

1. Allgemeine Grundlagen

In diesem Kapitel werden Ursachen des Magnetismus sowie die daraus folgenden Eigenschaften für das Nickel und das Europium diskutiert. Neben der Beschreibung elektronischer Phänomene, die zum Magnetismus im Atom und Festkörper führen, wird insbesondere auf die magnetische und die elektronische Hyperfeinwechselwirkung eingegangen. Am Beispiel des Europiums wird im Anschluss der Magnetismus Seltener Erden erklärt.

1.1. Magnetismus

Der Ursprung des Magnetismus der Stoffe liegt im magnetischen Moment der einzelnen Atome. Das magnetische Moment der Elektronen eines freien Atoms ist untrennbar mit den Grundprinzipien der Quantenmechanik verknüpft und weist drei prinzipielle Ursachen auf:

- den Spin der Elektronen,
- den Bahndrehimpuls,
- die Ausrichtung der Momente, die durch ein äußeres Magnetfeld induziert wird.

Die physikalischen Größen magnetische Feldstärke \mathbf{H} und magnetische Induktion \mathbf{B} sind im Vakuum durch die Relation

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad (1.1)$$

verknüpft. Dabei ist $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Vs/Am die magnetische Permeabilität des Vakuums, sie wird auch die Induktionskonstante oder Magnetfeldkonstante genannt. Zur Kennzeichnung des magnetischen Zustandes der Materie wird die Magnetisierung \mathbf{M} verwendet. In vielen Fällen ist die magnetische Induktion proportional zum Magnetfeld \mathbf{H} , so dass

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = (1 + \chi) \mu_0 \mathbf{H}, \quad (1.2)$$

wobei χ die magnetische Suszeptibilität darstellt.

Die Magnetisierung \mathbf{M} ist proportional zur Dichte (N/V) der magnetischen Dipolmomente, von denen jedes einzelne das Dipolmoment, \mathbf{m} aufweist,

$$\mathbf{M} = \mathbf{m} N/V \quad (1.3)$$

Die potenzielle Energiedichte E_{pot} einer Magnetisierung ist gegeben durch:

$$E_{pot} = - \mathbf{M} \cdot \mathbf{B} \quad (1.4)$$

Es ist für die folgenden Betrachtungen zweckmäßig, statt des äußeren Feldes \mathbf{H} die Induktion \mathbf{B}_0 zu verwenden. Im Weiteren soll die Größe \mathbf{B}_0 einfach mit „Magnetfeld“ bezeichnet

werden. Zwischen dem „Feld“ \mathbf{B}_0 und der Magnetisierung \mathbf{M} besteht häufig der lineare Zusammenhang:

$$\mu_0 \mathbf{M} = \chi_B \mathbf{B}_0. \quad (1.5)$$

Ist die Suszeptibilität χ_B negativ, so ist die magnetische Induktion entgegengesetzt zum angelegten Feld orientiert. Ein solches Verhalten heißt diamagnetisch, während umgekehrt das paramagnetische Verhalten durch $\chi > 0$ charakterisiert ist. Im Allgemeinen setzt sich die Suszeptibilität von Atomen und damit auch die des Festkörpers aus einem dia- und einem paramagnetischen Anteil zusammen, die wir mit χ_d bzw. χ_p bezeichnen wollen.

Der paramagnetische Anteil beruht auf der Orientierung magnetischer Momente, die in der Probe vorhanden sind. Die Momente gehen ihrerseits auf den Bahndrehimpuls und den Spin der Elektronen zurück. So lässt sich z.B. das magnetische Dipolmoment \mathbf{m}_l , das infolge des Bahndrehimpulses \mathbf{l} der Elektronen entsteht, folgendermaßen darstellen:

$$\mathbf{m}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{l}_i \quad (1.6)$$

mit dem Bohrschen Magneton $\mu_B = e\hbar/2m$ ($= 5.7884 \cdot 10^{-5} \text{ eV/T} = 9.2741 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$).

Das Minuszeichen in Gleichung (1.6) folgt daraus, dass der elektrische Strom wegen der negativen Elektronenladung den umgekehrten Umlaufsinn wie der Teilchenstrom hat. Die Elementarladung e wird als positive Zahl eingeführt. Zusätzlich zum Bahnmoment bringen Elektronen noch Spinmomente \mathbf{m}_s mit,

$$\mathbf{m}_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{s}_i. \quad (1.7)$$

Dabei ist g_s der elektronische g-Faktor ($g_s \cong 2$) und \mathbf{s}_i sind die zugehörigen Elektronenspins.

Die Bahndrehimpulse \mathbf{l} sowie die Spins \mathbf{s} der einzelnen Elektronen lassen sich im Atom zu den jeweiligen Gesamtdrehimpulsen \mathbf{S} und \mathbf{L} und darauffolgend zu den magnetischen Momenten \mathbf{m}_L und \mathbf{m}_S addieren:

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^p \mathbf{l}_i \rightarrow \mathbf{m}_L = -g_l \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L}; \quad g_l = 1 \quad (1.8)$$

$$\mathbf{S} = \sum_{i=1}^p \mathbf{s}_i \rightarrow \mathbf{m}_S = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{S}; \quad g_s \cong 2 \quad (1.9)$$

Die Vorzeichenwahl des Spinvektors erfolgt zweckmäßigerweise so, dass in der Operatorschreibweise der Spinoperator und das magnetische Moment das gleiche Vorzeichen haben. Der Erwartungswert der Operatoren \mathbf{L} und \mathbf{S} ist nur für nichtabgeschlossene Schalen von Null verschieden.

Im Festkörper finden wir nichtabgeschlossene Schalen u.a. unter den Übergangsmetallen und den Seltenen-Erd-Atomen. Für beide Elementgruppen lässt sich paramagnetisches Verhalten erwarten. Werden die Bahn- und Spinmomente zum Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} gekoppelt, dann ergibt sich für das gesamte magnetische Moment \mathbf{m}_j :

$$\mathbf{m}_j = \gamma \hbar \mathbf{J} = -g_J \mu_B \mathbf{J}, \quad (1.10)$$

wobei γ das gyromagnetische Verhältnis, also das Verhältnis zwischen magnetischem Moment und Drehimpuls \mathbf{J} den Gesamtdrehimpuls, $\mu_B = e\hbar/2m$ das Bohrsche Magneton und g_J einen Proportionalitätsfaktor, der vom System abhängt, bezeichnen.

Der Faktor g_J , der bestimmt ist durch die relative Orientierung der drei Momente \mathbf{m}_j , \mathbf{m}_s und \mathbf{m}_l zueinander. Er wird als Landé-Faktor bezeichnet; eine kurze quantentheoretische Rechnung ergibt:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (1.11)$$

Für den Spin eines freien Elektrons, $g_s = 2.0023$, wurde hierbei $g_s \cong 2$ angenommen. Für Atome und Moleküle hängt der Wert davon ab, wie die verschiedenen Drehimpulse beitragen. Der Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} ist die Vektorsumme der Beiträge des Bahndrehimpulses \mathbf{L} und des Spins \mathbf{S} , welche wiederum Vektorsummen der Beiträge der einzelnen Elektronen sind. Spin und Bahndrehimpuls für den Grundzustand freier Atome kann man berechnen, indem man die Hundschen Regeln benutzt.

1.1.1. Ferromagnetismus

Im Falle des Diamagnetismus und des Paramagnetismus nehmen wir eine lineare Beziehung zwischen äußerem Magnetfeld und der Magnetisierung der Probe an. Ferromagnetische und verwandte Materialien hingegen besitzen auch in Abwesenheit eines äußeren Feldes eine nichtverschwindende Magnetisierung.

Der Ferromagnetismus hat seinen Ursprung darin, dass sich einzelne Atome mit nichtabgeschlossenen Elektronenschalen wie kleine Stabmagnete, also wie magnetische Dipole, verhalten.

Die "Stärke" des atomaren Dipols, des magnetisches Moments des Atoms, setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen. Der eine stammt von der Eigendrehung der Elektronen, dem Spin. Der andere Beitrag wird durch die Bewegung der Elektronen um den Atomkern erzeugt, die häufig einen Bahndrehimpuls und damit auch ein magnetisches Moment aufweisen. Deshalb

unterscheidet man zwischen den magnetischen Spinmomenten und den magnetischen Bahnmomenten. In manchen Materialien ist das Bahnmoment unterdrückt, so dass nur das Spinmoment zum Magnetismus beiträgt.

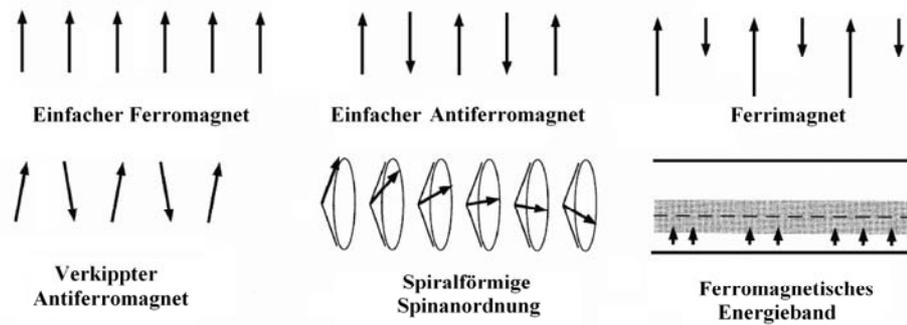


Abbildung 1.1.1: Ordnungszustände von Elektronenspins [Kit99]

Ferromagnetismus bedeutet, dass diese atomaren magnetischen Momente im Festkörper parallel ausgerichtet sind. Daneben gibt es andere Arten von spontaner Ordnung, z.B. der Antiferromagnetismus, bei dem die Momente entgegengesetzt ausgerichtet sind. In diesem Fall verschwindet die makroskopisch zu beobachtende Magnetisierung.

1.1.2. Paramagnetismus in Metallen

In Metallen würde man aufgrund der großen Zahl von Elektronen zunächst einen starken Paramagnetismus erwarten. In Wirklichkeit findet man aber einen relativ geringen Effekt. Die meisten Elektronen können nicht in benachbarte energetische Zustände wechseln, da die Zustände bis zur Fermienergie vollständig besetzt sind.

Der Paramagnetismus von Metallen kann gut im Modell freier Elektronen diskutiert werden. Man stellt die unterschiedlichen spinaufgelösten Energiezustände gerne als zwei Hälften eines Bandes dar. Durch die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der Elektronen und dem äußeren Magnetfeld werden die beiden halben Bänder entsprechend dem Zeemaneffekt energetisch zueinander verschoben. Die Fermienergie liegt aber bei einem festen Wert, so dass sich in der einen Bandhälfte mehr Elektronen befinden als in der anderen. Die Differenz Δn ist in der Größenordnung des Verhältnisses der magnetischen Energie $E_{Zeeman} = \mu B$ zur Fermienergie ε_F .

$$\Delta n \approx \frac{\mu B}{\varepsilon_F} \quad (1.12)$$

In Metallen und Seltenen Erden mit verschwindendem Drehimpuls ist der Paramagnetismus schwach und kaum temperaturabhängig (Van-Vleckscher-Paramagnetismus).

In freien Atomen mit ungepaarten Elektronen oder bei einem nichtverschwindenden Bahndrehimpuls ist er sehr viel größer und stark temperaturabhängig.

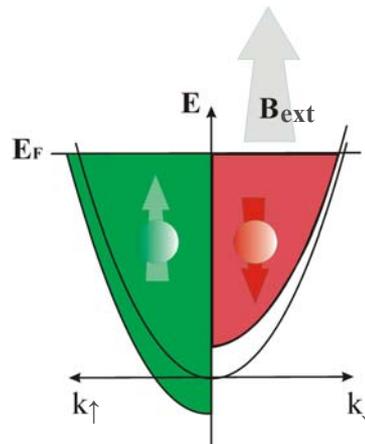


Abbildung 1.1.2: Schematische Darstellung des „Bandmagnetismus“

Der Diamagnetismus, der bei allen Elementen auftritt, hat ein negatives Vorzeichen, ist schwach und weitgehend unabhängig von der Temperatur.

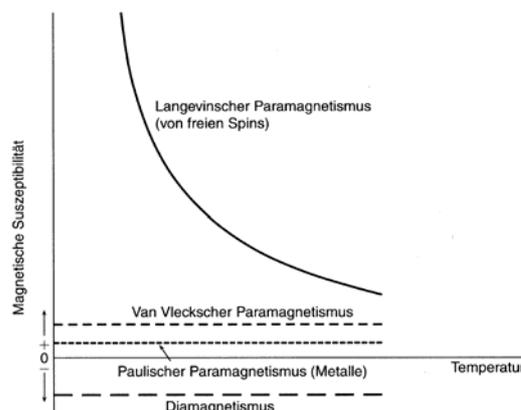


Abbildung 1.1.3: Magnetische Suszeptibilität in Festkörpern. Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit verschiedener Beiträge zur magnetischen Suszeptibilität [Kit99].

Man unterscheidet drei Typen vom Paramagnetismus:

- den Curie- oder Langevin-Paramagnetismus, der relativ stark und temperaturabhängig ist; er entsteht durch die Orientierung vorhandener Momente durch das angelegte Magnetfeld,
- den temperaturunabhängigen Van-Vleck-Paramagnetismus, durch die Beimischung eines magnetischen angeregten Zustandes in den unmagnetischen Grundzustand eines Atoms oder Moleküls,
- den temperaturunabhängigen Pauli-Paramagnetismus der Spinmomente der quasifreien Elektronen in Metallen.

1.1.3. Curie-Gesetz

Für einen einzelnen Spin $s=1/2$ besitzen die Zustände mit den Quantenzahlen $m_s = +\frac{1}{2}$ und

$m_s = -\frac{1}{2}$ im Magnetfeld $|\mathbf{B}|$ eine Wechselwirkungsenergie:

$$U = m_s g \mu_B |\mathbf{B}| \quad (1.13)$$

Die relative Besetzung dieser Zustände wird durch die Boltzmann-Verteilung bestimmt, in welche die energetische Lage der Niveaus eingeht. Bei hohen Temperaturen sind unterschiedliche Zustände fast gleich stark besetzt. Für ein allgemeineres System mit Drehimpuls \mathbf{J} wird für das Verhältnis von Magnetisierung und angelegtem Feld folgende Temperaturabhängigkeit erwartet:

$$\frac{M}{H} = \mu_0 \frac{N p^2 \mu_B^2}{3 k_B T} = \frac{C}{T} \quad (1.14)$$

mit $p = g \sqrt{J(J+1)}$.

C wird als Curie-Konstante bezeichnet, während p die Stärke des magnetischen Momentes über eine effektive Zahl Bohrscher Magnetonen charakterisiert. Diese indirekte Proportionalität der magnetischen Suszeptibilität eines paramagnetischen Systems wird als Curie-Gesetz bezeichnet.

Die größten Curie-Konstanten findet man allgemein in Übergangsmetallen und v.a. bei Seltenen Erden, da deren teilweise gefüllte d-, bzw. f-Schalen große Bahndrehimpulse ergeben.

Bei ferromagnetischen Materialien gilt das Curie-Weiss-Gesetz.

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{\mathbf{B}} = \frac{\mu_0 C}{T \mu_0 - C \lambda} \quad (1.15)$$

das bei $T = T_C = C \lambda / \mu_0$ eine Singularität aufweist. Diese Temperatur wird als Curie-Temperatur bezeichnet und markiert das spontane Auftreten einer Magnetisierung. Die Größe λ ist eine Kopplungskonstante. Im Bereich oberhalb der Curie-Temperatur kann die Suszeptibilität geschrieben werden als

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (1.16)$$

Was als Curie-Weiß-Gesetz bezeichnet wird. Es gilt relativ gut für Temperaturen weit oberhalb der Curie-Temperatur. In der Nähe der Curie-Temperatur erhält man folgende Beziehung:

$$\chi \propto (T - T_C)^{-1.33}, \quad (1.17)$$

wobei die Temperaturen auf den Bereich oberhalb der Curie-Temperatur beschränkt sind und der kritische Exponent gleich 1.33 sein sollte.

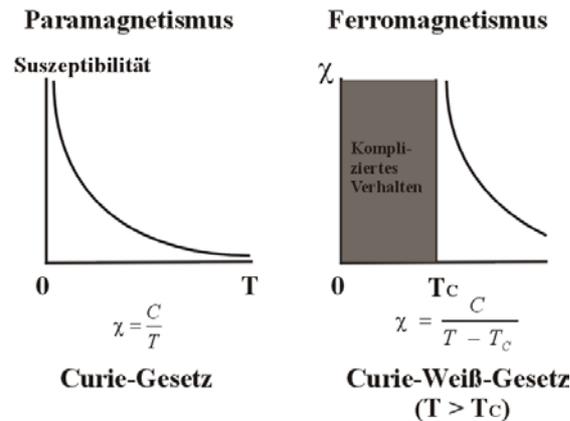


Abbildung 1.1.4: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität

Man kann die paramagnetische Suszeptibilität für reine Paramagneten und Ferromagneten oberhalb der Curie-Temperatur vergleichen. Das Verhalten ist offenbar ähnlich, jedoch ist der Ursprung der Temperaturskala verschoben: Im Falle des reinen Paramagneten, ist die Referenztemperatur der absolute Nullpunkt, beim Ferromagneten ist diese Referenztemperatur die Curie-Temperatur.

1.1.4. Gesamtdrehimpuls und der elektronischer Grundzustand von Atomen und Ionen

Das magnetische Gesamtmoment m_j , für ein Ion mit nicht gefüllter Schale, kann durch verschiedene Kopplungen des Bahndrehimpulses L und des Spins S zustande kommen. Dies liegt daran, dass für L_z die Eigenwerte $m_L = -L, -L + 1, \dots, L$ und S_z die Eigenwerte $m_S = -S, -S + 1, \dots, S$ angenommen werden können. Der Gesamtbahndrehimpuls L und Gesamtdrehimpuls S können zu verschiedenen Gesamtdrehimpulsen J entsprechend ihrer „Dreiecksbeziehung“ gekoppelt werden. Für jeden, dieser Gesamtdrehimpulse J hat die z -Komponente J_z insgesamt $(2J+1)$ verschiedene Einstellmöglichkeiten, die durch die magnetische Quantenzahl

$$m_J = -J, -J + 1, \dots, +J \quad (1.18)$$

charakterisiert werden.

Diese führt zu einer Anzahl verschiedener Kombinationen der Drehimpulse.

Als Illustration betrachten wir ein System mit $L = 3$ und $S = 3/2$ (Abbildung 1.1.5). Die schwarzen Punkte stellen die möglichen $(2L + 1)(2S + 1) = 28$ Kombinationen der unabhängigen (magnetischen) Quantenzahlen m_L und m_S dar. Gemäß $m_L + m_S = m_J$ gewinnt

man daraus die neue magnetische Quantenzahl m_J (rote Punkte). Zu diesen m_J gehören J -Werte zwischen $3/2$ und $9/2$, also zu $|L-S|$ und $L+S$, die jeweils $(2J + 1)$ -fach entartet sind.

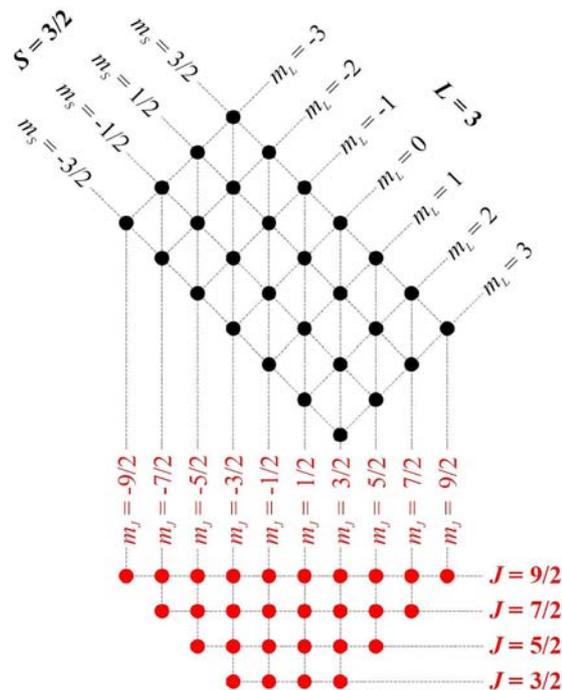


Abbildung 1.1.5: Die möglichen Kombinationen von $L = 3$ und $S = 3/2$ (schwarz) führen zu $J = 3/2, 5/2, 7/2$ oder $9/2$ (rot).

Insgesamt bleibt die Anzahl der Zustände natürlich erhalten, und es gilt:

$$\sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J+1) = (2L+1)(2S+1). \quad (1.19)$$

Schließlich müssen wir ermitteln, welche Kombination die niedrigste Energie besitzt, d.h. welches J den Grundzustand beschreibt. Der Grundzustand wird aus der dritten Hundschen Regel abgeleitet, für die $J = |L-S|$ gilt, wenn die Schale weniger als halbvoll ist, jedoch J aus $J = L+S$ für eine halbvolle oder eine stärker gefüllte Schale bestimmt werden muss.

1.1.5. Bestimmung des elektronischen Grundzustandes

Mit Hilfe der Hundschen Regeln lässt sich der Grundzustand eines Mehrelektronensystems voraussagen. Als Beispiel für die Regeln wird in der Tabelle 2 ein Schema für die p -Elektronen aufgestellt.

Die Zahl n gibt die Anzahl der in der p -Schale untergebrachten Elektronen an. In Atomen mit teilweise gefüllter p -Schale kann der Spin maximal den Wert $S = 3/2$, der Bahndrehimpuls den Wert $L = 1$ erreichen, und der Gesamtdrehimpuls kann nicht größer als $J = 2$ werden. Bei Elementen mit teilweise gefüllter f -Schale, also den Seltenen Erden, erreicht der Spin der

Elektronenhülle einen maximalen Wert von $S = 7/2$, der Bahndrehimpuls kann maximal $L = 6$ und der Gesamtdrehimpuls $J = 8$ sein.

Die entsprechenden Zustände werden durch Termsymbole beschrieben, wie sie in Kapitel 1.2.2 für die 4f-Schale angegeben sind.

Tabelle 2: Elektronische Grundzustände teilweise gefüllter p-Schalen nach den Hundischen Regeln.

<i>p</i> -Schale ($l=1$)				$S = \sum s_z $	$L = \sum l_z $	J	Symbol ${}_{2S+1}L_J$
n	$l_z = 1$	0	-1				
1	↓			1/2	1	1/2	${}^2P_{1/2}$
2	↓	↓		1	1	0	3P_0
3	↓	↓	↓	3/2	0	3/2	${}^4S_{3/2}$
4	↓↑	↑	↑	1	1	2	3P_2
5	↓↑	↓↑	↑	1/2	1	3/2	${}^2P_{3/2}$
6	↓↑	↓↑	↓↑	0	0	0	1S_0

Ausgezeichnet sind die halbgefüllte Schale ($n = 3$), die kein Bahnmoment aber ein maximales Spinnmoment besitzt, und die Schale davor ($n = 2$), deren Gesamtdrehimpuls zu einem unmagnetischen $J = 0$ Grundzustand koppelt. Im letzteren Falle sind Feinstrukturniveaus mit $J = 1$ und $J = 2$ zu erwarten, die nur möglicherweise wenig über dem Grundzustand liegen. Das magnetische Verhalten setzt sich dann aus einem Curie-Term und einem Van-Vleck-Term zusammen (vgl. auch Seltene Erden).

1.1.6. Van-Vleck-Paramagnetismus

Wenn $J = 0$ vorliegt, so erwartet man keinen Paramagnetismus im Grundzustand, dennoch beobachtet man in einigen Fällen auch bei $J = 0$ Paramagnetismus. Dies ist der Van-Vleck-Paramagnetismus. John Hasbrouk Van Vleck berechnete mit Hilfe der Störungstheorie die magnetische Suszeptibilität von Seltenen-Erd-Ionen bis zur zweiten Ordnung. Man erhält dann Terme in der magnetischen Energie der Form:

$$\Delta E_n^{Van\ Vleck} = \sum_{E_n \neq E_m} \frac{\left| \langle m | \hat{H}_{para} | n \rangle \right|^2}{E_m - E_n}, \quad (1.20)$$

n und m sind Quantenzahlen, welche die elektronischen Niveaus bezeichnen. Die Zähler in der Summe sind Übergangsmatrixelemente, die zwei Niveaus durch eine magnetische

Wechselwirkung verbinden. Wichtig ist die Energiedifferenz im Nenner: Der Beitrag zu ΔE_n ist nur dann groß, wenn sich die Niveaus n und m energetisch nahe liegen.

Der Energieterm zweiter Ordnung bezogen auf den Grundzustand ($n = 0$)

$$\Delta E_0^{Van\ Vleck} = - \sum_{m=1,2,\dots} \frac{\left| \langle m | \mu_B (L_z + gS_z) B_z | 0 \rangle \right|^2}{E_m - E_0}. \quad (1.21)$$

stellt den wesentlichen Anteil zum Van-Vleck-Paramagnetismus dar, weil bei normalen Temperaturen ($T \sim 293\text{ K}$) der Grundzustand am stärksten besetzt ist.

Die Suszeptibilität erhält man durch die zweite Ableitung der freien Energie nach dem äußeren Feld. Der Van-Vleck-Beitrag ergibt sich dabei durch die zweite Ableitung der

Energieänderung nach dem äußeren Feld, also $\chi_{Van\ Vleck} = -\mu_0 \frac{N}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_0^{Van\ Vleck}}{\partial B^2}$.

Dies ergibt:

$$\chi_{Van\ Vleck} = \frac{2\mu_0\mu_B^2 N}{V} \sum_{m=1,2,\dots} \frac{\left| \langle m | \mu_B (L_z + gS_z) | 0 \rangle \right|^2}{E_m - E_0} \quad (1.22)$$

für die Van-Vleck-Suszeptibilität. Man erhält eine positive, also paramagnetische, temperaturunabhängige Suszeptibilität, die maßgeblich durch die Energiedifferenzen zwischen dem Grundzustand und nahen angeregten Zuständen ($E_m > E_0$) bestimmt wird. Der Van-Vleck-Paramagnetismus ist gewöhnlich sehr klein. Für einen Energieabstand im Bereich von 1 eV erhält man $\chi_{Van\ Vleck} \approx 10^{-4}$. Die quantenmechanische Erklärung für den Van-Vleck-Paramagnetismus ist der Einfluss eines äußeren Feldes auf die Wellenfunktion, welches Übergänge zu angeregten Zuständen induziert.

Es gibt zwei Möglichkeiten, einen Grundzustand mit $J = 0$ zu realisieren.

- In einer abgeschlossenen Schale gilt $S = L = J = 0$. Hier verschwindet der Van-Vleck-Paramagnetismus,
- In eine etwas weniger als halb gefüllten Schale gilt $L = S$, $J = |L - S| = 0$, d.h. es kann Paramagnetismus auftreten, obwohl kein permanentes magnetisches Moment wegen $J = 0$ vorhanden ist.

In übrigen liefert der Van-Vleck-Paramagnetismus auch Beiträge für Atome mit einem von $J = 0$ verschiedenen Grundzustand, wenn die Abstände der Feinstrukturterme nicht zu groß sind.

1.1.7. Magnetische Hyperfeinwechselwirkung

Das magnetische Kerndipolmoment

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{I}, \quad (1.23)$$

wobei $\gamma = g\mu_N / \hbar$ (μ_N : Kernmagneton, g : Kern-g-Faktor) das gyromagnetische Verhältnis und \mathbf{I} der Kernspinoperator sind, wechselwirkt mit der magnetischen Induktion am Kernort, welches im Sprachgebrauch nicht ganz korrekt als magnetisches Hyperfeinfeld \mathbf{B}_{hf} bezeichnet wird. Die Wechselwirkungsenergie ist [Sch96]:

$$H_{magn} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_{hf} \quad (1.24)$$

Diese Energie hebt die Entartung der Kernzustände auf, und es kommt zu einer Aufspaltung in energetisch äquidistante Zeemanniveaus (siehe Abbildung 1.1.6) und zu einer Präzession des Kernspins. Beschränkt man sich auf die z-Komponente $\mathbf{B}_{hf,z}$ des magnetischen Hyperfeinfelds \mathbf{B}_{hf} , bekommt man:

$$E_{magn} = -\gamma B_{hf,z} \hbar M, \quad M = -I, \dots, +I \quad (1.25)$$

Hierbei ist M die magnetische Quantenzahl des Kernspins I . Der Energieunterschied zwischen den M benachbarten Niveaus ergibt sich zu:

$$E_{magn}(M+1) - E_{magn}(M) = -\gamma B_{hf,z} \hbar = -g \mu_N B_{hf,z} = \hbar \omega_L \quad (1.26)$$

wobei ω_L als Larmor-Frequenz bezeichnet wird und gegeben ist durch:

$$\omega_L = -\gamma B_{hf} = -\frac{g\mu_N B_{hf}}{\hbar}. \quad (1.27)$$

In Abbildung 1.1.6 ist eine solche magnetische Hyperfeinaufspaltung für einen Kern mit dem Spin $I = 5/2$ dargestellt.

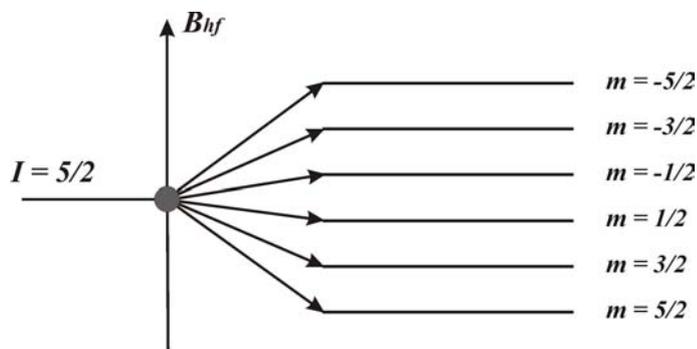


Abbildung 1.1.6: Magnetische Aufspaltung eines 5/2-Niveaus in $2I+1$ Unterzustände. Sie liegen energetisch äquidistant.

Das magnetische Hyperfeinfeld B_{hf} wird vollständig beschrieben durch:

- seinen Betrag,
- seine Richtung, die bei kombinierter elektrischer Quadrupol- und magnetischer Dipolwechselwirkung relativ zum elektrischen Feldgradienten definiert wird (siehe Abschnitt 1.1.8).

Darüber hinaus kann dem Betrag das Magnetfeldes ein Vorzeichen zugeordnet werden, was aus der Projektion auf die Achse des äußeren Magnetfeldes oder die Richtung der Magnetisierung definiert wird. Bringt man Sonden in ein Festkörper (Gitter oder Oberfläche z.B.) ein, so setzt sich das lokal an den Sondenkernen wirkende Hyperfeinfeld aus folgenden Beiträgen zusammen:

$$B_{hf} = B_{ext} + B_{dem} + B_L + B_{dip} + B_{orb} + B_{Fermi} \quad (1.28)$$

B_{ext} : Gibt das von außen angelegte magnetische Feld an.

B_{dem} : Demagnetisierungsfeld aufgrund der magnetischen Pole in der Umgebung der Probe. Es ist der Sättigungsmagnetisierung M_s der Probe im angelegten äußeren Feld proportional und entgegengesetzt. Dabei ist B_{dem} abhängig von der Probenform und beträgt beispielsweise für eine kugelförmige Probe:

$$B_{dem} = -\frac{1}{3}\mu_0 M_s \quad \text{mit } \mu_0 = 1.256 \cdot 10^{-6} \text{ Vs/Am} \quad (1.29)$$

B_L : Das Lorentzfeld, dieser Beitrag gibt das Feld am Ort des Sondenatomkerns einer hypothetischen Hohlkugel, die vollständig im magnetischen Material liegt, an:

$$B_L = \frac{1}{3}\mu_0 M_s \quad (1.30)$$

Im Falle einer kugelförmigen Probe entspricht das Lorentzfeld dem negativen Demagnetisierungsfeld.

B_{dip} : Die Summe der Dipolmomente μ_i am Ort r_i innerhalb der Lorentzkugel, erzeugt ein Dipolfeld am Ort des Sondenatomkerns ($r = 0$).

$$B_{dip} = \frac{1}{4\pi}\mu_0 \sum_j \frac{1}{r_j^5} [3(\mu_j r_j) r_j - \mu_j r_j^2] \quad (1.31)$$

Die Summe über die Dipolmomente verschwindet jedoch für kubische Kristalle wie Nickel.

B_{orb} : Die Bahnmomente der Elektronen des Sondenatoms liefern diesen Beitrag zum lokalen Feld. Er ist vor allem bei den Seltenen Erden von Bedeutung, in leichten Elementen in kubischer Umgebung ist dieser Beitrag ausgelöscht.

B_{Fermi} : Das Fermikontaktfeld, wird vermittelt durch die polarisierten Elektronen am Kernort. s-Elektronen besitzen am Kernort eine von Null verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeit und können mit dem Kernmoment wechselwirken. In einer nicht-relativistischen Formulierung ergibt sich:

$$B_{Fermi} = \frac{2}{3} \mu_0 \gamma_e |\Psi(0)|^2 S, \quad (1.32)$$

wobei $|\Psi(0)|^2 S =$ Spindichte am Ort $\mathbf{r} = 0$.

Bei relativistischer Betrachtung muss diese Spindichte über einen Bereich mit dem Thomsonradius $r_T = \frac{Ze^2}{mc^2}$ gemittelt werden [Blü87]. Diese Korrektur nimmt an Relevanz für steigende Atomkernmasse zu, ihre absolute Größe ist proportional zum unkorrigierten (nichtrelativistischen) Wert aus (1.32) [Ded85].

In vielen Metallen ist der Fermikontaktterm der wesentliche Beitrag zum lokalen Feld, wenn die Bahnmomente unterdrückt sind. Der Fermikontaktterm lässt sich in einen Beitrag der Rumpf- und der Valenzelektronen zerlegen:

$$B_{Fermi} = B_{Rumpf} + B_{Valenz}. \quad (1.33)$$

Diese Beiträge haben für verschiedene Sondenatomkerne ein jeweils unterschiedliches Gewicht, so dass im selben ferromagnetischen Wirtsgitter für unterschiedliche Sonden auch entsprechend verschiedene Hyperfeinfelder gemessen werden. Deshalb ist bei Aussagen über Hyperfeinfelder die Angabe der benutzten Sonde wesentlich. Der Verlauf der Hyperfeinfelder im Volumen eines Nickelkristalls ist in Abhängigkeit von der Ordnungszahl in der Abbildung 1.1.7 dargestellt.

Die Systematik in der Variation der Hyperfeinfelder kann anhand theoretischer Arbeiten von Kanamori *et al.* [Kan81] und von Dederichs *et al.* [Ded85] nachvollzogen werden.

Auf Sonden an Ni-Oberflächen wirken nach Abschätzungen von [Voi90] Dipolfelder ($B_{dip} + B_L + B_{dem}$) von weniger als 0.3 T. Für die in dieser Arbeit präsentierten Messungen gilt stets $B'_{ext} = 0.52$ T [Man05]. Der Beitrag B_{Rumpf} ist nach [Ded85] und [Fre91] für die hier verwendeten Cd-Sonden vom Volumen bis hin zur Ni-Oberfläche etwa proportional zum magnetischen Moment der Gitteratome. B_{Valenz} wird von Änderungen der lokalen Sondenumgebung stark beeinflusst, eine zum Wirtsmaterial isoelektrische Sonde ist daher der beste Kandidat für Messungen an magnetischen Oberflächen und Grenzflächen.

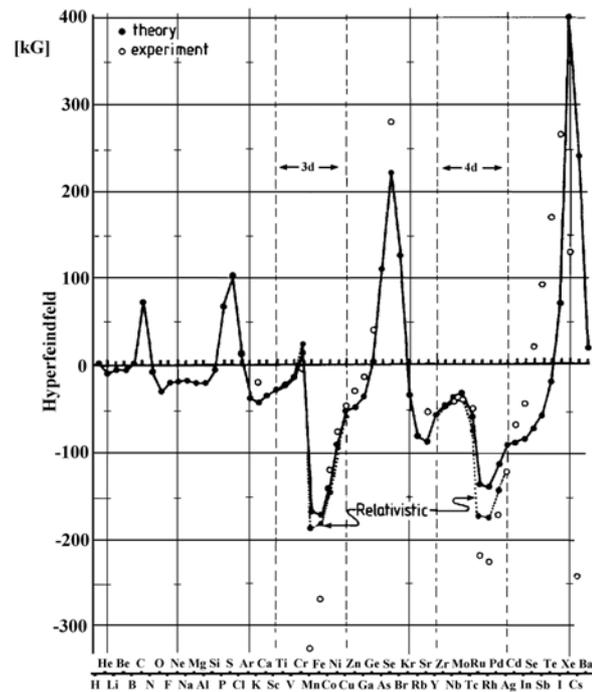


Abbildung 1.1.7: Hyperfeinfelder für verschiedene Sonden in Ni (vgl. [Voi90]).

- : experimentelle Daten [Rao85].
- : Theorie [Ded85].

Die Temperaturabhängigkeit des Hyperfeinfeldes an einer Cadmium-Sonde auf und in einem Nickeleinkristall wurde von Voigt [Voi90] für ausgewählte Gitterplätze gemessen, sie weicht nur relativ wenig von der Magnetisierung ab (siehe Abbildung 1.1.8).

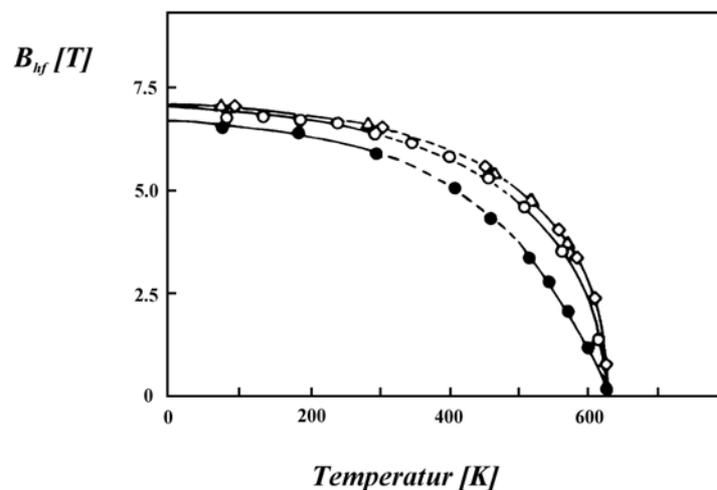


Abbildung 1.1.8: Temperaturabhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes von Cd auf Ni [Voi90]. $^{111}\text{In} / ^{111}\text{Cd}$ -Sondenatome in Terrassenposition auf Ni(111)-Einkristall - gefüllte Punkte, bedeckt von 3.5 ML Ni - offene Punkte, im Ni-Kristall - Rauten.

1.1.8. Die elektrische Hyperfeinwechselwirkung

Die elektrische Hyperfeinwechselwirkung ist eine elektrostatische Wechselwirkung und findet ihre Ursache darin, dass der Kern eine endliche Ausdehnung und damit keine punktförmige Ladungsverteilung besitzt. Für einen ausgedehnten Kern läuft diese Wechselwirkung auf eine Anhebung der Energie hinaus, deren Größe von der Stärke des durch die Ladungen der Elektronenhülle erzeugten Potentials am Kernort abhängt.

Bei der elektrischen Hyperfeinwechselwirkung, die durch die TDPAC-Methode¹ gemessen wird, koppelt das Kernquadrupolmoment Q des Kernzustandes an den Tensor des elektrischen Feldgradientens (EFG). Die Elemente V_{ij} des Feldgradiententensors werden folgendermaßen definiert:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 \Phi(0)}{\partial x_i \partial x_j} - \frac{1}{3} \Delta \Phi(0) \delta_{ij}. \quad (1.34)$$

$\Phi(0)$ ist das elektrostatische Potential am Kernort, das von Ladungen außerhalb des Kernvolumens erzeugt wird. δ_{ij} ist das Kronecker-Deltasymbol. Durch eine Hauptachsentransformation lässt sich der symmetrische, spurlose Tensor zweiter Stufe auf Diagonalgestalt bringen. Das Koordinatensystem wird dabei so gewählt, dass für die Diagonalelemente gilt:

$$|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}| \quad (1.35)$$

Der symmetrische EFG ist dann durch die Angabe zweier unabhängiger Größen, nämlich der Maximalkomponente V_{zz} und des positiven Asymmetrieparameters η ,

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (1.36)$$

mit $0 \leq \eta \leq 1$ bestimmt.

Da der elektrische Feldgradient eine richtungsabhängige Größe ist, ergibt sich im dreidimensionalen Raum allgemein die Form eines Ellipsoids. Dieses Ellipsoid wird durch die Größe der drei Richtungskomponenten V_{xx} , V_{yy} und V_{zz} im Hauptachsenkoordinatensystem beschrieben. Aufgrund der unterschiedlichen Größe der Einzelkomponenten in Richtung der Hauptachsen können die Feldgradienten durch verschiedene geometrische Formen abgebildet werden, die in Abbildung 1.1.9 dargestellt sind.

¹ *Time Differential Perturbed Angular Correlation*; die Methode der gestörten Winkelkorrelation.

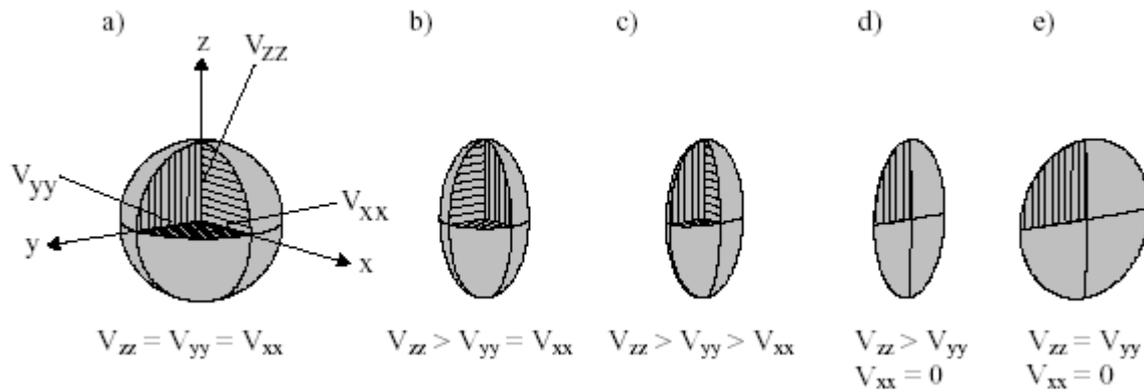


Abbildung 1.1.9: Formen des elektrischen Feldgradienten mit seinen Hauptachsen
a) Kugel, $\eta = 0$, b) Rotationsellipsoid, $\eta = 0$, c) Ellipsoid, $0 < \eta < 1$, d) Ellipse,
 $0 < \eta < 1$, e) Scheibe, $\eta = 1$ [Quelle nicht bekannt].

Für eine eindeutige Lagebeschreibung im Raum werden noch bis zu drei Eulersche Winkel α , β und γ benötigt, um die Richtungen der Koordinatenachsen zur Bestimmung der Richtung des EFG relativ zur Kristalloberfläche anzugeben.

Für den Hamiltonoperator H_Q der elektrischen Quadrupolwechselwirkung folgt:

$$H_Q = \hbar\omega_Q \left[3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2) \right] \quad (1.37)$$

Mit der sogenannten Quadrupolfrequenz

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4\hbar I(2I-1)}. \quad (1.38)$$

Das Kernniveau mit dem Spin I wird aufgespalten in:

$$\begin{array}{ll} I+1 & \text{Unterstufen für ganzzahligen Kernspin} \\ (2I+1)/2 & \text{Unterstufen für halbzahligen Kernspin} \end{array}$$

Die Übergangsenergien zwischen den aufgespaltenen Zuständen bei axialsymmetrischem EFG lauten:

$$\Delta E_{m_l, m_l'} = E(m_l) - E(m_l') = 3(m_l^2 - m_l'^2) \hbar\omega_Q \quad (1.39)$$

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

$$\begin{array}{ll} \omega_0 = 6\omega_Q & \text{für halbzahligen Kernspin } I \\ \omega_0 = 3\omega_Q & \text{für ganzzahligen Kernspin } I \end{array}$$

Üblicherweise gibt man zur Charakterisierung der Stärke der Wechselwirkung die spinbereinigte Quadrupolkopplungskonstante ν_Q an:

$$v_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (1.40)$$

h ist das Plancksche Wirkungsquantum, e die Elementarladung. Somit hängen bei der elektrischen Quadrupolwechselwirkung die Eigenwerte und Eigenfunktionen, und somit auch die Störfunktionen, sowohl von den Kerneigenschaften (Quadrupolmoment Q und Kernspin I) als auch von der elektronischen Ladungsverteilung außerhalb des Kernes ab.

In der Abbildung 1.1.10 ist die Hyperfeinaufspaltung eines Kernszustandes mit dem Spin $I = 5/2$ dargestellt, wie sie durch die Wechselwirkung mit einem axialsymmetrischen EFG (links) und einem nichtaxialsymmetrischen EFG in Abhängigkeit vom Asymmetrieparameter η (rechts) hervorgerufen wird. Die Energien ergeben sich aus den Frequenzen durch $E_i = \hbar\omega_i$. Für $\eta = 0$ ergeben sich harmonische Frequenzen.

Die experimentelle Bestimmung des EFG dient in dieser Arbeit zur Identifizierung des Adsorptionsplatzes der Sonde auf der Oberfläche.

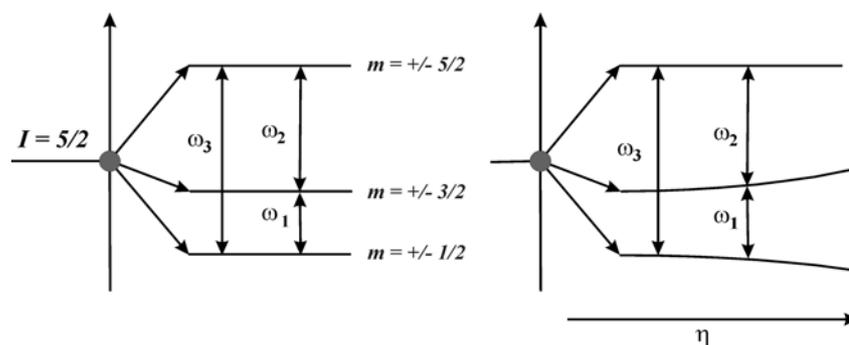


Abbildung 1.1.10: Schema der elektrischen Quadrupolaufspaltung eines $5/2$ -Niveaus in $(2I+1)/2$ Unterzustände für axialsymmetrische (links) und nichtaxialsymmetrische (rechts) Wechselwirkung. Die y -Achse zeigt schematisch die Wechselwirkungsenergie E_Q bei festgehaltenem V_{zz} (rechts in Abhängigkeit des Asymmetrieparameters η) an.

Jeder Platz verfügt, abhängig vom adsorbierten Element, über einen eigenen speziellen Satz der 5 Parameter, V_{zz} , der Maximalkomponente in der Diagonalen des EFG , der Asymmetrieparameter η und der Orientierung des EFG relativ zum Laborsystem, die durch die drei Winkel α , β , γ beschrieben wird.

Bei freien Atomen stammen die Feldgradienten am Kernort von der Ladungsverteilung der Elektronen in den nicht vollständig gefüllten Schalen ab, in Kristallen kommen die „Punktladungspotenziale“ der Nachbarkerne und die Elektronenverteilungen der benachbarten Atome hinzu. Die s -Elektronen tragen jedoch nicht zum EFG bei, da ihre Ladungsverteilung kugelsymmetrisch zum Kern angeordnet ist.

Da der elektrische Feldgradient durch die zweite Ableitung des Potentials $\Phi(r=0)$ nach dem Ort definiert wird, ist er eine sehr kurzreichweitige Größe. Befinden sich die Sonden in einer

einheitlichen Umgebung, so werden sie durch den charakteristischen Feldgradienten dieser Umgebung gekennzeichnet.

Beispiele für gemessene Parameter sind in der Abbildung 1.1.11 gezeigt. Bei den zylindersymmetrischen Feldgradienten an den Oberflächen (die Fälle f_0 und f_4) reicht es aus, die z -Komponente V_{zz} als Maß für die Stärke des Feldgradienten zu verwenden und die Richtung dieser Komponente relativ zum Koordinatensystem, z.B. senkrecht zur Kristalloberfläche, anzugeben. Nach der Präparation können Sondenatome verschiedene Positionen auf der Oberfläche oder im Volumen einnehmen. Vielfach ist es möglich, die Feldgradienten zur Identifizierung dieser Plätze zu verwenden. Die V_{zz} -Komponente steht bei Adatomen und bei Atomen in Terrassen senkrecht zur Kristalloberfläche, und η ist gleich Null. In anderen Fällen, beispielsweise in oder an atomaren Stufen, kann ein Feldgradient vorliegen, dessen V_{zz} -Komponente schräg zur Kristalloberfläche steht (Fälle f_1 bis f_3).

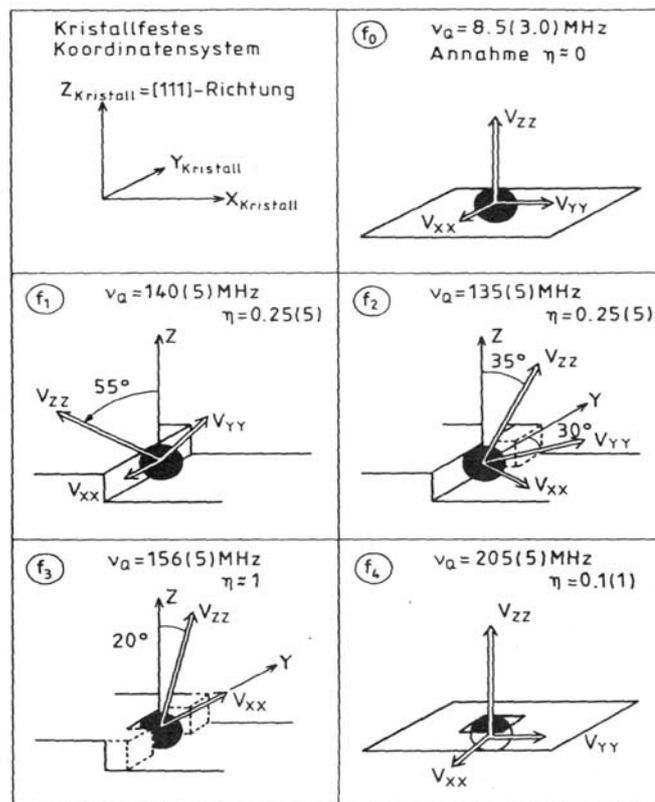


Abbildung 1.1.11: Winkeldefinition zur Beschreibung ausgewählter elektrischer Feldgradienten nach Hunger [Hun89]. Es sind Feldgradienten dargestellt, wie sie für ^{111}Cd auf Pd-Oberflächen gemessen werden.

Somit kann man im Großen und Ganzen aus der Stärke der V_{zz} -Komponente und seiner Richtung die Position des Sondenatoms auf der Oberfläche ableiten. Welche Position vom Sondenatom schließlich eingenommen wird, hängt von der Präparation, d.h. im Wesentlichen von der Ausheiltemperatur ab (Details siehe Abschnitt 3.4 und [Gra96]).

Es kann wichtig sein, nicht nur die Präparationstemperatur eines Sondenplatzes anzugeben, sondern auch die Messtemperatur zu beachten, weil die Sondenatome, die sich bereits in einer festen Position befinden, einen temperaturabhängigen Feldgradient haben können. So weist beispielsweise die V_{zz} -Komponente für die substitutionelle Terrassenposition von Cd auf einem Ni(111)-Einkristall (Präparationstemperatur 750 K) die Temperaturabhängigkeit aus Abbildung 1.1.12 auf.

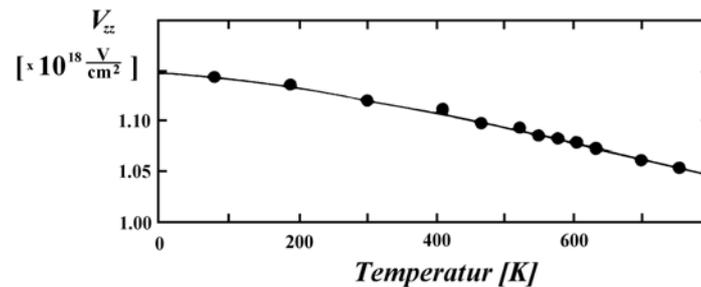


Abbildung 1.1.12: Temperaturabhängigkeit des Feldgradienten V_{zz} von Cd auf einem substitutionellen Terrassenplatz auf Ni(111) [Voi90].

Die Identifikation des Adsorptionsplatzes des Sondenatoms ^{111}Cd auf Metalloberflächen durch den Feldgradienten kann nach den Rechnungen von Cottonier *et. al.* [Cot04] als gesichert angesehen werden. Adsorptionsplätze nach Diffusionsprozessen der Sonden und der Wirtsatome, die durch Erhöhung der Temperatur angeregt werden (Tempern), können durch Feldgradientenmessung zugeordnet werden [Sch92, Haa93]. In *ab-initio*-Rechnungen können heute die Feldgradienten aus der Berechnung der Besetzung der Unterzustände der äußeren p-Orbitale abgeleitet werden [Cot04].

1.2. Seltene Erden

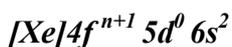
Zu den Seltenen Erden gehören die chemischen Elemente der 3. Gruppe des Periodensystems. Diese Elemente werden auch Lanthanide genannt. Zugerechnet zu dieser Gruppe werden das Lanthan und die 14 im Periodensystem auf das Lanthan folgenden Elemente:

Tabelle 1.2.1: Lanthanoide; Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium. Die Elemente sind mit ihrem Symbol, ihrer Ordnungszahl und Atomgewicht aufgeführt.

Lanthan	Cer	Praseodym	Neodym	Promethium	Samarium	Europium
La ₅₇ 138.9	Ce ₅₈ 140.1	Pr ₅₉ 140.9	Nd ₆₀ 144.2	Pm ₆₁ [145]	Sm ₆₂ 150.4	Eu ₆₃ 152.0
Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium	Lutetium
Tb ₆₅ 158.9	Dy ₆₆ 162.5	Ho ₆₇ 164.9	Er ₆₈ 167.2	Tm ₆₉ 169.0	Yb ₇₀ 173.0	Lu ₇₁ 175.0

Das Wort "selten" kommt in der Tat daher, dass die Lanthanide zuerst in seltenen Mineralien entdeckt wurden. Manche der Elemente kommen aber sogar recht häufig vor. Die chemischen Eigenschaften der Seltenen Erden, welche auf ihren Valenzelektronen beruhen, sind untereinander fast identisch. Innerhalb der Gruppe der Lanthanide wird die Besetzung der 4f-Schale mit wachsender Atomzahl erhöht.

Zweiwertige Seltene Erden werden durch die Elektronenkonfiguration



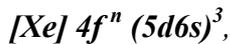
beschrieben. Hierbei steht die Zahl n für die Anzahl der 4f-Elektronen, die man dem dreiwertigen Element zuordnet. Ausnahmen von dieser Regel sind die Elemente Cer, Gadolinium und Lutetium, die ein 5d-Elektron besitzen.

Der mittlere Durchmesser der nicht abgeschlossenen 4f-Schale liegt im Inneren der Orbitale der Valenzelektronen. Diese 4f-Schale wird daher von den weiter außen liegenden Schalen abgeschlossenen 5s- und 5p-Schalen abgeschirmt. Aus diesem Grunde bleiben die atomaren Korrelationen der 4f-Schale weitgehend im Festkörper erhalten. Die 4f-Schale ist im Allgemeinen gut lokalisiert und besitzt ein lokales magnetisches Moment, welches in guter Näherung von den Hundschen Regeln beschrieben wird.

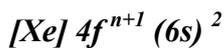
Der teilweise starke Magnetismus, den Seltene Erden aufweisen, kann aus der Besetzung der 4f-Schale abgeleitet werden mit systematischen Variationen von Spin- und Orbitalmomenten beim Fortschreiten in der Periode [EnS06, Bie87].

1.2.1. Ionische Eigenschaften von Seltenen-Erd-Atomen in Metallen

Die Seltenen Erden sind in den meisten ihrer Verbindungen und als reine Metalle dreiwertig, mit folgender Elektronenkonfiguration:



wobei $(5d6s)^3$ für die drei Elektronen steht, die ins Leitungsband übergehen. Ausnahmen hierzu bilden nur Europium und Ytterbium, die ihre zweiwertige Konfiguration als reine Metalle beibehalten:



Die 4f-Orbitale befinden sich räumlich gesehen näher am Kern als die Orbitale der Valenzelektronen (siehe Abbildung 1.2.1), der mittlere Durchmesser der 4f-Schale beträgt in freien dreiwertigen Ionen ungefähr ein viertel des ionischen Durchmessers. Dies hat zur Folge, dass die 4f-Schale einer hohen effektiven, un abgeschirmten Kernladung unterliegt, die zu einer starken Korrelation der 4f-Elektronen führt.

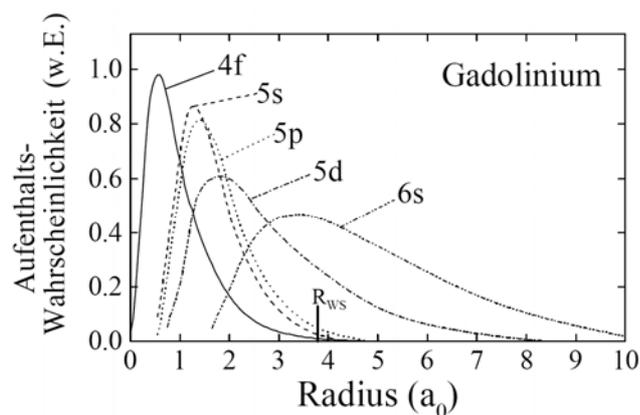


Abbildung 1.2.1: Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die äußeren Elektronenzustände des atomaren Gadolinium. Die Größe R_{WS} markiert den Wigner-Seitz-Radius [Fre72].

Die Coulombwechselwirkung der 4f-Elektronen ist größer als die Spin-Bahn-Wechselwirkung, und die 4f-Konfigurationen werden auch im Festkörper in guter Näherung von den Hundschen Regeln beschrieben. Die 4f-Zustände nehmen im Allgemeinen nicht an der chemischen Bindung teil und bilden im Festkörper keine Bänder aus. Die Beimischungen anderer Terme in die atomaren 4f-Zustände sind unwesentlich [Gue64, Tay75].

Die vergleichsweise niedrige Bindungsenergie der 4f-Elektronen erklärt sich aus dem abstoßenden Zentrifugalpotential, dem die 4f-Elektronen infolge ihres hohen Drehimpulses unterliegen.

Diese Aussagen werden in Abbildung 1.2.2 illustriert, in der die „atomaren Energien“ (Coulomb- U , Austausch- I , Spin-Bahn-Wechselwirkung LS) für 3d- und 4f-Schalen mit den Wechselwirkungsenergien im Kristallgitter - verursacht durch Hybridisierung (Δ) und Kristallfelder (CF) - verglichen werden.

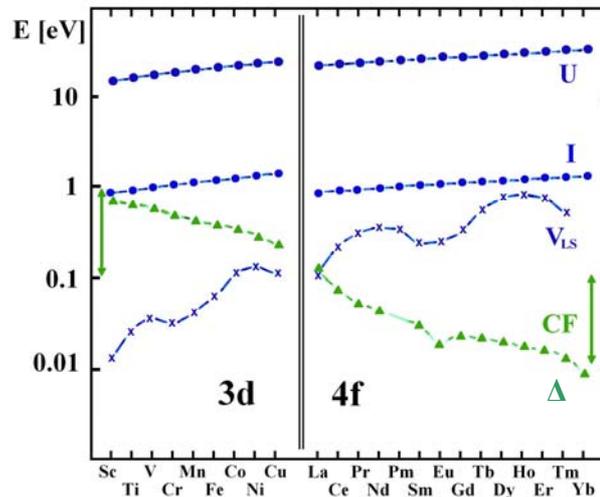


Abbildung 1.2.2: Energien der verschiedenen Wechselwirkungen der atomaren 3d- und 4f-Elektronen. Bei den Übergangselementen sind die Kristallfeldwechselwirkung (CF) und die Hybridisierung Δ stärker als die Spin-Bahn-Wechselwirkung (LS); bei den Seltenen Erden ist das Verhältnis umgekehrt.

1.2.2. Termschema des Grundzustandes der Seltenen Erden

Für die 4f-Schale der Seltenen Erden sind die Hundschen Regeln nicht nur für freie Ionen, sondern auch für Ionen im Festkörper gut anwendbar. Die Grundzustände der verschiedenen Elemente werden nach demselben Schema gewonnen, wie es in Tabelle 1.2 für die p-Elektronen angegeben ist. Dieses Schema ist im Lehrbuch von Ashcroft und Mermin [Ash01] angegeben.

Dabei sei zur Notation des Termschemas anzumerken: Man schreibt $^{2S+1}L_J$. Der orbitale Gesamtdrehimpuls L wird normalerweise als Buchstabe geschrieben gemäß der Konvention in Tabelle 1.2.2.

Tabelle 1.2.2: Nomenklatur für die Drehimpulsquantenzahl L

L =	0	1	2	3	4	5	6	...
	S	P	D	F	G	H	I	...

Betrachten wir als Beispiel das dreiwertige Gadolinium Gd^{3+} . Das Gadolinium besitzt die Elektronenkonfiguration $[Xe] 4f^7 (5d6s)^3$. Um die erste Hundsche Regel zu erfüllen, geben

wir die ersten 7 Elektronen mit einer Spinrichtung ein. Die sieben Elektronen besetzen die Drehimpulszustände mit Quantenzahlen $m_l = -3 \dots 3$. Wir erhalten $L = 0$ und einen Gesamtspin von $S = 7/2$, und somit $J = |L - S| = 7/2$. Laut Tabelle 1.2.2 erhalten wir für das Termschema ${}^8S_{7/2}$.

In Tabelle 1.2.3 sind die Termschemata der Grundzustände der Seltenen Erden angegeben. Für Europium sind die Zustände für zwei verschiedene Valenzen aufgeführt: Eu^{2+} ähnelt dem Gd^{3+} . Weiterhin sind die Hyperfeinfelder angeführt, die sich im freien Atom aus diesen Schalen am Kern einstellen. Da ein orbitales Moment im zeitlichen Mittel eine nichtkubische Ladungsverteilung ergibt, hängen mit diesem Moment Feldgradienten, wie in der Tabelle angegeben, zusammen.

Tabelle 1.2.3: Termschema des Grundzustands von Seltenen-Erd-Elementen und die magnetischen Felder und Feldgradienten freier Ionen der 4f-Schale. Werte für die Felder aus [Ste94].

N	Ion	Schale	S	L	J	Term	B_{int} [T]	V_{zz}^{4f} [$10^{17}\text{V}/\text{cm}^2$]
0	La^{3+}	$4f^1$	0	0	0	1S_0	0	0
1	Ce^{3+}	$4f^1$	$\frac{1}{2}$	3	$5/2$	${}^2F_{5/2}$	189.3	22.8
2	Pr^{3+}	$4f^2$	1	5	4	3H_4	335.4	26.2
3	Nd^{3+}	$4f^3$	$3/2$	6	$9/2$	${}^4I_{9/2}$	429.6	11.4
4	Pm^{3+}	$4f^4$	2	6	4	5I_4	419.9	11.7
5	Sm^{3+}	$4f^5$	$5/2$	5	$5/2$	${}^6I_{5/2}$	335.6	-24.5
6	Eu^{3+}	$4f^6$	3	3	0	7F_0	0	0
7	Eu^{2+}	$4f^7$	$7/2$	0	$7/2$	${}^8S_{7/2}$	-34.2	0
7	Gd^{3+}	$4f^7$	$7/2$	0	$7/2$	${}^8S_{7/2}$	-32.1	0
8	Tb^{3+}	$4f^8$	3	3	6	7F_6	311.6	51.1
9	Dy^{3+}	$4f^9$	$5/2$	5	$15/2$	${}^6H_{15/2}$	559.8	55.3
10	Ho^{3+}	$4f^{10}$	2	6	8	5I_8	724.1	23.8
11	Er^{3+}	$4f^{11}$	$3/2$	6	$15/2$	${}^4I_{15/2}$	765.3	-25.7
12	Tm^{3+}	$4f^{12}$	1	5	6	3H_6	662.5	-69.0
13	Yb^{3+}	$4f^{13}$	$\frac{1}{2}$	3	$7/2$	${}^2F_{7/2}$	412.5	-74.1
14	Lu^{3+}	$4f^{14}$	0	0	0	1S_0	0	0

In der Abbildung 1.2.3 schließlich werden die Größen aus Tabelle 1.2.3 bildlich dargestellt.

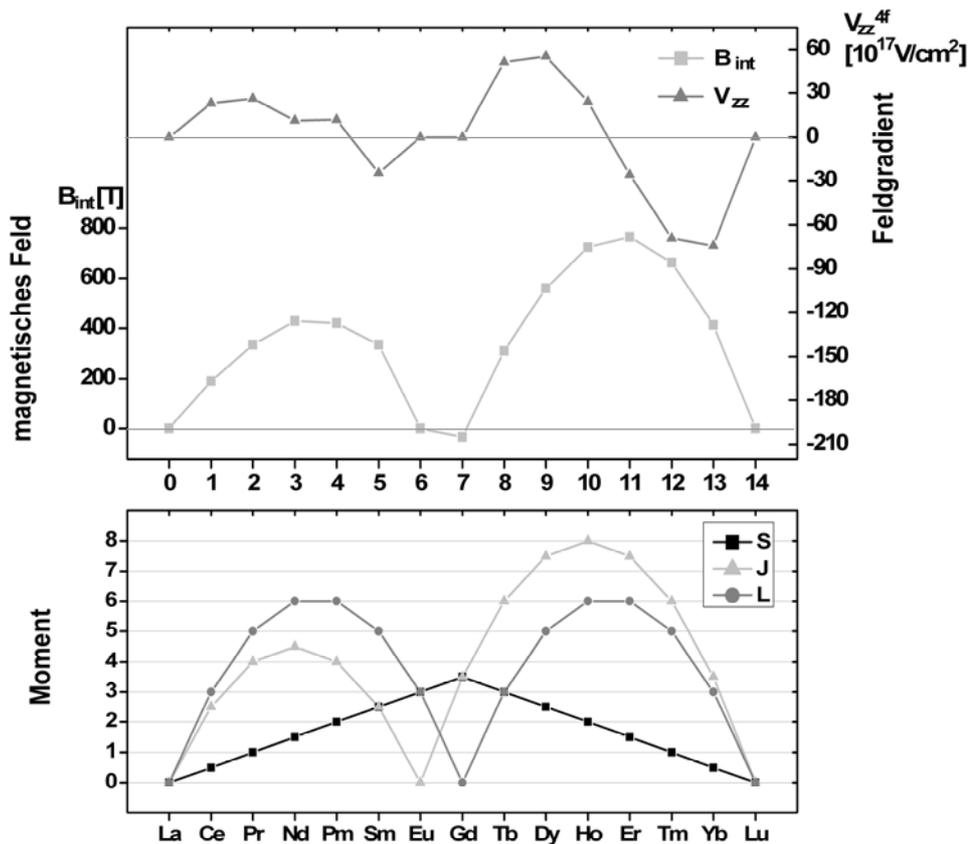


Abbildung 1.2.3: Oben: magnetische Hyperfeinfelder und elektrische Feldgradienten der 4f-Schale freier Seltener Erden. Unten: Systematik der Gesamtdrehimpulse in der Periode der Seltenen Erden. Die Werte sind der Tabelle 1.2.3 entnommen.

1.2.3. Das Element Europium

Das Element Europium kommt in der Natur in geringen Mengen als Salz oder Oxid in Lanthanid-Kristallen vor. Als Metall ist es weich und hat eine geringe Dichte.

Die elektrischen Eigenschaften voneinander isolierter Europium-Atome, die auf eine Pd-Oberflächen aufgebracht oder in ZnO-Einkristalle implantiert eingebracht wurden, werden in den hier behandelten Untersuchungen vermessen. Europium kann in Verbindungen zwei- oder dreiwertig auftreten. Es besitzt dabei folgende Konfigurationen:

Tabelle 1.2.5: Elektronenkonfiguration zweiwertiger und dreiwertiger Eu-Ionen

Ion	Elektronenkonfigurationen
Eu^{3+}	$[\text{Xe}] 4f^6 (5d6s)^3$
Eu^{2+}	$[\text{Xe}] 4f^7 (6s)^2$

Mit Hilfe der Hundschen Regeln ergeben sich für die Grundzustände der Eu-Ionen die 4f-Konfigurationen 7F_0 bzw. ${}^8S_{7/2}$. Die 6 Elektronen in der 4f-Schale des Eu^{3+} koppeln zu

einem 7F_0 -Grundzustand der unmagnetisch ist. Der erste angeregte Zustand hat die 7F_1 -Konfiguration, die aus der Kopplung von $L = 3$ und $S = 3$ zum Gesamtdrehimpuls $J = 1$ entsteht. Dieser Zustand liegt etwa 40 meV (implantiert im LaCl_3 [Bre90]) über dem Grundzustand. Weitere Feinstrukturterme entstehen aus der Kopplung von L und S zu $J = 2, 3, 4, 5$ bis $J = 6$. Das untere Teil dieses Feinstrukturmultiplett ist in Abbildung 1.2.4 dargestellt. Ähnliche Feinstrukturterme weist auch das Terbium auf, nur dass in seinem Fall der Zustand $J = 6$ der Grundzustand ist. Die 7 Elektronen der 4f-Schale des Eu^{2+} koppeln zum ${}^8S_{7/2}$ -Grundzustand ($L = 0, S = 7/2, J = 7/2$). Der nächste angeregte ${}^6P_{7/2}$ -Zustand liegt ca. 3.9 eV (45000 K) darüber und ist somit thermisch nicht mehr besetzbar [Ell72].

Der Unterschied zwischen Sonden der 3d - und der 4f-Reihe liegt in der Austauschwechselwirkung der Elektronen mit den Elektronen benachbarter Atome. Diese geschieht bei den einfachen Übergangselementen durch einen direkten Überlapp der 3d-Orbitale und bei Atomen mit 4f-Valenzschalen nur indirekt durch eine Polarisation von Leitungselektronen (siehe RKKY-Wechselwirkung).

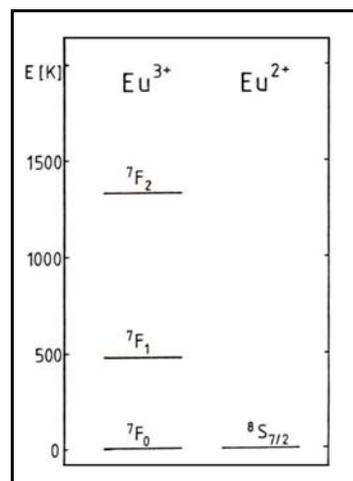


Abbildung 1.2.4: Die Lagen der niedrigsten Zustände der 4f-Konfiguration der Eu-Ionen [Bre90].

Das effektive Magnetfeld am Kernort des paramagnetischen 4f-Ions setzt sich zusammen aus dem externen Feld und dem von der ungesättigten 4f-Schale hervorgerufenen inneren Feld.

Das magnetische Hyperfeinfeld am absoluten Nullpunkt im Falle des freien Seltenerdions setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen:

$$B_{hf} = B_{4f} + B_{Core} \quad (1.41)$$

Der Bahndrehimpuls L liefert hierzu den Hauptbeitrag; rotierende 4f-Elektronen erzeugen einen Kreisstrom. B_{Core} ist der Beitrag von spinpolarisierten Rumpfelektronen. Für B_{4f} lässt sich schreiben:

$$B_{4f} = 2\mu_B \langle r_{4f}^{-3} \rangle \langle J \| N \| J \rangle \cdot J \quad (1.42)$$

Wobei die Größe $\langle J \| N \| J \rangle$ ein reduziertes diagonales Matrixelement ist, in dem die Spinfaktoren für die Projektion des Bahndrehimpulses L und des Gesamtspins S auf den Gesamtdrehimpuls J berücksichtigt sind. Für die Grundzustände der Seltenen Erden sind diese Matrixelemente bei Bleaney [Ble72] tabelliert, und für beliebige Zustände J findet man eine analytische Darstellung bei Elliot und Stevens [Ell53]. Die Größe $\langle r_{4f}^{-3} \rangle$, wobei r_{4f} den Radius der 4f-Schale bezeichnet, lässt sich entweder aus experimentell bestimmten Hyperfeinfeldern oder Hyperfeinkonstanten abschätzen [Lin64].

Die berechneten Hyperfeinfelder B_{4f} liegen für die dreiwertigen Seltenen Erden mit Ausnahme von Gd^{3+} zwischen 180 und 800 Tesla (siehe Abbildung 1.2.3 und Tabelle 1.2.3).

Im Vergleich dazu ist B_{Core} klein. B_{Core} resultiert aus einer Spinpolarisation der Rumpfelektronen bedingt durch eine Austauschwechselwirkung der 4f-Elektronen mit den s-Rumpfelektronen der abgeschlossenen Schalen. Für Seltene Erden lässt sich das parallel zu J stehende B_{Core} zu

$$B_{Core} = -(10 \text{ Tesla})(g_J - 1) \cdot J \quad (1.43)$$

abschätzen [Fre67].

Diese Formel basiert auf den Messungen von B_{Core} an Eu^{2+} in CaF_2 [Bak62, Pas64]. B_{Core} variiert in einem Bereich von -35 Tesla bei $\text{Gd}^{3+} \leq B_{Core} \leq +18$ Tesla bei Sm^{3+} und das Vorzeichen hängt von der Größe des g_J -Faktors der 4f-Schale ab.

Neben den beiden Beiträgen des freien Ions, B_{4f} und B_{Core} zum Hyperfeinfeld gibt es für isolierte Seltenerdionen in metallischen Systemen noch einen weiteren möglichen Beitrag B_{Val} , so dass sich B_{hf} schreiben lässt als

$$B_{hf} = B_{4f} + B_{Core} + B_{Val} . \quad (1.44)$$

B_{Val} entsteht durch eine Spinpolarisation der Leitungselektronen infolge der Austauschwechselwirkung mit den 4f-Elektronen.

Die Messungen an Eu-Ionen in La [Bar82] und in Ce [Die05] ermitteln, dass die isolierten Eu-Ionen in diesen Wirtsgittern als zweiwertige Ionen vorkommen und das Hyperfeinfeld $B_{Eu^{2+}} \sim -17$ Tesla beträgt [Bie87]. Es scheint B_{Val} nur unwesentlich vom Wirtsmetall, insbesondere von dessen Zustandsdichte der s-Leitungselektronen abzuhängen. Das legt die Vermutung nahe, dass B_{Val} dominant von den 6s- Leitungselektronen des Eu verursacht wird.

Im Folgenden werden die gewonnenen Messergebnisse für die Eu-Einzelionen, auf dieser Grundlage analysiert und diskutiert.