

1. Magnetismus

Es wird im Folgenden ein Überblick über den Magnetismus gegeben.

Dabei geht es um:

- Magnetismus im freien Atom,
- Magnetismus im Festkörper,
- Magnetismus bei reduzierter Dimension – Oberflächenmagnetismus,
- Magnetische Hyperfeinfelder.

1.1 Magnetismus im freien Atom

Ein energetischer Beitrag bei der Wechselwirkung eines Systems mit einem Magnetfeld verlangt die Existenz magnetischer Momente, an denen das Feld angreifen kann. Die Energie, die das System gewinnt, beträgt:

$$\Delta E = \vec{M} \cdot \vec{B} \quad 1-1$$

mit \vec{M} , dem magnetischen Moment des Systems, und \vec{B} , der Induktion des magnetischen Feldes.

Ein Elektron im Atom besitzt ein magnetische Bahnmoment, gekoppelt an die Bewegung auf der Bahn l_i , sowie ein magnetisches Moment vom Spin s_i .

$$l_i \rightarrow \vec{m}_{l_i} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{l}_i \quad 1-2$$

$$s_i \rightarrow \vec{m}_{s_i} = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{s}_i \quad \text{mit } g = 2.0023193147 \sim 2 \quad 1-3$$

Die Größe μ_B ist das Bohrsche Magneton, die Korrektur in Gestalt des g-Faktors rührt daher, daß das magnetische Moment des Elektronenspins relativistisch beeinflusst ist. Der g-Faktor wird im Folgenden $g = 2$ gesetzt. Die Bahndrehimpulse \vec{l} sowie die Spins \vec{s} lassen sich im Atom mit p Elektronen zu den entsprechenden Gesamtimpulsen und magnetischen Momenten addieren:

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^p \vec{l}_i \rightarrow \vec{m}_L = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \quad 1-4$$

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^p \vec{s}_i \rightarrow \vec{m}_S = -2 \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad 1-5$$

Das Atom sowie der kristalline Festkörper sind quantenmechanische Vielteilchensysteme. Das Pauliprinzip verlangt, daß die Gesamtwellenfunktion des Systems antisymmetrisch ist. So ist es für solch ein System günstiger, daß zwei miteinander wechselwirkende Elektronen ihre Spins parallel ausrichten. Damit wird garantiert, daß sie sich im Ortsraum nicht beliebig nah kommen können, was die Coulombwechselwirkung zwischen beiden senkt. Das System gewinnt Austauschenergie, die ein rein quantenmechanisches Phänomen ist. Das Verhalten der bevorzugten Parallelstellung von Spins im Atom, ausgedrückt durch die erste Hund'sche Regel, könnte man als eine Art intraatomaren Ferromagnetismus bezeichnen.

Ein weiteres Phänomen ist die Kopplung zwischen den verschiedenen Bahndrehimpulsen und Spins, die zur Feinstruktur im Atom führt. Nimmt man den Bahndrehimpuls und den Spin als gegeben an, kann diese Wechselwirkung klassisch als das Ausrichten des Elektronenspins im Magnetfeld des sich relativ bewegenden Kerns gesehen werden. Der Gesamtbeitrag zur Energie durch Spin-Bahn-Kopplung im Atom

$$\Delta E_{sl} = \sum_{i=1}^p \alpha_i \cdot \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad 1-6$$

richtet sich nach der Kopplung der einzelnen Momente der Elektronen im Atom. Der Faktor α_i ist eine Funktion der Koordinaten des Elektrons. Für leichte Atome kann die Feinstruktur im Atom durch die Russell-Saunders-Kopplung wiedergegeben werden. Dabei werden die einzelnen Bahndrehimpulse \vec{l} und Spins \vec{s} zu den Gesamtpulsen nach Gl. 1-4, 1-5 zusammengefaßt und 1-6 wird durch

$$\Delta E_{LS} = A \cdot \vec{L} \cdot \vec{S} = A \cdot \frac{1}{2} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) \quad 1-7$$

beschrieben. A ist eine Größe, die von S und L abhängt. Die Wellenfunktion $|JLSm_J\rangle$ mit dem Gesamtdrehimpuls \vec{J} und seinem magnetischen Moment \vec{m}_J

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \rightarrow \vec{m}_J = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad 1-8$$

stellen Eigenfunktionen dieses Energiebeitrages dar. Diese in 1-7 beschriebene Kopplung der Gesamtmomente, erklärt die Feinstruktur nur dann, wenn die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Bahndrehimpulsen \vec{l}_i und \vec{l}_h und den Spins \vec{s}_i und \vec{s}_h verschiedener Elektronen größer ist als die Wechselwirkung zwischen \vec{l}_i und \vec{s}_i eines Elektrons. Bei schweren Atomen, wo relativistische Effekte bei der Elektronenbewegung stärker berücksichtigt werden müssen, kann man nicht mehr getrennt von einem Bahn- und einem Spinmoment sprechen. Jedes

Elektron hat ein Gesamtmoment $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$, die in der $\vec{j} - \vec{j}$ -Kopplung die Feinstruktur der Elektronenzustände beschreiben.

Bisher wurde das Atom ohne äußere Störung betrachtet. In einem äußeren Magnetfeld der Induktion B lautet der Hamiltonian des Systems:

$$H = H_0 + \frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} + \frac{e^2}{8mc^2\hbar^2} \sum_i (\vec{B} \times \vec{r}_i)^2 = H_0 + H' \quad 1-9$$

\hat{H}_0 ist der Hamiltonoperator für das Atom ohne äußere Störung, r_i ist der Ortsvektor des Elektrons. Der zweite und dritte Energieterm, verursacht durch ein äußeres Magnetfeld, ist im Vergleich zu anderen Anregungsenergien im Atom relativ klein. Der Term linear mit B gibt einen energetischen Beitrag in der Größenordnung von 10^{-4} eV bei ~ 1 T (gleiche Größenordnung wie die Feinstrukturaufspaltung im Wasserstoff), der Term quadratisch mit B gibt einen Beitrag in der Größenordnung von 10^{-9} eV bei einem äußeren Feld von ~ 1 T. Damit kann die Energieverschiebung der ungestörten Niveaus $|n\rangle$ im Atom durch ein Magnetfeld dieser Größenordnung im Rahmen der Störungsrechnung ermittelt werden. In erster Näherung der Störungstheorie ergibt sich die Störung ΔE_n des ungestörten Energieniveaus E_n :

$$E_n \rightarrow E_n + \Delta E_n \quad 1-10$$

$$\Delta E_n = \langle n | H' | n \rangle = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{B} \langle n | (\vec{L} + 2\vec{S}) | n \rangle + \frac{e^2}{8mc^2\hbar^2} \langle n | \sum_{i=1}^p (\vec{B} \times \vec{r}_i)^2 | n \rangle \quad 1-11$$

Aus Gl. 1-8 ergibt sich somit für den ersten Term in Gl. 1-11 im Grundzustand des Atoms:

$$\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{B} \langle 0 | \vec{L} + 2\vec{S} | 0 \rangle = -\vec{m}_J \cdot \vec{B} = g_L \mu_B B m_J \quad \text{mit} \quad m_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J \quad 1-12$$

$$g_L = 1 + \left[\frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right] \quad 1-13$$

g_L bezeichnet den Landé-g-Faktor. Der erste Term in 1-11 beschreibt das paramagnetische Verhalten eines Atoms bzw. Ions, der zur Zeeman-Aufspaltung führt. Der zweite Term beschreibt das diamagnetische Verhalten des Systems. Aus Gl. 1-11, 1-12 und 1-13 wird ersichtlich, daß die meisten Atome bzw. Ionen im Grundzustand paramagnetisch bzw. diamagnetisch sind. Der paramagnetische Term verschwindet, wenn $g_L = 0$ wird, z.B. für Systeme mit abgeschlossenen Schalen, da \vec{S} und \vec{L} gleichzeitig verschwinden.

Da es im weiteren um Hyperfeinfelder geht, soll hier auch auf deren Ursprung eingegangen werden. Mit *hyperfein* bezeichnet man Wechselwirkungen, wenn sie zwischen den Kern- und den Elektronenmomenten des Atoms auftreten. Es gibt im Atom insgesamt vier Hyperfein-terme, die zu berücksichtigen sind:

$$H_{\text{hyper}} = H_Q + H_{\text{Bahn}} + H_{\text{dip}} + H_{\text{kont}} \quad 1-14$$

H_Q beschreibt die Energie der Elektronen bei ihrer Bewegung im Kern-Quadrupolfeld. H_{Bahn} ist die Bahn-Hyperfeinwechselwirkung, bei der der Bahndrehimpuls l_i des Elektrons an ein magnetisches Moment des Kerns m_N , verursacht durch die Nukleonenbewegung, koppelt. Die dipolare Hyperfeinwechselwirkung H_{dip} beschreibt die Wechselwirkung, bei der sich der Elektronenspin s_i im magnetischen Dipolfeld des Kerns ausrichtet. Alle drei Beiträge gelten für Elektronen, die sich nicht im Kernbereich aufhalten. Elektronen, die sich in s-Zuständen befinden, haben eine nicht verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort. Die Wechselwirkung des Spins dieser Elektronen mit dem durch das magnetische Moment des Kerns m_N hervorgerufene Dipolfeld bezeichnet man als den Fermikontaktterm H_{kont} . Explizit ergibt sich für die Elektronenenergie aus der Wechselwirkung mit den Kernmomenten folgender Beitrag:

$$H_{\text{hyper}} = H_Q + \frac{\mu_0 \mu_B}{2\pi \hbar^2} g_N m_N \cdot \left\{ \frac{1}{r^3} (\vec{l} \cdot \vec{l}) + \left(\frac{3(\vec{s} \cdot \vec{r})(\vec{l} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{s} \cdot \vec{l}}{r^3} \right) + \frac{8\pi}{3} (\vec{s} \cdot \vec{l}) \delta(\vec{r}) \right\} \quad 1-15$$

Hierbei sind \vec{l} der Kernspin, g_N der nukleare g-Faktor und \vec{r} der Ortsvektor vom Kern-„Nullpunkt“ zum betrachteten Elektron. Da m_N in der Größenordnung von $\sim 10^3 \mu_B$ liegt, ist H_{hyper} für den statischen Magnetismus relativ unbedeutend, und so gibt die Hyperfeinaufspaltung des Termschemas der Elektronen nur einen sehr geringen Beitrag zur energetischen Lage der Elektronenzustände.

Nicht nur Elektronen im Atom bilden ein quantenmechanisches Vielteilchensystem sondern auch der Kern mit seinen Nukleonen. Nach dem Prinzip „*actio = reactio*“ beeinflusst nicht nur der Kern das Termschema der Elektronen, sondern die Elektronen ebenso die Energiezustände des Kerns. Im Folgenden wird mit Hyperfeinwechselwirkung nur noch die „umgekehrte Richtung“ gemeint sein:

Hyperfeinwechselwirkung

=

Einfluß der Elektronen auf die energetischen Zustände des Kerns.

Sowohl die Existenz magnetischer Momente als auch die im Rahmen der Quantenmechanik beschriebenen Wechselwirkungen eines Vielteilchensystems führen zu einer Reihe von Erscheinungen unter anderem zum Paramagnetismus fast aller Elemente im freien atomaren Zustand. Warum ist dann Magnetismus im Festkörper eher die Ausnahme, und wie läßt er sich anhand des Bandmagnetismus in den 3d-Übergangsmetallen erklären?

1.2 Magnetismus im Festkörper

Wie bereits erwähnt, bedarf es zu einer magnetischen Wechselwirkung magnetischer Momente, die im Atom durch den Spin und die Bahnbewegung hervorgerufen werden. Eine wesentliche Folge des „Aneinanderrückens“ der Atome bei der Bildung des Festkörpers ist der Überlapp von Wellenfunktionen benachbarter Atome, was zu einer mehr oder weniger starken Delokalisierung der Elektronen führt. Dabei werden die Valenzzustände weit stärker überlappen als energetisch tieferliegende Rumpfstände. Zu Erkennen ist das an der Bandstruktur im Festkörper: Während s- und p-Bänder eher stark dispergieren, sind z. B. f-Bänder schmal. Die d-Bänder nehmen eine Zwischenstellung ein.

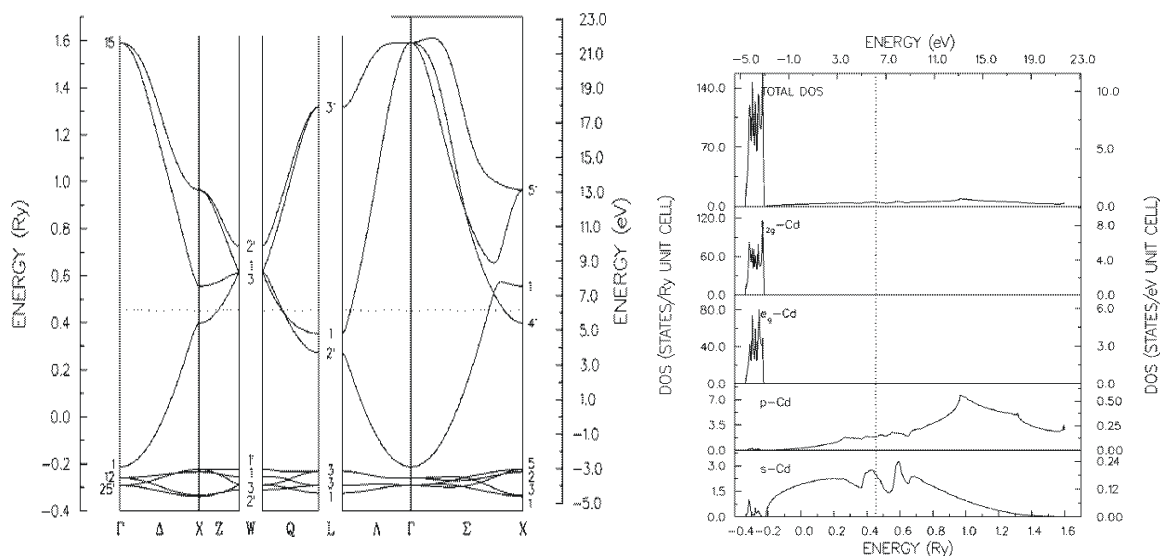


Abb. 1.1: Berechnete Bandstruktur (links) und Zustandsdichten (rechts) für s-, p- und d-Bänder eines Cd-Kristalls in fcc-Struktur [www01]. Die gepunktete Linie markiert die Lage der Fermienergie. In einem Energiebereich von -0.4 Ry bis -0.2 Ry liegen die d-Bänder, darüber die breiten s- und p-Bänder der Leitungselektronen.

In Abb. 1.1 ist zu erkennen, daß sich in Folge des starken Überlapps für s- und p-Zustände (delokalisierte Zustände) breite NFE¹-artige s- und p-Bänder niedriger Zustandsdichten herausbilden, während sich die d-Zustände wegen des wesentlich geringeren Überlapps der Wellenfunktionen und dem hohen Grad der Entartung zu schmalen TB²-artigen Bändern hoher Zustandsdichte konfigurieren. Anders ausgedrückt ist das gitterperiodische Potential für die Bewegung von delokalisierten Leitungselektronen der s- und p-Bänder des kristallinen Festkörpers dominierend, während sich lokalisierte Elektronen in guter Näherung im zentral-symmetrischen Potential des Atoms bewegen, so daß die atomaren Quantenzahlen l_i und s_i den Zustand gut beschreiben. Da man beide Modelle als Grenzfälle betrachten kann, wird

¹ Nearly Free Electrons

² Tight Binding

man für eine bessere Beschreibung der Dispersion immer eine Kombination aus TB- und NFE-Modell anwenden, mit unterschiedlich starker Wichtung. Da das Verhalten der d-Elektronen bestimmend ist für den Magnetismus in Eisen, Kobalt, Nickel, sei hier näher auf die Bandstruktur der d-Bänder eingegangen.

Die d-Bänder der Übergangsmetalle lassen sich gut im TB-Modell erklären. Dazu wird die Gesamtwellenfunktion Ψ als Linearkombination der 5-fach entarteten d-Orbitale $|im\rangle$ (i : Gitterplatz, m : 2, 1, 0, -1, -2) gebildet.

$$|\Psi\rangle = \sum_{i,m} a_{im} |im\rangle \quad (\text{LCAO}^3\text{-Methode}) \quad 1-16$$

Neben der kinetischen und der potentiellen Energie im eigenen Atompotential, die zu den atomaren Niveaus führen, gibt es zwei weitere Energiebeiträge: Der eine beschreibt die Bewegung eines Elektrons am Gitterplatz i in Atompotentialen V_j der Plätze j (Kristallfeld). Er verschiebt lediglich den atomaren Zustand $|im\rangle$ energetisch und hebt die Entartung wegen der Symmetrierniedrigung im Kristallfeld auf. Der zweite (Transfer-) Term mischt die atomaren Zustände in weitausgedehnte Molekülorbitale. Vom atomaren d-Orbital ausgehend hin zum Metall kann die Energieverschiebung wie folgt geschrieben werden:

$$E = \sum_{i,m} |a_{im}|^2 \alpha_{im} + \sum_{\substack{i,m \\ j \neq i, m'}} a_{im}^* a_{jm'} \beta_{im}^{jm'} \quad 1-17$$

mit α und β :

$$\alpha_{im} = \langle im | \sum_{j \neq i} V_j | im \rangle \quad \text{und} \quad \beta_{im}^{jm'} = \langle im | V_j | jm' \rangle \quad 1-18$$

α gibt die Energieverschiebung s von $|im\rangle$ im Vergleich zum d-Orbital sowie die CEF⁴-Aufspaltung an, während β die Bandbreite W in Abhängigkeit vom Abstand der Gitterplätze liefert. Der Beitrag von β variiert mit den Werten der Koeffizienten a_{im} von einem Minimum bei dem fast alle Koeffizienten negativ sind, zu einem Maximum, bei dem die Koeffizienten positiv sind. Dabei gibt das kleinste β den bindenden Zustand E_b und das größte β den antibindenden Zustand E_a an. In den bindenden Zuständen ist die Elektronendichte zwischen den Bindungen erhöht, verglichen mit dem atomaren Fall, im antibindenden Zustand ist sie erniedrigt.

Die 5N atomaren Zustände führen zu einem Band von 5N Niveaus, die quasikontinuierlich zwischen E_b und E_a verteilt sind. Die Form der Zustandsdichten zwischen E_b und E_a hängt von den Integralen α und β ab, die wiederum von V_j abhängen. Einen Einfluß auf die Aufspaltung des d-Bandes hat das Kristallfeld, das in einer kubischen Umgebung wie Eisen und Nickel e_g -Zustände gegenüber t_{2g} -Zuständen verschiebt. Die Korrelationsenergie der Elektro-

³ Linear Combination of Atomic Orbitals

⁴ Crystalline Electric Field - Kristallfeld

nen, die zur Bandbreite W führt, ist jedoch viel größer als die Kristallfeldaufspaltung, so daß es nur an der Ober- und Unterkante des Bandes zu einer Entmischung der Zustände kommt. In Abb. 1.2 ist die Aufspaltung der d -Zustände in kubischer O_h -Symmetrie gezeigt. Sie ist für den Fall d^1 bzw. d^6 (Fe) dargestellt. Für den Fall d^4 bzw. d^9 (Ni) ist die Aufspaltung invers. Der Grundzustand e_g hat kein orbitales Moment. Im Fall von t_{2g} ist es stark reduziert.

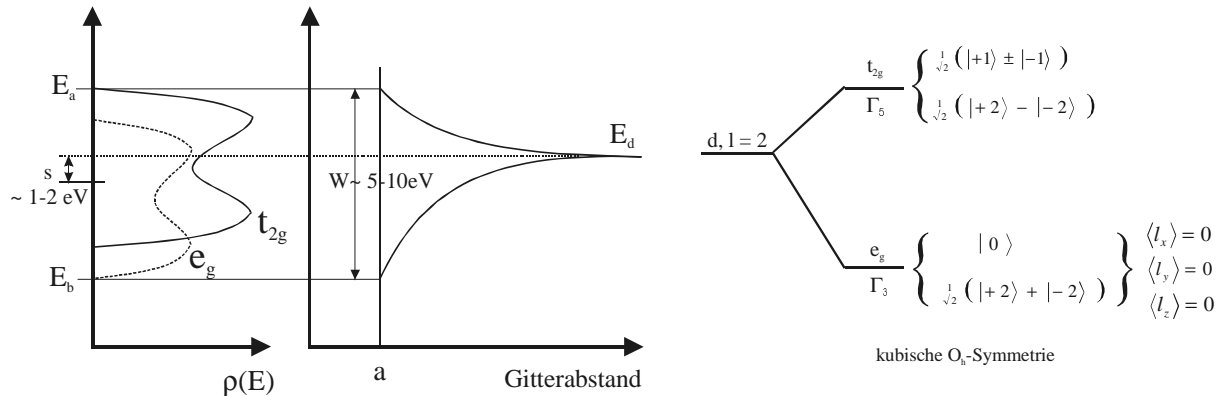


Abb. 1.2: links: Ein d -Zustand weitet im Festkörper zu einem d -Band auf. Die Bandbreite ist in der Größenordnung von $5 - 10 \text{ eV}$. Deutlich zu erkennen: die Maxima für bindende und antibindende Zustände sowie die Kristallfeldaufspaltung. rechts: Teilweise Aufhebung des 5-fach entarteten d -Zustandes im kubischen Kristall.

Ein weiterer Einfluß ist die Spin-Bahn-Kopplung, die in der TB-Betrachtung berücksichtigt wird. Da in einer kubischen Symmetrie gilt:

$$\langle im, \sigma | l_z | im, \sigma \rangle = 0 \quad , \quad 1-19$$

hat die Spin-Bahn-Kopplung keinen Einfluß auf die Energieverschiebung s . Die einzige Größe, die verändert wird, ist die Bandbreite W . Ist die Spin-Bahn-Kopplungskonstante λ größer als W , würde das d -Band in zwei Subbänder von $j = 1 + s = 5/2$ und $j = 1 - s = 3/2$ aufgespalten werden. Ist λ in der Größenordnung von $\sim 10^{-2} \text{ eV}$ und $W \sim 5 \text{ eV}$, ändert die Spin-Bahn-Kopplung das d -Band nicht wesentlich, außer dicht an der Ober- und Unterkante des Bandes. Bei 3d-Metallen ist $\lambda \sim 0.07 \text{ eV}$ während $W \sim 7 \text{ eV}$ beträgt. Daher haben nur Zustände an den Kanten der Bänder orbitalen Charakter.

In den oben angeführten Betrachtungen liegen schon Informationen zum Magnetismus des Festkörpers. Je stärker Elektronen delokalisiert sind und damit breite Bänder bilden, desto stärker bewegen sie sich im Kristallfeld, d.h., die ehemals hohe Symmetrie des zentralsymmetrischen Atompotentials wird durch das Gitterpotential erniedrigt, und l_i stellt keine gute Quantenzahl mehr da. Je stärker ein Elektron delokalisiert ist, desto stärker wird sein atomarer Bahndrehimpuls und damit sein magnetisches Bahnmoment \bar{m}_i unterdrückt. Demzufolge können beispielsweise Atome oder Ionen mit lokalisierten Elektronen auf nicht abgeschlossenen Schalen, wie z.B. Seltene Erden, im Festkörper orbitale Beiträge zum Magnetismus lie-

fern. Dies kann gezeigt werden am Beispiel der 4f-Elemente. Sie haben im Festkörper fast die gleichen magnetischen Momente wie im Atom, und zwar sowohl in ionischen Verbindungen als auch in Metallen [FFF99].

Wie für das Atom bereits besprochen, führt die Parallelstellung der Spins zu einem Gewinn an Austauschenergie und einer Absenkung der Coulombabstoßung dieser Elektronen. Dies ist ein rein quantenmechanisches Phänomen bei der Wechselwirkung in einem Vielelektronensystem. Der Festkörper ist ein wesentlich komplizierteres Vielelektronensystem als das freie Atom, bei dem zusätzlich Elektronen und damit deren Spins benachbarter Atome kommunizieren. Die interatomare Austauschwechselwirkung ist Ursache für die Existenz von *kollektivem Magnetismus* im Festkörper (siehe Abb. 1.3). Austauschwechselwirkung kann direkt, indirekt (Polarisation von Leitungselektronen bei Seltenen-Erd-Metallen), im Superaustausch (über ionische oder kovalente Bindungen, MnO, Fe₂O₃, Gd₂O₃...) oder auch itinerant (delokalisierte Elektronen, Magnetismus der 3d-Übergangsmetalle) erfolgen.

Magnetismus kann man im Festkörper grob wie folgt gliedern (Diamagnetismus wurde hier nicht berücksichtigt):

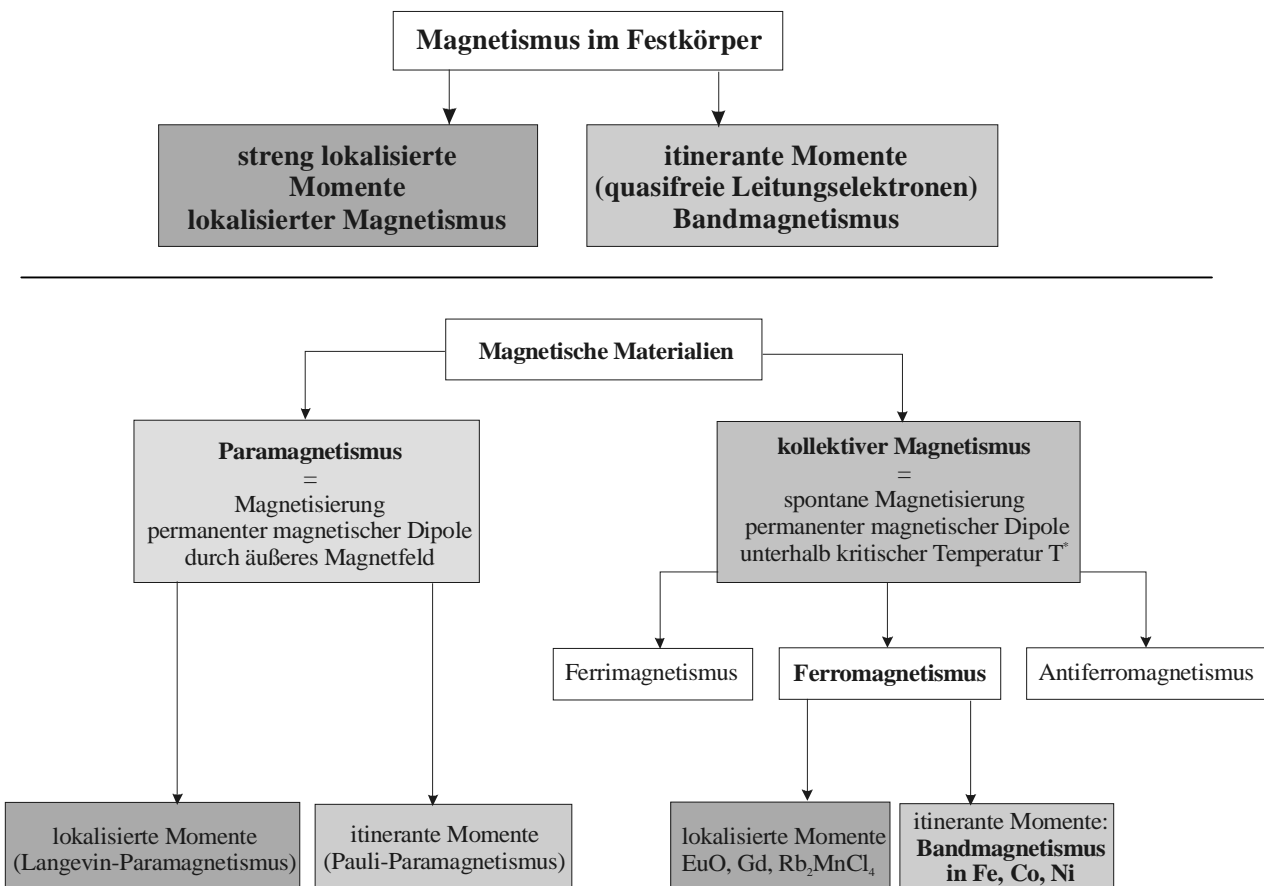
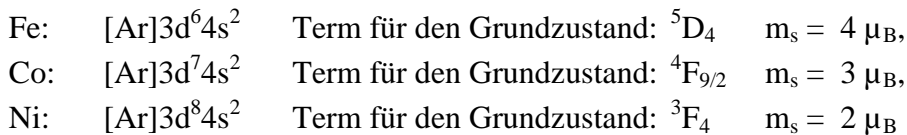


Abb. 1.3: Einteilung des Magnetismus im Festkörper hinsichtlich der Natur der Momente⁵ (oben) und der Art der Magnetisierung (unten, nach [Nol86])

⁵ Sowohl streng lokalisierte als auch reine itinerante Momente stellen Grenzfälle in der Natur dar. Es wird oft eine Mischung beider Arten geben.

Die beiden Erscheinungsformen *lokalisierte Momente* und *itinerante Momente* stellen Grenzfälle dar. Der Bandmagnetismus der 3d-Übergangsmetalle nimmt hierbei eine Zwischenstellung ein. Da die verwendeten Substrate in dieser Arbeit, Eisen, Kobalt, Nickel, alle itineranten Ferromagnetismus (Bandmagnetismus) aufweisen, soll das Kriterium, nach dem er entstehen kann, näher erklärt werden.

Die Elektronenkonfigurationen für atomares Eisen, Kobalt und Nickel sind:



Wie man erkennt, haben alle diese Elemente im atomaren Zustand sowohl orbitale Beiträge als auch Spinbeiträge zum magnetischen Moment. In allen drei Fällen liegt die Zustandsdichte der 3d-Elektronen in der Nähe der Fermikante, somit werden sie im Festkörper zu Leitungselektronen. Der Bahnanteil wird reduziert, es kommt in erster Linie der Spin als Träger des Magnetismus in Frage.

Die intraatomare Austauschwechselwirkung ist in allen drei Fällen verantwortlich für den Ferromagnetismus. Das Pauliprinzip sorgt dafür, daß sich zwei Elektronen ein und desselben Energiebandes bei gleicher Spinstellung räumlich nicht zu nah kommen können, was die Coulombabstoßung verringert und sich günstig auf die potentielle Energie des Systems auswirkt. Gleichzeitig verlangt aber das Pauliprinzip mehr \vec{k} -Zustände zu besetzen, je mehr Spins parallel zueinander stehen (siehe Abb. 1.4). Das führt unweigerlich zur Erhöhung der kinetischen Energie der Bandelektronen, was sich wieder ungünstig für die Gesamtbilanz des System auswirkt und bei quasifreien Elektronen durch den Gewinn an Austauschenergie nicht kompensiert werden könnte.

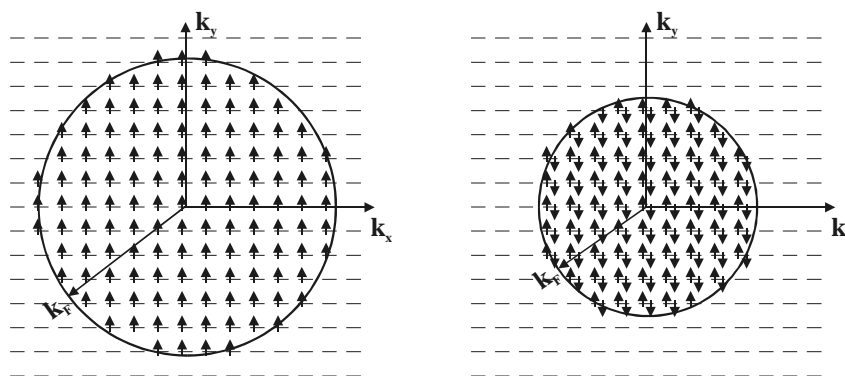


Abb.1.4: 2D-Fermikugeln delocalisierter Elektronen mit Berücksichtigung der Spins. Totale Spinpolarisation (links): günstig für die potentielle ungünstig für die kinetische Energie, totale Kompensation der Spins bei gleicher Zustandsdichte (rechts): ungünstig für potentielle günstig für kinetische Energie. Die kinetische Energie wächst links um den Faktor 1.59 im Vergleich zu rechts, was durch die gewonnene Austauschenergie nicht kompensiert wird.

Für jeden Festkörper muß das konkurrierende Verhalten zwischen Zuwachs kinetischer Energie und Gewinn an Austauschenergie betrachtet werden, um festzustellen, ob der geordnete Spinzustand energetisch günstiger ist als der ungeordnete. Dabei wird der Grad der Lokalisierung eine wesentliche Rolle spielen. Ein einfaches aber sehr gut funktionierendes Modell zur Erklärung von Ferromagnetismus itineranter Systeme bei $T = 0$ K ist das Stoner-Modell [Sto38], das sich aus der Dichtefunktionaltheorie mit Spinpolarisation ableiten läßt. In diesem Modell gibt das Stoner-Kriterium Auskunft, in welchen Systemen die ferromagnetische Ordnung energetisch vorteilhaft ist. In der Dichtefunktionaltheorie mit Spinpolarisation wird die Schrödingergleichung für ein Vielelektronensystem mit Berücksichtigung des Spins gelöst, wobei die Energie ein Funktional der Spindichten ist: $E[n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})]$. Hierbei stellt $n^\uparrow(\vec{r})$ die Spindichte für Majoritätselektronen (spin up) und $n^\downarrow(\vec{r})$ die Spindichte für Minoritätselektronen (spin down) dar. Die Minimierung des Eigenfunktionals bezüglich $n^\uparrow(\vec{r})$ und $n^\downarrow(\vec{r})$ führt zur Kohn-Sham-Gleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta(\vec{r}) + V_{eff}^{\uparrow, \downarrow}(\vec{r}) \right] \phi_i^{\uparrow, \downarrow}(\vec{r}) = E_i^{\uparrow, \downarrow} \phi_i^{\uparrow, \downarrow}(\vec{r}), \quad 1-20$$

wobei $V_{eff}^{\uparrow, \downarrow}(\vec{r})$ ein effektives Potential darstellt, welches sowohl die Coulombwechselwirkungen der Elektronen untereinander, die Bewegung im Kernpotential, in äußeren Feldern und die Austausch-Korrelationsenergie berücksichtigt:

$$V_{eff}^{\uparrow, \downarrow}(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}^{\uparrow, \downarrow}(\vec{r}) + V_{xc}^{\uparrow, \downarrow}(\vec{r}) \quad 1-21$$

In der Spindichtenäherung (SDA) der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist die Magnetisierungsdichte

$$m(\vec{r}) = n^\uparrow(\vec{r}) - n^\downarrow(\vec{r}) \quad 1-22$$

ein kleiner Parameter im Vergleich zur Gesamtdichte:

$$n(\vec{r}) = n^\uparrow(\vec{r}) + n^\downarrow(\vec{r}) \quad 1-23$$

Das Austausch-Korrelationspotential $V_{xc}^{\uparrow, \downarrow}(\vec{r})$ kann dann in lokaler Spindichtenäherung (LSDA) nach $m(\vec{r})$ entwickelt werden, und man erhält:

$$V_{xc}^{\uparrow, \downarrow}(\vec{r}) \cong V_{xc}^0(\vec{r}) \mp m(\vec{r}) \tilde{V}[n(\vec{r})] + O[m^2(\vec{r})] \quad 1-24$$

wobei $V_{xc}^0(\vec{r})$ das Austauschkorrelationspotential im nichtmagnetischen Fall darstellt. $\tilde{V}[n(\vec{r})]$ nimmt im Mittel einen positiven Wert an, so daß Majoritätselektronen ein stärker anziehendes Potential (Minuszeichen in Gl. 1-24) als im nichtmagnetischen Fall erfahren und

die Minoritätselektronen ein stärker abstoßendes Potential (Pluszeichen in Gl. 1-24). Im Stoner-Modell wird die Änderung des Potentials durch eine Konstante ausgedrückt:

$$V_{xc}^{\uparrow,\downarrow}(\vec{r}) = V_{xc}^o(\vec{r}) \mp \frac{1}{2} IM \quad 1-25$$

mit I , dem Austauschintegral, und M :

$$M = \int_{V_{Atom}} m(\vec{r}) d\vec{r} \quad 1-26$$

dem lokalen magnetischen Moment, das man durch Integration der Magnetisierungsdichte über das atomare Volumen erhält. Bildlich dargestellt ist die Austauschaufspaltung in Abb.1.5

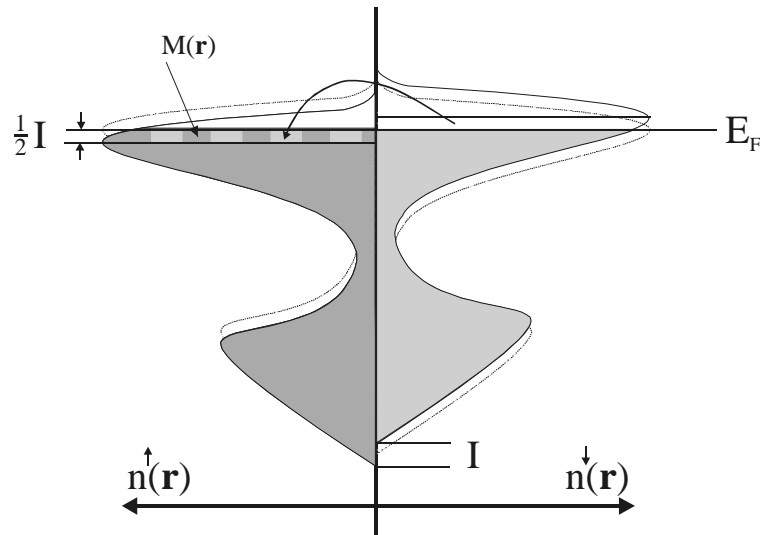


Abb. 1.5: Spinpolarisation durch Austauschaufspaltung eines Bandes um IM

Im Ferromagnetismus hat M für alle Gitteratome eines Festkörpers den gleichen Wert. Da sich das Potential nur um eine Konstante ändert, stellen die Wellenfunktionen $\phi_i^{\uparrow,\downarrow}(\vec{r})$ in Gl. 1-20 sowohl für den nichtmagnetischen als für den magnetischen Fall Lösungen von Gl. 1-20 dar. Lediglich die Energien $E_i^{\uparrow,\downarrow}$ erfahren eine Absenkung (für spin up) bzw. eine Anhebung (für spin down) um $0.5 IM$, man erhält eine spinaufgespaltene Bandstruktur. Es gelten für die Zustände, Energien und Spinkonzentrationen:

$$\phi_{k,i}^{\uparrow,\downarrow}(\vec{r}) = \phi_{k,i}^o(\vec{r}) \quad 1-27$$

$$E_{k,i}^{\uparrow,\downarrow} = E_{k,i}^o \mp \frac{1}{2} IM \quad 1-28$$

$$n^{\uparrow,\downarrow}(E) = n^o(E \pm \frac{1}{2} IM) \quad 1-29$$

Hat man die Bandstruktur und die Zustandsdichte für den nichtmagnetischen Fall (gepunktete Linie in Abb.1.5), kann die Gesamtmagnetisierung aus folgender Beziehung gewonnen werden:

$$M = F(M) = \int_0^{E_F} \left[n^0(E + \frac{1}{2}IM) - n^0(E - \frac{1}{2}IM) \right] dE \quad 1-30$$

Eine hinreichende Bedingung für den ferromagnetischen Fall ist:

$$\left. \frac{\partial F}{\partial M} \right|_{M=0} > 1 \quad 1-31$$

und damit:

$$In^0(E_F) > 1 \quad 1-32$$

Gleichung 1-32 ist das Stoner-Kriterium für Ferromagnetismus.

Demzufolge bedarf es eines hohen Austauschintegrals I und einer hohen Zustandsdichte an der Fermikante für den nichtmagnetischen Fall n^0 , damit der geordnete Spinzustand zum energetisch günstigeren wird. In Tab. 1.1 wird gezeigt, daß Fe, Co, Ni dieses Kriterium erfüllen und Palladium dem Stoner-Kriterium sehr nah kommt.

Metall	$n^0(E_F)[eV^{-1}]$	$I[eV]$	$In^0(E_F)$
Al	0.21	1.22	0.25
Cr	0.35	0.76	0.27
Mn	0.77	0.82	0.63
Fe	1.54	0.93	1.43
Co	1.72	0.99	1.70
Ni	2.02	1.01	2.04
Cu	0.14	0.73	0.11
Pd	1.14	0.68	0.78

Tab.1.1: Zustandsdichten an der Fermikante und Austauschintegrale I aus Dichtefunktionalrechnungen für einige Metalle. Nur Fe, Co, Ni erfüllen das Stoner-Kriterium (aus [FFF99]).

Das Austauschintegral I ist in erster Näherung eine intraatomare (elementspezifische) Größe, d.h., es ist unabhängig von der lokalen Umgebung des betrachteten Atoms (Volumen- oder Oberflächenatom). $n^0(E_F)$ ist in einfachster Näherung invers proportional zur Bandbreite W :

$$n_0(E_F) \propto \frac{1}{W} \quad 1-33$$

Daraus folgt, je stärker Elektronen lokalisiert sind, um so schmaler wird die Bandbreite W und um so größer ist $n^0(E_F)$.

Das Stoner-Kriterium zeigt auf sehr einfache Weise die Grundvoraussetzungen für die Entstehung des Magnetismus im Festkörper. Zur Beschreibung des Bandmagnetismus reicht das Stoner-Modell in den meisten Fällen jedoch nicht aus, gerade weil es von der Annahme $T = 0$ K ausgeht. Bis heute gibt es noch keine geschlossene Theorie des Magnetismus. Häufig wird zur Beschreibung des itineranten Magnetismus auf das Hubbard-Modell [Hub63] zurückgegriffen, aus dem sich in der Molekularfeldnäherung auch das Stoner-Modell ableiten läßt. Ein geeigneterer Ansatz für die 3d-Übergangsmetalle ist das Hubbard-Modell in einer erweiterten Form [NDB93].

In Abb.1.6 sind die berechneten spinaufgelösten Bandstrukturen für Fe und Ni dargestellt.

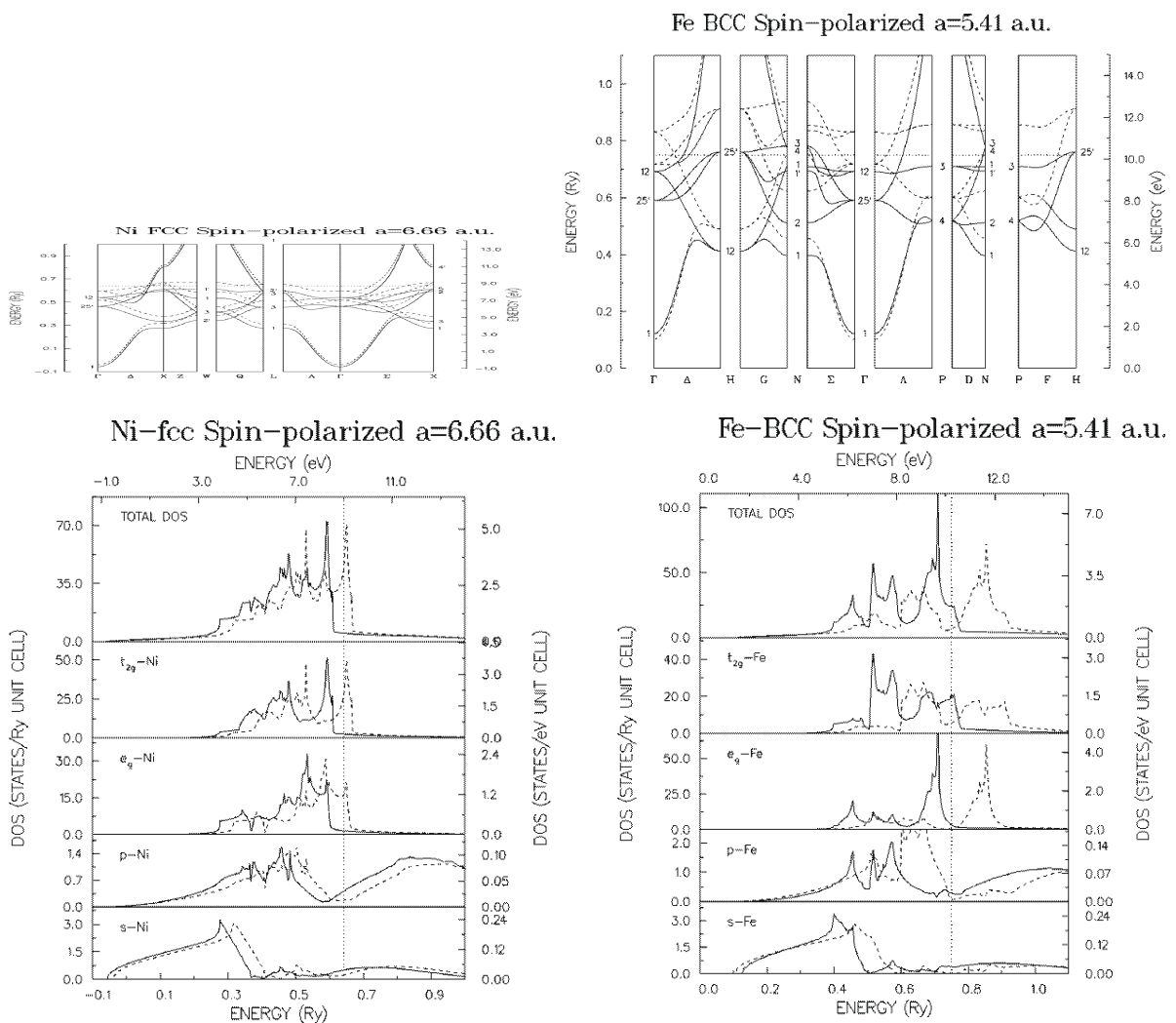


Abb. 1.6: Spinaufgelöste Bandstruktur (oben) und Zustandsdichten (unten) der einzelnen Energiebänder für Eisen (rechts) und Nickel (links). Deutlich zu erkennen sind die hohe Zustandsdichte der d-Bänder in der Nähe der Fermikante sowie deren starke Strukturierung [www01].

Im Fall von Nickel bewirkt die Austauschspaltung eine Elektronendifferenz von 0.62 d-Elektronen pro Atom, was zu einem Sättigungsmoment von $\mu(T=0) = 0.62 \mu_B$ führt. Beim Eisen beträgt das magnetische Moment $\mu(T=0) = 2.22 \mu_B$, und beim Kobalt $\mu(T=0) \sim 1.69 \mu_B$.

Im folgenden Abschnitt soll der Einfluß der Dimensionsreduzierung auf den Magnetismus betrachtet werden. Insbesondere wird der Frage nachgegangen, was passiert, wenn man vom Volumen zur Oberfläche der Ferromagneten geht.

1.3 Oberflächenmagnetismus

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, verlangt die Veränderung der Symmetrie an der Oberfläche des Festkörpers eine andere Beschreibung der elektronischen und magnetischen Struktur, was zwangsläufig zu neuen Phänomenen im Vergleich zum Volumen führt.

Stimuliert wurde die Untersuchung des Magnetismus an Oberflächen bzw. dünnen Schichten im Theoretischen wie Experimentellen im Jahre 1970 durch Arbeiten von Liebermann et al. [LCE70], die magnetisch *totte* Schichten an der Ni-Oberfläche beobachteten. Später erkannte man, daß die Oberfläche durchaus magnetisch ist, der Magnetismus bei Liebermann et al. jedoch durch Wasserstoff-Kontamination unterdrückt war.

Die unmittelbare Verknüpfung zwischen strukturellen, dimensional und magnetischen Parametern kann anhand von Koordinationszahl, Austauschintegral, Elektronenstruktur (Bandbreite, Austauschspaltung, Zustandsdichten), magnetischen Momenten, Magnetovolumen-Effekten und Anisotropien diskutiert werden. Daraus ergeben sich Konsequenzen für den Magnetismus an Oberflächen, und es lassen sich Voraussagen für das magnetische Verhalten an Oberflächen, in Clustern oder dünnen Schichten von nichtmagnetischen Materialien machen (Ru, Rh auf Ag bzw. Au(001) [EAB91], [ZBK91]) sowie die experimentelle Beobachtung von Magnetismus in Rhodium-Clustern [CLB93] erklären.

Im Rahmen des TB-Modells mit Nächster-Nachbar-Wechselwirkung kann die mittlere lokale Bandbreite \overline{W}_d für das Atom i am Ort \vec{r}_i wie folgt ausgedrückt werden:

$$\overline{W}_d = 2\sqrt{N_{nN}(\vec{r}_i)} \cdot t_d(r_{nN}), \quad 1-34$$

mit N_{nN} der Anzahl der nächsten Nachbarn (nN) des Gitterpunktes i (= Koordinationszahl), t_d dem Hüpfmatrixelement der d-Elektronen zwischen i und nN . Man erkennt: Je kleiner die Zahl der nächsten Nachbarn ist, desto geringer ist die d-d Hybridisierung und damit W . Außerdem spaltet das Kristallfeld durch Symmetrierniedrigung von der kubischen O_h -Gruppe zur C_{4v} - bzw. C_{3v} -Gruppe auf der (001)- bzw. (111)-Oberfläche den dreifach entartete t_{2g} -Zustand weiter auf. Es kommt zu drei wesentlichen Änderungen:

1. Die Bandbreite wird geringer, daher
2. nimmt die Zustandsdichte $n(E)$ zu (Gleichung 1-33) und
3. wegen der Symmetrierniedrigung und zusätzlicher Oberflächenzustände ist die Zustandsdichte $n(E)$ noch reicher strukturiert.

Erste Rechnungen zu Fe(001) wurden von Wang und Freeman [WFr81] und Onishi et al. [OFW83] durchgeführt. Sie fanden eine Erhöhung des magnetischen Moments um 30% gegenüber dem Volumen, ähnliche Rechnungen für Ni(001) [WFr 80], [WKM81] aus den achtziger Jahren zeigen eine Erhöhung um 10-20 % gegenüber dem Volumen. Spindichtefunktionalrechnungen [Blü93] zeigen, daß die magnetischen Momente an allen Oberflächen der ferromagnetischen Kristalle im Vergleich zum Volumen erhöht sind (siehe Tab. 1.3).

Metall	M_{Bahn} [μ_{B}] Volumen		M_{spin} [μ_{B}] Volumen		M_{gesamt} [μ_{B}] Volumen		M_{spin} [μ_{B} /Atom] Oberfläche	
							(001)	(110)
Fe (bcc)	0.09 ⁶	0.05 ⁷	2.13	2.18	2.22	2.23	2.88 (4 nN)	2.43 (6 nN)
Co (hcp)	0.15	0.09	1.57	1.58	1.72	1.67	1.85 (6 nN)	-
Ni (fcc)	0.05	0.04	0.57	0.55	0.62	0.59	0.68 (8 nN)	0.74 (7 nN)

Tab. 1.3: Spin- und Bahndrehimpulsbeitrag zum magnetischen Moment in Fe, Co, Ni sowie die Spinnomente auf der (001)- und der (110)-Oberfläche der Ferromagneten (aus [FFF99], [EBA92], [Coe96]).

Rodriguez-Lopez et al. berechneten die Bahndrehimpulsbeiträge zum magnetischen Moment an den Oberflächen von Fe, Co, Ni [RLD98]. Die Ergebnisse sind in Tab. 1.4 aufgelistet. Man erkennt, daß auch sie gegenüber den Volumenwerten erhöht sind.

Metall	M_{Bahn} (001) [μ_{B}]	M_{Bahn} (011) [μ_{B}]	M_{Bahn} (111) [μ_{B}]	M_{Bahn} (0001) [μ_{B}]
Fe (bcc)	0.205	0.115		
Co(hcp)				0.144 - 0.125 ⁸
Ni(fcc)	0.076 ⁹ - 0.08 ¹⁰	0.085 ⁷ - 0.13 ⁸	0.07 ⁷ - 0.087 ⁸	

Tab. 1.4: Orbitale Beiträge zum magnetischen Moment an den Oberflächen von Eisen, Kobalt und Nickel (aus [RLD98]).

Auch in Clustern von Eisen, Kobalt und Nickel wurden höhere Momente als im Volumen gemessen [BCH94], [BDB91], [DCB93], [AED96].

Eisen ist ein schwacher Ferromagnet (Es gibt sowohl für die Majoritäts- als auch für Minoritätselektronen eine erhöhte Zustandsdichte an der Fermikante), und so kann die Erhöhung des

⁶ Die erste Spalte stellt Rechnungen von Coehoorn [Coe96] vor. Dasselbe gilt für M_{spin} und M_{gesamt} .

⁷ Die zweite Spalte stellt Rechnungen von Eriksson et al. [EBA92] vor. Dasselbe gilt für M_{spin} und M_{gesamt} .

⁸ 0.144 μ_{B} bei Magnetisierung in der Oberfläche, 0.125 μ_{B} bei Magnetisierung senkrecht zur Oberfläche

⁹ Magnetisierung in der Oberfläche

¹⁰ Magnetisierung senkrecht zur Oberfläche

magnetischen Moments allein im Bild der Bandverschmälerung verstanden werden. Es kommt lediglich zu einer Umverteilung von spin-up und spin-down Elektronen. Die nach Wang und Freeman [WFr81] berechneten spinaufgelösten Zustandsdichten der d-Elektronen im Volumen und an der (001)-Oberfläche sowie die Spindichtekontour an der (001)-Oberfläche sind in Abb.1.7 dargestellt.

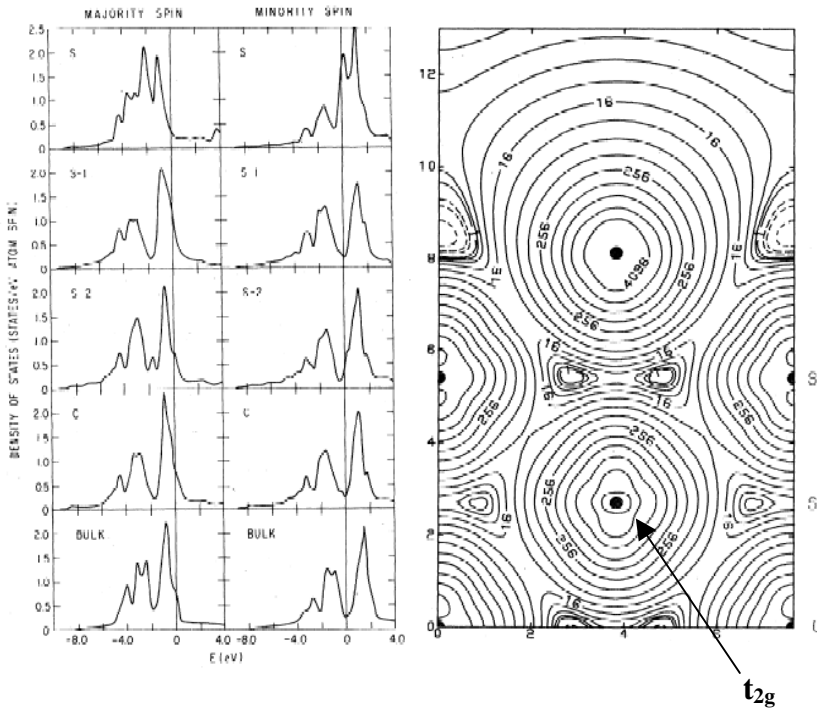


Abb. 1.7: links: Die berechneten spinaufgelösten Zustandsdichten für einen durch 5 Monolagen simulierten dünnen Fe-Film. Durch das Verschmälern der Zustände an der Oberfläche (S) werden spin-up Zustände unterhalb E_F von spin-down Elektronen aus den Volumenzuständen (bulk) gefüllt. rechts: Spinkontour an der Oberfläche von Fe(001), spin-up durchgezogen, spin-down gestrichelt (aus [WFr81]).

Die durchgezogenen Linien in der Spinkontourdarstellung beschreiben die Dichte für spin-up Elektronen, die gestrichelte Linie markiert die Dichte der spin-down Elektronen. Man erkennt, daß bereits in der 2. Atomlage unter der Oberfläche (S-2) fast reine t_{2g} -Volumenzustände vorhanden sind. An der Oberfläche gibt es eine weit ins Vakuum reichende Zustandsdichte. Schaut man sich nur die Oberflächenzustände an, sieht man in der Kontour dieser Zustände den $d_{3z^2-r^2}$ -Charakter atomarer d-Orbitale (siehe Abb. 1.8). Da auch die Oberflächenzustände Austauschspaltung erfahren, tragen auch sie zum Magnetismus an der Oberfläche bei.

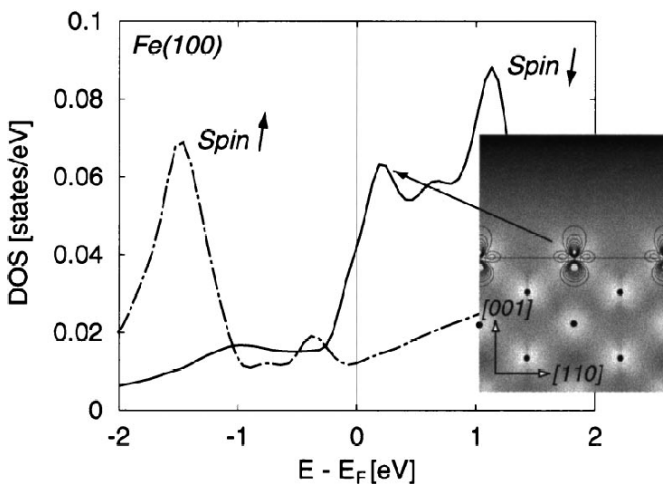


Abb. 1.8: Oberflächenzustände auf Fe(001), sie haben $d_{3z^2-r^2}$ -Charakter (dunkles Bild) und zeigen, wie zur Oberfläche hin, Eigenschaften des Atoms zurückkehren. Die dargestellte Zustandsdichte wurde 200 pm im Vakuum über der Fe(001)-Oberfläche berechnet und zeigt, daß der Minoritätsanteil dieses Zustandes größten Teils unbesetzt ist (Pfeil) (aus [HRB00]).

Im Fall von Nickel ist die Situation komplizierter, weil Nickel ein starker Ferromagnet ist und somit das gesamte Majoritätsband bereits gefüllt ist. Lediglich ein Loch von 0.6 Elektronen verbleibt im Minoritätsband. Um eine Erhöhung des Moments im Fall von Nickel zu erreichen, reicht das einfache Bild wie im Fall für Eisen nicht aus. Man muß zwei Faktoren berücksichtigen: Bandverschmälerung (siehe 1. – 3., S.20) und Dehybridisierung von Zuständen an der Oberfläche. Eine Verschmälerung des d-Bandes führt zu einer Erhöhung der Zustände für d-Elektronen bei E_F , was mehr Elektronen Platz bietet. Da Übergangsmetalle an der Oberfläche die gleiche Anzahl von Elektronen wie im Volumen behalten wollen (Ladungsneutralität), muß ein Ladungstransfer aus den d-Zuständen garantiert werden. So kommt es gleichzeitig zu einer relativen Verschiebung der sp- und d-Bänder, wobei diese Verschiebung einen Ladungsfluß aus den d-Zuständen in die sp-Zustände ermöglicht. Da die Majoritätszustände unter der Fermikante liegen, fließen Elektronen nur aus den Minoritätszuständen ab, womit sich die Nettomagnetisierung gegenüber dem Volumen erhöht.

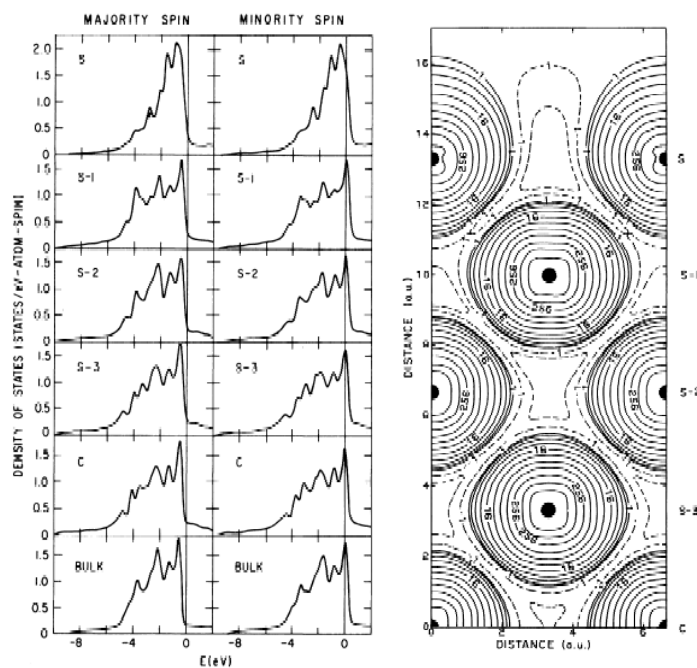


Abb. 1.9: links: Die berechneten spinaufgelösten Zustandsdichten für einen mit 6 Monolagen berechneten Ni-Film. Im Unterschied zum Fe sind im Volumen spin-down Zustände größten Teils besetzt. Das Erhöhen des magnetischen Moments an der Ni-Oberfläche geschieht durch Ladungs- und Spintransfer aus den d-Zuständen bei gleichzeitiger Verschmälerung der Zustandsdichte. rechts: Spinkontour an der Oberfläche von Ni(001), spin-up durchgezogen, spin-down gestrichelt (aus[WFr80]).

Die unterschiedlich starken magnetischen Momente auf verschiedenen Orientierungen kann man sich durch die Zahl der nächsten Nachbarn N_{nN} plausibel machen (siehe Tab.1.3), da sie die Bandbreite und damit die Zustandsdichte an der Fermienergie bestimmt (Gl. 1-34) und damit über die Austauschspaltung die Magnetisierung.

Das magnetische Moment für Eisen und Nickel in Abhängigkeit von der Dimension des Systems - und damit von N_{nN} - wird in Tab.1.5 dargestellt.

Dimension	0 (freies Atom)	1 (atom. Kette)	2 ((001)-Oberfläche)	3 (Volumen)
Ni	2.0	1.1	0.68	0.56
Fe	4.0	3.3	2.96	2.27

Tab. 1.5: Berechnete Magnetische Momente für Eisen und Nickel in verschiedenen Dimensionen. Angaben in μ_B (aus [WKF85]).

Da strukturelle Veränderungen (z.B. Übergang vom Volumen zur Oberfläche, Rekonstruktion) die Zustandsdichten an der Fermikante verändern und somit zu einer veränderten Situation hinsichtlich des Magnetismus führen, ist es vorstellbar, daß ebenso die Bindung zu Fremdatomen (Adsorbaten) auf der Oberfläche Einfluß auf den Magnetismus haben muß. Die Ausbildung zusätzlicher Zustände an der Fermikante beispielsweise durch Hybridisierung und damit eine Ladungs- und Spinumverteilung ist möglich. Dies erklärt z.B. die Unterdrückung magnetischer Momente an der Gd(0001) Oberfläche bei Sauerstoff-Kontamination [MWL96] oder die bereits erwähnte Beobachtung *toter* Lagen auf Ni(001) bei Wasserstoff-Kontamination. Andererseits werden ebenfalls die Zustände des Fremdatoms je nach Art der Anbindung an das magnetische Substrat, sei es im Volumen oder auf der Oberfläche unterschiedlich beeinflußt. Das kann zu einem unterschiedlichen Grad an Spinpolarisierung der Elektronen des Fremdatoms führen, wie es am Beispiel der s-artigen Valenzzustände im Rahmen dieser Arbeit gezeigt wird. Wie aus Gl. 1-14, 1-40 ersichtlich, gibt der Fermikontaktterm – Teil der Hyperfeinterme - Auskunft über den Grad der Polarisierung von s-Elektronen. Es sollen deshalb im Weiteren Hyperfeinwechselwirkungen besprochen werden, wie sie zustande kommen, welche Informationen sie über Festkörpereigenschaften vermitteln können und wie man sie detektiert.

1.4 Hyperfeinwechselwirkungen

Eine einfache Herangehensweise in der Theorie bei der Beschreibung von Hyperfeinwechselwirkung geschieht im Ein-Elektronen-Bild [AAB90]. Dabei werden Rumpf- und Valenzelektronen in gleicher Weise behandelt, und das Vielkörperproblem wird im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie in der LSDA berücksichtigt. Die Hyperfeinstruktur, die durch die Wechselwirkung elektronischer und nuklearer Freiheitsgrade hervorgerufen wird, kann allgemein durch folgenden Hamiltonian ausgedrückt werden:

$$H_{hf}^k = \sum_{k=0}^{k_{\max}} T_n^k \cdot T_e^k \quad 1-35$$

mit den sphärischen Tensoroperatoren T_n^k und T_e^k vom Rang k , die auf den elektronischen (e) bzw. Kernunterraum (n) wirken. Für gerade k -Werte gibt es nur elektrische Multipole während es für ungerade nur magnetische gibt. So ist für jede Multipolstufe der energetische Beitrag zur Hyperfeinstruktur separierbar in nukleare und elektronische Koordinaten, die aus

einem Skalarprodukt von Kernmomenten dieser Stufe und elektronischen Matrixelementen bestehen. Experimentell wird immer nur das Produkt aus beiden zugänglich sein, so daß man zusätzliche Experimente oder Berechnungen heranziehen muß, um beide Größen eindeutig zu bestimmen. Für die Anwendung der Hyperfeinwechselwirkung in der Festkörperphysik wird man daher Sondenatome benutzen, deren Kernmomente bekannt sind, um über die Wechselwirkung Informationen zur elektronischen Struktur der Umgebung zu erhalten. Gewöhnlicherweise wird der Operator T_n^k in Form des Kernspinoperators \hat{I} ausgedrückt. Es kann gezeigt werden, daß für diagonale Matrixelemente gilt:

$$k \leq 2I_{\max} \quad 1-36$$

Die konkreten Beiträge zur Energie H_{hf}^k sind folgende:

1. Für $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ erhält man die Isomerieverschiebung, die mit der Mößbauerspektroskopie gemessen werden kann, und es gilt:

$$H_{hf}^0 = \langle T_n^0 \rangle F(\lambda) \langle \Psi | \delta(r - r_N) | \Psi \rangle \quad 1-37$$

wegen der Berücksichtigung der Kernaushdehnung r_N weicht das Kernpotential $V_N(r)$ von dem Punktladungspotential ab, was zu einer energetischen Verschiebung der Elektronenzustände in Abhängigkeit von der Wahl des Kerns führt. Daher nennt man den Beitrag auch Isotopenverschiebung.

2. Für $\mathbf{k} = \mathbf{1}$ erhält man die magnetische Hyperfeinwechselwirkung, und es gilt mit:

$$-\langle T_n^1 \rangle = \vec{m}_N; \quad \langle T_e^1 \rangle = \vec{B}_{hf} \quad 1-38$$

$$\Delta E_{hf} = \langle \Psi | \vec{p}\vec{A} + \vec{A}\vec{p} - \frac{e}{c} A^2 | \Psi \rangle = \Delta E_{hf}^{(1)} + \Delta E_{hf}^{(2)} + \Delta E_{hf}^{(3)} \quad 1-39$$

$$\Delta E_{hf}^{(1)} = -\vec{m}_N \frac{8\pi}{3} \mu_B \langle \Phi | \hat{\sigma} \delta(r) | \Phi \rangle \quad \text{Fermikontaktterm} \quad 1-40$$

$$\Delta E_{hf}^{(2)} = \mu_B \langle \Phi | \frac{1}{r^3} [\vec{s}\vec{m}_N - 3(\vec{s}\vec{e}_r) \cdot (\vec{m}_N\vec{e}_r)] | \Phi \rangle, \quad \vec{e}_r = \frac{\vec{r}}{r} \quad \text{Dipolarer Term} \quad 1-41$$

$$\Delta E_{hf}^{(3)} = -\vec{m}_N \frac{e}{mc} \langle \Phi | \frac{1}{r^3} \vec{L} | \Phi \rangle \quad \text{Orbitaler Term} \quad 1-42$$

mit \vec{A} dem nuklearen Vektorpotential vom magnetischen Kernmoment \vec{m}_N . Unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung und Annahme einer kubischen Umgebung verschwinden die beiden letzten Terme, und nur der Fermikontaktterm gibt einen Beitrag zur magnetischen Hyperfeinwechselwirkung. Wählt man die z-Achse als Quantisierungsrichtung, bleibt allein das Fermikontaktfeld:

$$\vec{B}_{hf,z}^{(1)} = \frac{8\pi}{3} \mu_B \vec{m}(\vec{r} = 0) \quad \text{mit} \quad 1-43$$

$$m(\vec{r} = 0) = \int_{-\infty}^{E_F} \left\{ R_{l=0,\uparrow}^2(E, \vec{r} = 0) \cdot n_{l=0,\uparrow}(E) - R_{l=0,\downarrow}^2(E, \vec{r} = 0) \cdot n_{l=0,\downarrow}(E) \right\} dE \quad 1-44$$

Die Größe $m(\vec{r} = 0)$ ist die Magnetisierung am Kernort $\vec{r} = 0$ hervorgerufen durch Spinpolarisation der s- bzw. $p_{1/2}$ -Elektronen, da nur sie eine am Kernort endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit haben. Bei relativistischer Betrachtung muß die nichtrelativistische Spindichte $\sigma\delta(r)$ durch die relativistische $\sigma\delta_T(r)$ ersetzt werden. Sie berücksichtigt eine Spinverteilung nicht nur über die Kernsphäre sondern über eine Sphäre mit dem Thomson-Radius

$$r_T = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \quad , \quad 1-45$$

der immer größer als der Kernradius ist; z.B. für Ni $r_T/2 \sim 8.5r_N$. In Gl. 1-45 ist m die Kernmasse. Das magnetische Hyperfeinfeld bewirkt eine Energieaufspaltung des Zustandes mit dem Kernspin I und dem magnetischen Moment \vec{m}_N (Kern-Zeeman-Effekt). Dadurch wird die m_I -Entartung dieses Zustandes aufgehoben. Entspricht das Hyperfeinfeld der Form in Gleichung 1-43, beträgt die Energie des Kernsubniveaus m_I :

$$E_{m_I} = -\vec{m}_N \cdot \vec{B}_{hf} = -m_I g_N \mu_N B_{hf,z} \quad 1-46$$

Die Aufspaltung erfolgt äquidistant, der Energieunterschied benachbarter m_I -Unterzustände beträgt $\Delta E = g_N \mu_N B_{hf,z}$. Die magnetische Wechselwirkung bewirkt ebenfalls eine zeitliche Änderung des ursprünglichen Kernzustandes, die man über den Zeitentwicklungsoperator ausdrücken kann:

$$\Psi(t) = \Lambda(t)\Psi(0) \quad \text{mit} \quad 1-47$$

$$\Lambda(t) = e^{-iH_{m_I}t/\hbar} \quad \text{und} \quad H_{m_I} = -g_N \frac{\mu_N}{\hbar} \vec{I} \cdot \vec{B} = \omega_L \cdot I_z \quad 1-48$$

Die Größe ω_L stellt die klassische Larmorfrequenz dar, und so kann die Zeitentwicklung als Präzession des Kernspins I um das Feld $B_{hf,z}$ mit der Frequenz ω_L verstanden werden. Damit kann die Übergangsenergie zwischen zwei Zuständen m_I und m_I' in der Form:

$$\Delta E = E(m_I) - E(m_I') = (m_I - m_I')\hbar\omega_L \quad 1-49$$

ausgedrückt werden.

Magnetische Hyperfeinfelder wurden in den letzten Dekaden für eine ganze Reihe von Elementen in den ferromagnetischen Wirten Fe, Co, Ni z. B. durch PAC, NMR oder Mössbauerspektroskopie gemessen, die von G. N. Rao [Rao85] zusammengetragen wurden.

Theoretische Berechnung des Verlaufs für die einzelnen Elemente führten Kanamori et al. [KYT81] sowie Dederichs et al. [DZA85] durch. In Abbildung 1.10 sind gemessene und berechnete magnetische Hyperfeinfelder in Ni dargestellt.

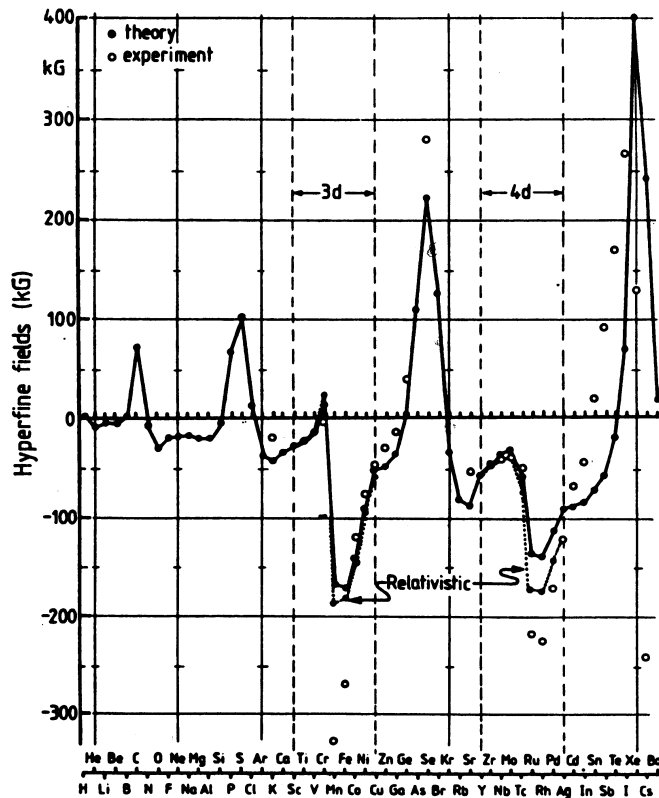


Abb. 1.10: Theoretische und experimentelle Daten der magnetischen Hyperfeinfelder chemischer Elemente im Volumen von Nickel (Experiment: [Rao85], Theorie: [DZA85], vgl. auch [Voi90]); Erläuterung zum Verlauf, siehe Text.

Der systematische Verlauf der Hyperfeinfelder mit der Kernladungszahl Z des Fremdatoms kann qualitativ gut nachvollzogen werden, wenn man allein den Kontaktterm und damit die s -Elektronenpolarisation betrachtet, da in kubischer Umgebung (wie in Ni) der orbitale und dipolare Beitrag unterdrückt ist. Lediglich Spin-Bahn-Kopplung ist in der Lage, kleine orbitale Momente zu induzieren. Sie werden aber erst für schwere Fremdatome ($5d$ -Reihe) bedeutsam. In der Abbildung 1.10 kann man erkennen, daß jeweils zu Beginn einer Periode das Hyperfeinfeld negativ ist, dann anwächst, kurz vor dem Ende im Bereich der sp -Elemente ein scharfes Maximum besitzt und bei der nächsten Periode wieder im negativen beginnt. Eine zusätzliche Struktur ist im Bereich der $3d$ - und $4d$ -Übergangsmetalle sichtbar. Beide Bereiche lassen sich verstehen, wenn man berücksichtigt, daß sich das Fermikontaktfeld eines Fremdatoms aus zwei Beiträgen zusammensetzt, die für die Bereiche der sp -Elemente bzw. Übergangsmetalle unterschiedlich stark ins Gewicht fallen:

$$B_{hf}^{FKT} = B_{val}^{FKT} + B_{core}^{FKT} \quad 1-50$$

Der erste Beitrag stammt von den polarisierten Valenzelektronen des Sondenatoms, die für die chemische Bindung zum Wirt verantwortlich sind. Polarisation wird beim Einbau in einen ferromagnetischen Wirtskristall durch s - d -Hybridisierung mit den stark polarisierten d -Elektronen des Wirts verursacht. Das führt zur Ausbildung bindender und antibindender Zu-

stände in der lokalen Zustandsdichte der s-Elektronen. Aufgrund attraktiver Austauschwechselwirkung zwischen den Momenten der d-Elektronen des Wirtes und den Valenz-s-Elektronen des Fremdatoms kommt es zur Austauschspaltung der s-Zustände. Zu Beginn jeder Periode sind die bindenden Zustände gefüllt und geben einen negativen Beitrag zum Hyperfeinfeld. Die antibindenden Zustände werden zum Ende der Periode gefüllt, wobei erst Majoritäts- und dann Minoritätszustände gefüllt werden. Daher wächst das Hyperfeinfeld erst an, nimmt ein Maximum ein, um bei Füllung aller Zustände wieder negativ zu sein. So ist der erste Beitrag entscheidend für die sp-Elemente (siehe Abb. 1.11).

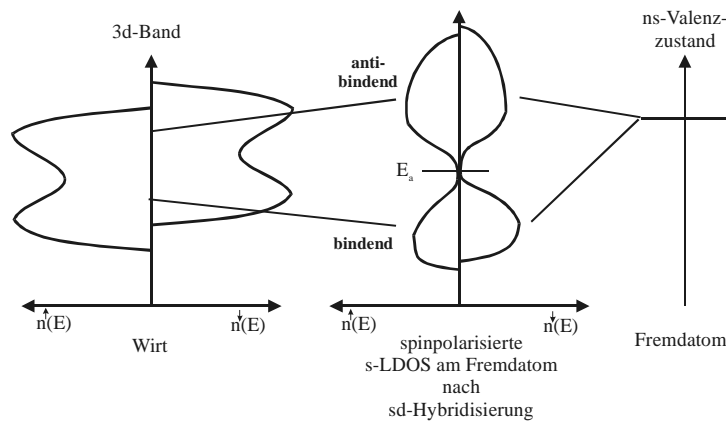


Abb. 1.11 Schematische Darstellung der Ausbildung bindender und antibindender austauschgespaltener s-Zustände in Kontakt mit einem ferromagnetischen Wirt.

Der zweite Term stammt von polarisierten s-Rumpfelektronen. Er ist nur für den Bereich der Übergangsmetalle interessant, weil er ungefüllte d-Schalen im Fremdatom voraussetzt. Die eigenen d-Elektronen werden im Kontakt mit den magnetischen d-Elektronen des Wirtes polarisiert (interatomare Polarisation), die wiederum eigene s-artige Rump fzustände (Rumpfelektronen 1s-, 2s-, 3s, aber auch 4s-Schale) polarisieren (intraatomare Polarisation). Da sich bei dieser Polarisation die Majoritäts-s-Elektronen zu den d-Zuständen bewegen, hängt das Vorzeichen des Beitrags von der relativen Lage der Schalen zu den d-Elektronen ab: Liegen sie weiter innen verbleibt ein Überschuss von Minoritätselektronen am Kernort, was einen negativen Beitrag zum Gesamthyperfeinfeld gibt. Liegen sie im Mittel weiter außen, (siehe Tab. 3s-Elektronen) ist der Beitrag positiv. Es sei hier noch erwähnt, daß der Beitrag durch Rumpfpolarisation mit den magnetischen Momenten der Fremdatome skaliert. Für Fe, Co, Ni sind die eigenen experimentellen und gerechneten Beiträge zum B_{hf} in Tabelle 1.6 zusammengetragen.

Beitrag	Fe [T]	Co(hcp) [T]	Co(fcc) [T]	Ni [T]
B_{hf} (exp.)	-33.9	-21.8	-21.5	-7.5
B_{hf} (Fermikontakt [FK], theo.)	-30.5	-26.0	-25.1	-9.8
B_{hf} (FK, 1s-Elektronen, theo.)	-1.9	-1.7	-1.7	-0.8
B_{hf} (FK, 2s-Elektronen, theo.)	-53.9	-43.4	-43.6	-18.9
B_{hf} (FK, 3s-Elektronen, theo.)	+30.4	+26.3	+26.4	+11.9
B_{hf} (FK, 4s-Elektronen, theo.)	-5.1	-7.2	-6.2	-2.0
B_{hf} (orbital, theo.)	+3.8	+10.4	+10.4	+4.0
B_{hf} (dipol, p, theo.)		-0.10		
B_{hf} (dipol, d, theo.)		+0.23		
B_{hf} (dipol, Gitter, theo.)		+0.07		

Tab. 1.6: Experimentelle (exp.) und berechnete Beiträge (theo.) zum magnetischen Hyperfeinfeld in Fe, Co, Ni (aus [Coe96]).

Da die in dieser Arbeit verwendeten Sonden $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$, $^{79}\text{Rb}/^{79}\text{Kr}$ und $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ alle ausschließlich abgeschlossene d-Schalen besitzen (sp-Elemente), wird der wesentliche Beitrag zu den gemessenen magnetischen Hyperfeinfeldern von den polarisierten s-Elektronen der anti-bindenden Valenzzustände stammen. Da wir bereits gesehen haben, daß sich die magnetischen Eigenschaften an der Oberfläche ferromagnetischer Einkristalle aufgrund veränderter Zustandsdichten drastisch ändern können, ist etwas Ähnliches aufgrund der s-d-Hybridisierung mit dem Wirt für die magnetischen Hyperfeinfeldern zu erwarten. Aufgrund der Symmetrierniedrigung, können jetzt orbitale und dipolare Beiträge zum Hyperfeinfeld erwartet werden. Nach Abschätzungen von Voigt [Voi90] wirken auf Sondenatome auf Ni-Oberflächen Dipolfelder von etwa 0.2 T. Nachdem Voigt das magnetische Hyperfeinfeld von Cd auf Ni(001) gemessen hatte [Voi90], führte Granzer [Gra96] PAC-Messungen an der Sonde $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf (001)- und (111)-Ni-Oberflächen an isolierten Adatomen durch. Das Resultat war eine drastische Reduzierung des Hyperfeinfeldes im Vergleich zum Volumenwert:

Se im System:	B_{hf} [T]
Ni Volumen	15.11(35)
Ni (001)	1.0(2) bei RT
Ni (111)	2.3(3) bei RT

Tab. 1.7: Experimentelle Werte des magnetischen Hyperfeinfeldes von Selen im Volumen [MP188] und auf Ni(001), Ni(111) [Gra96].

Rechnungen von Mavropoulos et al. [MSN98] bestätigen das Ergebnis und sagen einen interessanten Verlauf des magnetischen Hyperfeinfeldes mit der Kernladungszahl für die sp-Elemente voraus. Der Verlauf der Hyperfeinfeldern bei den 4sp-Elementen im Volumen von

Fe und Ni, ein scharfes Maximum des Hyperfeinfeldes bei Se durch das sukzessive Auffüllen von antibindenden Zuständen mit wachsendem Z , wird jetzt in eine Doppelhöcker-Struktur zerlegt. Sie ist auf ein Aufspalten des antibindenden Zustandes zurückzuführen und erfährt gerade bei Selen ein Minimum in der Zustandsdichte bei E_F , so daß die Zahl der besetzten Zustände unterhalb E_F für Majoritäts- und Minoritätselektronen in etwa gleich ist. Somit gibt es nur einen kleinen Beitrag zum Fermikontaktterm, und das Hyperfeinfeld ist reduziert. Eine detaillierte Erklärung von Theorie und Experiment erfolgt in 4.2.5 Interpretation.

In der Arbeit soll die Frage beantwortet werden, ob man ein gleiches Verhalten für Selen auf Eisen- bzw. Kobaltoberflachen feststellt und ob sich die im Vergleich zum Volumen berechneten, erhöheten Hyperfeinfelder bei Gallium bzw. Krypton auf den ferromagnetischen Oberflächen bestätigen lassen.

Zunächst soll eine dritte und für das Experiment sehr wichtige Hyperfeinwechselwirkung besprochen werden: die Kernquadrupolwechselwirkung.

3. Für $\mathbf{k} = 2$ erhält man die Wechselwirkung des Kernquadrupoltensors \mathbf{Q} mit dem Tensor der zweiten Ableitung des elektrostatischen Potentials Φ am Kernort erzeugt durch die umgebenden Elektronen (Quadrupolterm):

$$\langle T_n^{(2)} \rangle = \hat{Q}, \quad \langle T_e^{(2)} \rangle = \hat{\Phi} \quad 1-51$$

Von den 9 Konstanten Q_{ij} wird nur das Kernquadrupolmoment eQ benötigt. Der Tensor $\hat{\Phi}$ kann durch Hauptachsentransformation diagonalisiert und zerlegt werden in:

$$\Phi_{ii} = V_{ii} + \frac{1}{3} \sum_i \Phi_{ii} \delta_{ii} \quad 1-52$$

Die so definierte spurfreie Matrix V_{ii} ist der elektrische Feldgradient EFG, und der energetische Beitrag durch Quadrupolwechselwirkung beträgt:

$$\Delta E = \frac{e}{6} \sum_i V_{ii} Q_{ii} \quad \text{mit} \quad \sum_i V_{ii} = 0 \quad 1-53$$

Zu V_{ii} tragen nur Ladungen bei, die sich nicht am Kernort befinden, d.h., $l_i > 0$, da für s-Elektronen wegen sphärischer Symmetrie $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = 0$.

Wegen 1-53 ist der EFG vollständig durch zwei Parameter beschrieben:

V_{zz} und den Asymmetrieparameter η :

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad \text{mit} \quad |V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}| \quad 1-54$$

Zur Berechnung von ΔE beschreibt man den Tensor des EFG und des Kernquadrupolmoments aus praktischen Gründen in sphärischen Koordinaten.

Der Hamiltonian ergibt dann:

$$H = \frac{4\pi}{5} \sum_q (-1)^q eQ_{2q} V_{2-q} \quad 1-55$$

An isolierten Adatomen, die sich in C_{3v} - {(111)-Orientierung} bzw. C_{4v} - Symmetrie {(001)-Orientierung} befinden, sind die auftretenden EFG's axialsymmetrisch, $\eta = 0$, und der energetische Beitrag lautet:

$$\Delta E = \frac{\pi}{5} eQ_{20} V_{zz} \quad 1-56$$

Die Berechnung der Matrixelemente Q_{20} erfolgt durch Anwendung des Wigner-Eckart-Theorems und man erhält:

$$\Delta E = \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} eQV_{zz} = \hbar\omega_Q \{3m_I^2 - I(I+1)\}, \quad \omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad 1-57$$

mit m_I der Magnetquantenzahl des Kernspins I . Das Kernniveau mit dem Spin I wird aufgespalten in:

$I + 1$	Unterzustände für ganzzahligen Kernspin
$\frac{2I + 1}{2}$	Unterzustände für halbzahligen Kernspin

Die Übergangsenergien zwischen den aufgespaltenen Zuständen bei axialsymmetrischem EFG lauten:

$$\Delta E_{m_I m_I'} = E(m_I) - E(m_I') = 3(m_I^2 - m_I'^2) \hbar\omega_Q \quad 1-58$$

Die Übergangsfrequenzen stehen in einem ganzzahligen Verhältnis. Die kleinste auftretende Übergangsfrequenz lautet:

$$\omega_0 = 6\omega_Q \quad \text{für halbzahligen Kernspin } I \quad 1-59$$

$$\omega_0 = 3\omega_Q \quad \text{für ganzzahligen Kernspin } I \quad 1-60$$

Da der EFG empfindlich auf die Ladungsverteilung in der Nähe des Sondenkernorts reagiert, liegt seine Bedeutung in der Identifizierung der Lage des Kerns und damit des Atoms hinsichtlich seiner Umgebung. So verschwindet er z.B. in kubischen Systemen. Metalle mit hexagonaler Struktur wie Kobalt beispielsweise stellen die einfachsten Systeme mit nichtverschwindenden EFG dar. Im Wesentlichen wird der EFG von flachen Rumpf-, Semirumpf-,

bzw. Valenzzuständen erzeugt, wobei p-Elektronen 5 mal stärkeren Einfluß als d-Elektronen haben, nimmt man gleiche Besetzung der Zustände an. Der Grund hierfür liegt in der $1/r^3$ -Wichtung der radialen Matrixelemente: p-Zustände liegen dichter am Kern als d-Zustände.

1.4.1 Kombinierte Wechselwirkung

Da an ferromagnetischen Oberflächen sowohl magnetische Hyperfein- als auch Kernquadrupolwechselwirkungen auftreten, spricht man von einer kombinierten Hyperfeinwechselwirkung. Um die Matrixelemente der Hamiltonfunktion zu berechnen, wird die Achse des magnetischen Hyperfeinfeldes als Quantisierungsrichtung genommen und das Hauptachsensystem des EFG durch Drehung um die Eulerschen Winkel χ und ψ (siehe Abb.1.12) in Richtung der Magnetfeldachse überführt.

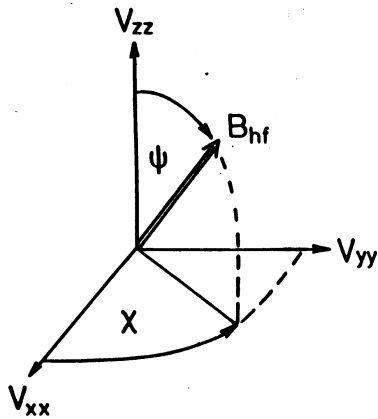


Abb. 1.12: Orientierung von B_{hf} relativ zum Hauptachsensystem des EFG durch Eulersche Winkel χ und ψ (Zeichnung aus [Gra96]).

Der Winkel χ kennzeichnet den Drehwinkel um die z-Achse des EFG, ψ bezeichnet den Drehwinkel um die zweite Hauptachse V'_{yy} , wodurch die z-Achse in die Richtung des magnetischen Hyperfeinfeldes gedreht wird. Positive Winkel entsprechen einer Linksdrehung. (siehe Abb. 1.12) Die Hamilton-Matrix ist im allgemeinen Fall bei $\chi \neq n\pi/2$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$) komplex und die m_I -Entartung des Kernniveaus wird in der Regel vollständig aufgehoben. Die Zahl der möglichen Übergänge zwischen den einzelnen Unterzuständen ergibt beim Spin $3/2$ ($^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$) eine Zahl von maximal 6 Frequenzen. Diese hermiteschen Hamiltonmatrix kann durch unitäre Operatoren diagonalisiert werden, wodurch die Energieeigenwerte und die Eigenzustände ermittelt werden können. Ausführliche quantenmechanische Beschreibungen zur kombinierten Hyperfeinwechselwirkung finden sich in Arbeiten von Abragam et al. [APo53] und Alder et al. [AMS63]. Eine Kurzbeschreibung zum verwendeten Auswertprogramm DEPACK findet sich bei [Lin96]. Die Wechselwirkungen wurden in allen Experimenten über die PAC-Methode untersucht. Die PAC-Spektroskopie, die Aufnahme und Auswertung von PAC-Spektren, die Meßelektronik und die verwendeten Sonden werden im nächsten Kapitel beschrieben.