in FeSi. *Europhys. Lett.*, 28:341–346, 1994.
- [181] L. F. Mattheiss and D. R. Hamann. Band structure and semiconducting properties of FeSi. *Phys. Rev. B*, 47(20):13114–13119, 1993.
- [182] D. Mandrus, J. L. Sarrao, A. Migliori, J. D. Thompson, and Z. Fisk. Thermodynamics of fesi. *Phys. Rev. B*, 51(8):4763–4767, 1995.
- [183] M. F \ddot{a} th, J. Aarts, A. A. Menovsky, G. J. Nieuwenhuys, and J. A. Mydosh. Tunneling spectroscopy on the correlation effects in FeSi. *Phys. Rev. B*, 58(23):15483–15490, 1998.
- [184] Castor Fu, M. P. C. M. Krijn, and S. Doniach. Electronic structure and optical properties of FeSi, a strongly correlated insulator. *Phys. Rev. B*, 49(3):2219–2222, 1994.
- [185] G. Shirane, J. E. Fischer, Y. Endoh, and K. Tajima. Temperature-induced magnetism in FeSi. *Phys. Rev. Lett.*, 59(3):351–354, 1987.
- [186] K. Tajima, Y. Endoh, J. E. Fischer, and G. Shirane. Spin fluctuations in the temperature-induced paramagnet FeSi. *Phys. Rev. B*, 38(10):6954–6960, 1988.
- [187] T. Saitoh, A. Sekiyama, T. Mizokawa, and A. Fujimori. Unusual mass renormalization in FeSi studied by high-resolution photoemission. *Solid State Comm.*, 95:307–311, 1995.
- [188] C.-H. Park, Z.-X. Shen, A. G. Loeser, D. S. Dessau, D. G. Mandrus, A. Migliori, J. Sarrao, and Z. Fisk. Direct observation of a narrow band near the gap edge of FeSi. *Phys. Rev. B*, 52(24):R16981–R16984, 1995.
- [189] K. Breuer, S. Messerli, D. Purdie, M. Garnier, M. Hengsberger, and Y. Baer. Observation of a gap opening in FeSi with photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 56:7061, 1997.
- [190] D. Zur, D. Menzel, I. Jursic, J. Schoenes, L. Patthey, M. Neef, K. Doll, and G. Zwicknagl. Absence of Kondo resonance in high-resolution

- photoemission spectra of monocrystalline $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$. *Phys. Rev. B*, 75:165103, 2007.
- [191] S. Paschen, E. Felder, M. A. Chernikov, L. Degiorgi, H. Schwer, H. R. Ott, D. P. Young, J. L. Sarrao, and Z. Fisk. Low-temperature transport, thermodynamic, and optical properties of FeSi. *Phys. Rev. B*, 56(20):12916–12930, Feb. 1997.
- [192] Peter Sigmund. Theory of sputtering: I. sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets. *Phys. Rev.*, 184(2):383–416, Aug 1969.
- [193] H. Oechsner. Sputtering – a review of some recent theoretical and experimental aspects. *Appl. Phys. A*, 8(3):185–198, 1975.
- [194] G. Nicolay, B. Eltner, S. Hübner, F. Reinert, U. Probst, and E. Bucher. Importance of many-body effects to the spectral function of 1T-TiTe₂. *Phys. Rev. B*, 73(4):045116, 2006.
- [195] Klaus Doll. personal communication, 2008.
- [196] V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, N. M. Harrison, K. Doll, B. Civalleri, I. J. Busch, Ph. D’Arco, and M. Llunell. *CRYSTAL 2003 User’s manual*. University of Torino, Torino, 2003.
- [197] G. Tréglia, F. Ducastelle, and D. Spanjaard. Effect of coulomb correlations on energy bands in ferromagnetic transition metals: Ni, Co and Fe. *J. Physique*, 43:341–353, 1982.
- [198] M. A. Chernikov, L. Degiorgi, E. Felder, S. Paschen, A. D. Bianchi, H. R. Ott, J. L. Sarrao, Z. Fisk, and D. Mandrus. Low-temperature transport, optical, magnetic and thermodynamic properties of $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$. *Phys. Rev. B*, 56:1366, 1997.
- [199] H. Ohta, S. Kimura, E. Kulatav, S. V. Halilov, T. Nanba, M. Motokawa, M. Sato, and K. Nagasaka. Optical measurements and band calculations of FeSi. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 63:4206, 1994.
- [200] A. Damascelli, K. Schulte, D. van der Marel, and A. A. Menovsky. Infrared spectroscopic study of phonons coupled to charge excitations in FeSi. *Phys. Rev. B*, 55:R4863, 1997.

-
- [201] A. Kaminski, M. Randeria, J. C. Campuzano, M. R. Norman, H. Fretwell, J. Mesot, T. Sato, T. Takahashi, and K. Kadowaki. Renormalization of spectral line shape and dispersion below T_c in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Phys. Rev. Lett.*, 86(6):1070–1073, 2001.
- [202] K. Krishana, J. M. Harris, and N. P. Ong. Quasiparticle mean free path in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ measured by the thermal Hall conductivity. *Phys. Rev. Lett.*, 75(19):3529–3532, 1995.
- [203] H. Kumigashira, T. Sato, T. Yokoya, T. Takahashi, S. Yoshii, and M. Kasaya. Spectral evidence for pseudogap formation in Kondo insulators CeRhAs and CeRhSb . *Phys. Rev. B*, 82(9):1943–1946, 1999.
- [204] Y. Takeda, M. Arita, M. Higashiguchi, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, F. Iga, and T. Takabatake. High-resolution photoemission study of the temperature-dependent c-f hybridization gap in the Kondo semiconductor YbB_{12} . *Phys. Rev. B*, 73(3):033202, 2006.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Markus Klein
Geburtstag: 11.10.1980
Geburtsort: Limburg a.d. Lahn
Wohnort: Würzburg
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung

07/1987 – 06/1991 Grundschule Meudt
07/1991 – 06/1994 Mons-Tabor-Gymnasium Montabaur
07/1994 – 06/2000 Peter-Altmeier Musikgymnasium Montabaur
Abschluss: Abitur

Wehrdienst

09/2000 – 06/2001 Heeresmusikkorps 300 Koblenz

Hochschulausbildung

10/2001 – 08/2004 Universität Würzburg
Fachrichtung: Physik-Diplom
09/2004 – 06/2005 Umeå Universitet (Schweden)
07.06.2005 Philosophie Magisterexamen med Fysik som Huvudämne
(Master of Science with a Major in Physics)
Thema der Masterarbeit:
“Analysis and Reduction of Noise in an Optical Trap”
07/2005 – 03/2009 Promotionsstudium an der Universität Würzburg

Publikationsliste

- ✍ M. Klein, M. Andersson, O. Axner und E. Fallman: *Dual-trap technique for reduction of low-frequency noise in force measuring optical tweezers*, Applied Optics, 46(3):405-412, 2007
- ✍ M. Klein, D. Zur, D. Menzel, J. Schoenes, K. Doll, J. Röder und F. Reinert: *Evidence for itineracy in the anticipated Kondo insulator FeSi: A quantitative determination of the band renormalization*, Phys. Rev. Lett., 101(4):046406, 2008
- ✍ M. Klein, A. Nuber, F. Reinert, J. Kroha und H. v. Löhneysen: *Signature of quantum criticality in photoemission spectroscopy at elevated temperature*, Phys. Rev. Lett., 101(26):266404, 2008
- ✍ M. Klein, J. Kroha, O. Stockert, H. v. Löhneysen und F. Reinert: *Echo of the quantum phase transition of CeCu_{6-x}Au_x in XPS: Breakdown of Kondo screening*, in Druck bei Phys. Rev. B
- ✍ M. Klein, D. Menzel, K. Doll, M. Neefm D. Zur, I. Jursic, J. Schoenes und F. Reinert: *Photoemission spectroscopy across the semiconductor-to-metal transition in FeSi*, in Druck bei New J. Phys.

Danksagung

Jedem der eine wissenschaftliche Arbeit verfasst hat ist klar, dass diese nie allein und in einer stillen Kammer geschrieben wird. Deshalb möchte ich die Gelegenheit nutzen um den Menschen Danke zu sagen, ohne die diese Arbeit sehr viel schwieriger, wenn nicht sogar unmöglich gewesen wäre:

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Friedrich Reinert bedanken. Er hat mir nach meiner Masterarbeit in Schweden das Vertrauen geschenkt an diesem nicht ganz einfachen aber sehr interessanten Forschungsgebiet zu arbeiten. Insbesondere die vielen wissenschaftlichen Diskussionen und Anregungen, aber auch die Herstellung von Kontakten zu anderen Forschern stellten einen Hauptpunkt meiner Arbeit dar. Auch die Unterstützung für meinen Forschungsaufenthalt in Hiroshima bedeutet mir persönlich sehr viel.

Natürlich sind die gezeigten experimentellen Ergebnisse nicht nur das Werk eines einzelnen. Aber nicht nur die experimentelle Unterstützung sondern auch eine gute Atmosphäre sind für das Gelingen einer Doktorarbeit von großem Belang. Deshalb möchte ich mich bei meinen Kommilitonen im Labor – Andreas Nuber, Dr. Frank Forster, Johannes Zirotz, Hendrik Bentmann, Dr. Azzendine Bendounan, Eugen Gergert, Eike Schwier, Simon Hame, Tim Laugks, Yvonne Käsler, Ulli Winter, Mario Kochler, Holger Schwab – und besonders bei meinen beiden Diplomanden Florin Boariu (URu_2Si_2) und Christina Albers ($\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$) bedanken.

Mein Dank gilt natürlich auch allen anderen Doktoranden und Diplomanden des Lehrstuhls EP II, die in den Laboren und Gängen, bei Konferenzen und Feiern für ein gutes Arbeitsklima gesorgt haben. Besonders Dr. Florian Pollinger, Felix Erfurt, Franziska Niederdränk und Markus Scholz möchte ich für die Zusammenarbeit bei der Computeradministration danken. Außerdem möchte ich natürlich Frau Lucasz für die nervenaufreibenden Kristallpolierversuche sowie Frau Reichelt für organisatorische Dinge meinen Dank aussprechen. Ohne die kompetenten Mitarbeiter aus den wissenschaftlichen Werkstätten, sowie den Computeradministratoren der Fakultät

wären wohl einige Experimente, apparative Verbesserungen und Neukonstruktionen nicht möglich gewesen.

Auch vielen Wissenschaftlern außerhalb der Türen der EP II gilt mein Dank: Prof. Fakher Assaad (TP I), Dr. Andres Santander-Syro (Uni Paris-Est), Prof. Hans Kroha (Uni Bonn), Prof. Hilbert von Löhneysen (Uni Karlsruhe), Dr. Oliver Stockert (MPI Dresden), Dr. Patric Lejay (Institute Néel, Grenoble), Dr. Juarez Da Silva (NREL, Golden, CO), Dr. Andrzej Fleszar (TP I), Dr. Dirk Menzel (Uni Braunschweig), Dr. Klaus Doll (MPI Stuttgart), Damian Zur (Uni Braunschweig), Prof. Joachim Schoenes (Uni Braunschweig) und ganz besonders Prof. Kenya Shimada und seinen Mitarbeitern (HiSOR, Hiroshima). Sie haben durch theoretische Rechnungen, Probenherstellung, Unterstützung bei Messzeiten und in vielen wissenschaftlichen Diskussionen maßgeblich zu dieser Arbeit beigetragen.

Nicht zuletzt gilt mein Dank den Menschen, die mich in den letzten Jahren auf persönlicher Ebene begleitet haben: meinen Freunden und meiner Unterwasserrugbymannschaft, die für die nötigen Ablenkungen gesorgt haben, meiner Familie und der Familie Müller (danke auch für die Kryptonflasche, die ihre Anwendung im Labor gefunden hat) und ganz besonders meiner Freundin Magdalena.