



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
CHEMNITZ

VORLESUNGSSKRIPT

Magnetismus: Grundlagen und Anwendungen

Authors:

Prof. Dr. Manfred ALBRECHT,
Dr. Andreas Liebig,
Carsten Schulze, Dennis Nissen
und Birgit Hebler

Wintersemester 2012/2013

Hinweise und Bemerkungen bitte an Dennis Nissen (dennis.nissen@physik.tu-chemnitz.de).
Zuletzt bearbeitet: 2. Februar 2013

Dieses Skript ist zusammengetragen aus verschiedenen Beiträgen aus Büchern und Skripten
(siehe Quellenangabe Seite ii) und lediglich für den privaten Gebrauch zu verwenden.

Quellenverzeichnis

1. Stephen Blundell: *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford Master Series In Condensed Matter Physics, Oxford 2008.
2. Robert C. O'Handley: *Modern Magnetic Materials - Principles and Applications*. Wiley-Interscience Publications, New York 2000.
3. J. M. D. Coey: *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge Press, Cambridge 2010.
4. J. Stöhr and H. C. Siegmann: *Magnetism - From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*. Springer, Berlin Heidelberg 2006.
5. Prof. Gross: *Lecture Notes on the Lecture on Spintronics*.
<http://www.wmi.badw.de/teaching/LectureNotes/>
6. Günther Schatz, Alois Weidinger und Manfred Deicher: *Nukleare Festkörperphysik*. Vieweg+Teubner, Wiesbaden 2010.

Inhaltsverzeichnis

0 Einleitung	1
1 Grundlagen des Magnetismus	3
1.1 Makroskopische magnetische Größen	3
1.1.1 Magnetisierung und Feld	3
1.1.2 Magnetische Flußdichte	6
1.1.3 Beispiel: Magnetische Feldlinien um einen Stabmagneten	7
1.1.4 H- und B-Feld	7
1.1.5 Einheiten	8
1.2 Magnetische Momente \Rightarrow Bausteine der Magnetisierung	8
1.2.1 Das BOHRSCHE Magneton	9
1.2.2 EINSTEIN-DE-HAAS-Effekt	10
1.2.3 Das magnetische Moment im äußeren Magnetfeld	11
1.2.4 Das BOHR-VAN-LEEUWEN-Theorem	12
1.2.5 LARMOR-(LANGEVIN)-Diamagnetismus (lokalisierte Elektronen, Rumpfelektronen)	13
1.2.6 Drehimpulse und Quantenzahlen	15
1.2.6.1 Der Bahndrehimpuls	15
1.2.6.2 Der Spindrehimpuls	16
1.2.6.3 Der LANDÉ-Faktor (Einzelelektron)	18
1.2.6.4 Übersicht Drehimpulse	19
1.2.6.5 Spin-Bahn-Wechselwirkung	19
1.2.6.6 Mehrelektronenzustände (L-S-Kopplung)	22
1.2.7 Multiplett-Aufspaltung (Spin-Bahn-Wechselwirkung)	26
1.2.7.1 $j - j$ -Kopplung	28
1.2.7.2 PASCHEN-BACK-Effekt	28
1.2.7.3 Wasserstoffatom	29
1.2.8 Kristallfeldwechselwirkungen	29
1.2.8.1 Beispiel 1: CrO ₂ : Cr ⁴⁺ -Ion oktaedrisch von O ²⁻ umgeben	32
1.2.8.2 Beispiel 2: Low-Spin- und High-Spin-Zustand (von Fe ²⁺)	33
1.2.9 JAHN-TELLER-Effekt	34
1.3 Ensembles nicht koppelnder magnetischer Momente	35
1.3.1 Paramagnetismus	35
1.3.1.1 Spezialfall: Das 2-Niveau-System	38

1.3.1.2	Anwendung von Paramagneten: Kühlung durch adiabatische Entmagnetisierung (Elektronensystem)	40
1.3.2	PAULI-Paramagnetismus der Leitungselektronen	42
1.3.2.1	Quantitative Betrachtung	43
2	Gekoppelte magnetische Momente	46
2.1	Dipol-Dipol-Wechselwirkung	46
2.2	Direkte Austauschwechselwirkung	47
2.2.1	Antisymmetrieprinzip	47
2.2.2	PAULI-Matrizen und Spinoren	48
2.2.3	Kopplung von zwei Spins (Singulett-, Triplet-Zustände)	49
2.2.4	Austauschwechselwirkung	50
2.2.5	Allgemeine Abstandsabhängigkeit von J	52
2.3	Direkte und indirekte Austauschwechselwirkung	54
2.3.1	Direkter Austausch	54
2.3.2	Superaustausch	54
2.3.3	Doppelaustausch	56
2.3.4	Indirekter Austausch in Metallen (RKKY-Wechselwirkung)	57
2.3.5	Weitere indirekte Austauschwechselwirkung	58
2.3.5.1	Anisotroper Austausch	58
2.3.5.2	Kinetischer Austausch	59
2.4	Das WEISSsche Modell des Ferromagnetismus	59
2.4.1	Molekularfeldnäherung	59
2.4.2	Die paramagnetische Phase und das CURIE-WEISS-Gesetz	62
2.4.3	Das WEISSsche Modell des Antiferromagnetismus: Molekularfeldnäherung	63
2.4.3.1	Die paramagnetische Phase ($T > T_N$)	64
2.4.3.2	Suszeptibilität eines Antiferromagneten	66
2.4.4	Ferrimagnetismus	67
2.4.5	Helimagnetismus	68
2.5	Das STONER-Kriterium	69
2.5.1	STONER-Verstärkung der Suszeptibilität	71
2.6	Der magnetische Phasenübergang - Dimensionalität und kritische Exponenten	71
2.7	Räumliche und Spindimensionalität	73
2.8	Magnetische Anisotropien	76
2.8.1	Die Formanisotropie	78
2.8.2	Magnetokristalline Anisotropie	80
2.9	Magnetische Domänen	85
2.9.1	Domänenwandenergie	85
2.9.1.1	Austauschenergie	85
2.9.1.2	Anisotropienergie	87
2.9.2	Domänenwandbreite	87
2.9.3	Magnetisierungsprozesse	90

2.9.4	Hart- und weichmagnetische Materialien	91
2.9.5	Beobachtung von Domänenwänden	91
3	Ummagnetisierungsprozesse	94
3.1	Uniaxiale Ummagnetisierungsprozesse	94
3.1.1	Eindomänige Magnetisierung (z.B. in Partikeln)	94
3.1.1.1	Magnetisierung entlang der harten Achse: $\vec{H} \perp \text{EA}$.	94
3.1.1.2	Magnetisierung entlang der leichten Achse: $\vec{H} \parallel \text{EA}$.	95
3.1.1.3	Beliebig angelegter Feldwinkel θ_0	96
3.2	Superparamagnetismus: zeitabhängige Ummagnetisierungsprozesse .	97
4	Exchange Bias Effekt	100
4.1	Austausch-Anisotropie	100
4.1.1	Phänomenologische Beschreibung der Austausch-Anisotropie .	100
4.1.2	Theoretische Modelle zur Austausch-Anisotropie	103
4.1.2.1	Ideale Grenzflächen - phänomenologisches Modell .	103
4.1.2.2	Ideale Grenzflächen - mikroskopisches Modell	105
4.1.2.3	Grenzflächeneffekte vs. langreichweite Wechselwirkung	106
5	Der Magnetwiderstand	108
5.1	Transversaler Magnetwiderstand	108
5.2	Anisotroper Magnetwiderstand (AMR)	110
5.3	Colossal Magnetoresistance (CMR)	110
5.3.1	JAHN-TELLER-Effekt	111
5.3.2	Doppelaustausch	111
5.3.2.1	Grenzen des Doppelaustauschmodells	112
5.4	HALL-Effekt	113
5.5	Extraordinary Magnetoresistance (EMR)	117
5.6	Riesenmagnetwiderstand (GMR)	119
5.6.1	Zwischenschichtkopplung	120
5.7	GMR-Effekt in Spin Valves	126
5.7.1	GMR in granularen Legierungen	128
5.8	Tunnelmagnetwiderstand (TMR)	129
5.9	Eigenschaften von Tunnelkontakte bestehend aus N/I/N, FM/I/FM, und FM/I/SL	131
5.9.1	Allgemeine Abhängigkeit des Tunnelstroms von der angelegten Spannung	131
5.9.2	N/I/N-Kontakte	132
5.9.3	FM/I/FM-Kontakte - Das JULLIÈRE-Modell	133
5.9.3.1	Quantitative Analyse von JULLIÈRE	135
5.9.4	Diskussion des Models	136
5.9.5	N/I/S Kontakt (S: Supraleiter)	137
5.10	Ballistischer Magnetwiderstand	144

6 Spindynamik	147
6.1 Spinwellen: Anregungen in magnetischen Systemen	147
6.1.1 Inelastische Streuung von Neutronen bzw. Photonen an Magnonen	153

0 Einleitung

Beispiele aus der Natur:

1. Magnetit (Fe_3O_4) → Kompassnadel (Magnetfelder bis 0.5 Tesla)
2. Permanentmagnete ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, CoSm - theoretische Obergrenze liegt bei ≈ 3 Tesla) → Elektromagnete
3. Erdmagnetfeld ($50\mu\text{T}$), Wetterleuchten

Erzeugung von Magnetfeldern:

1. Durch die Magnetisierungsdichte \vec{M} eines Festkörpers
2. Durch stromdurchflossene Leiter: wichtige Grundgleichungen hierzu sind die MAXWELL-Gleichungen, welche den Elektromagnetismus beschreiben:

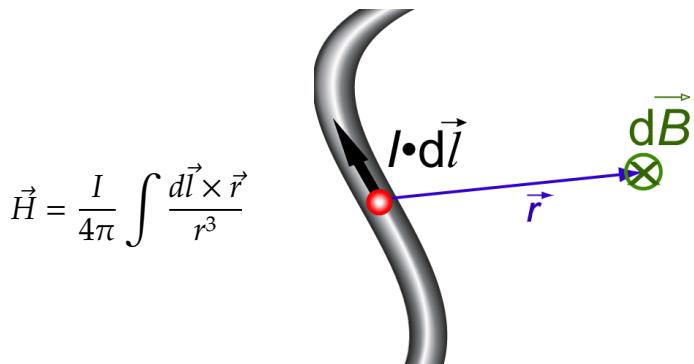
$$\text{GAUSSSches Gesetz} \quad \nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (\rho: \text{Ladungsdichte})$$

$$\text{GAUSSSches Gesetz} \quad \nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{magnetische Feld ist quellenfrei})$$

$$\text{FARADAYSches Gesetz} \quad \nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\text{AMPERESches Gesetz} \quad \nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

BIOT-SAVARTSches Gesetz:



Magnetfeldspulen: $H = \frac{N \cdot I}{L}$ (BITTERMAGNETE: bis zu 30 Tesla), limitiert durch

JOULESche Wärme → Metall schmilzt

Lösung:

Supraleitung: (Typ II: NbTi, Nb₃Sn) limitiert durch (a) hohe magnetfeldinduzierte Kräfte und (b) kritische Stromdichte des Supraleiters. Falls die kritische Stromdichte erreicht wird, wird der Supraleiter lokal normalleitend → Joulsche Wärme → explosionsartige Ausdehnung der Normalleitung → Quench (Zerstörung des Magneten, schlagartige Verdampfung des Heliums). Magnetfelder bis zu 40 Tesla möglich! Höhere Feldstärken von bis zu 600 Tesla möglich durch explosionsartige Feldkompression

BITTERMaget:

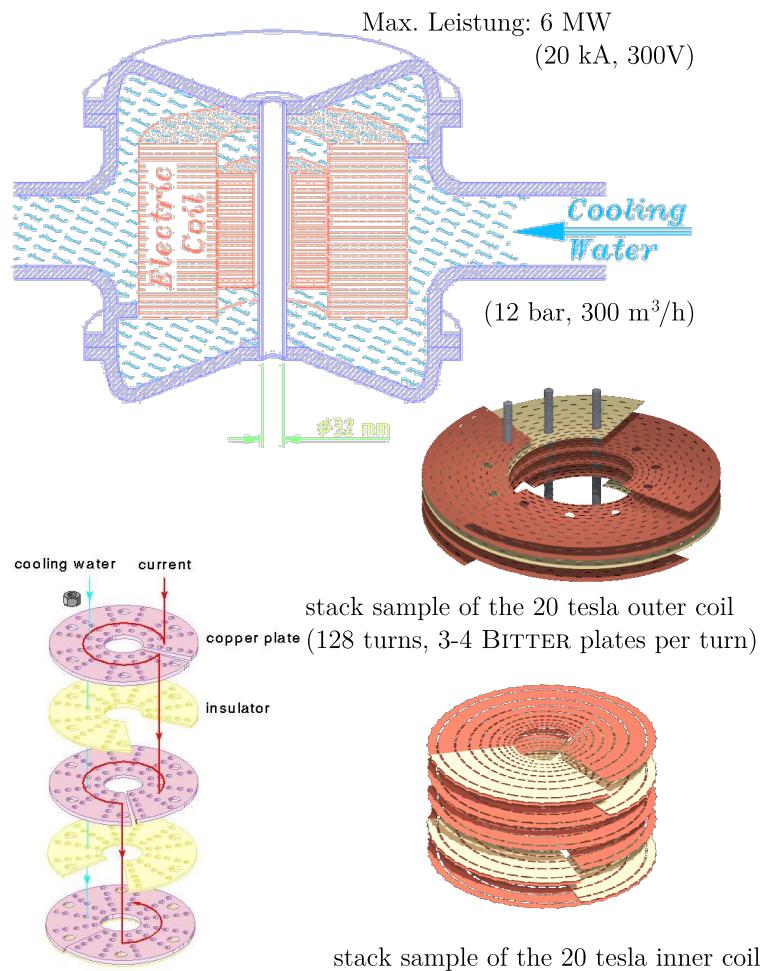


Abbildung 0.1: Schematischer Aufbau eines 20-Tesla-BITTERMagneten (Quelle: High Field Magnet Lab., Radboud University Nijmegen (NL), http://www.ru.nl/hfml/research/levitation/diamagnetic/bitter_solenoid/)

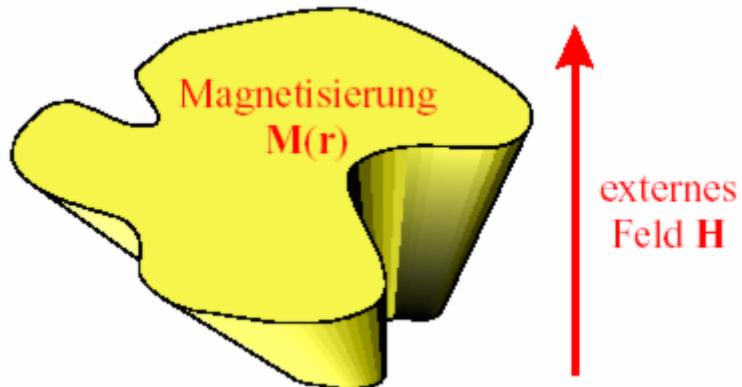
1 Grundlagen des Magnetismus

1.1 Makroskopische magnetische Größen

1.1.1 Magnetisierung und Feld

Eine magnetische Probe „antwortet“ dem äußeren Feld \vec{H} indem sie ein makroskopisches magnetisches Moment $\vec{\mu}_{\text{tot}}$ aufbaut. Man spricht dann vom „magnetisieren“ der Probe.

$$\vec{M} = \frac{\sum_i \vec{\mu}_i}{V} = \frac{\vec{\mu}_{\text{tot}}}{V}$$
$$\vec{\mu}_{\text{tot}} = \int_V \vec{M}(\vec{r}) dV$$



Die Magnetisierungsdichte \vec{M} besitzt die selbe Einheit wie das externe Feld \vec{H} :

$$[\vec{M}] = [\vec{H}] = \frac{\text{A}}{\text{m}} \quad , \quad \text{SI-Einheiten}$$

Die Einheit des magnetischen Moments $\vec{\mu}$ ist:

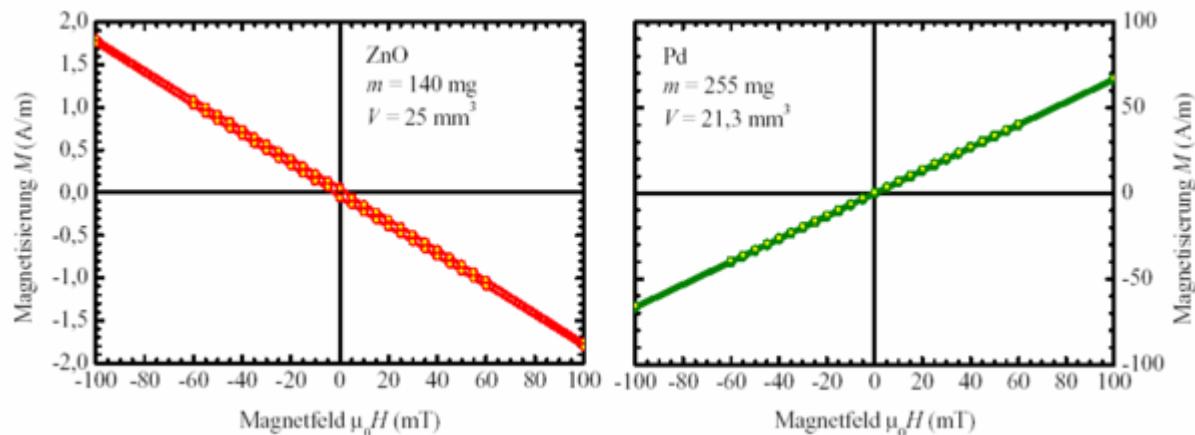
$$[\mu] = \text{Am}^2 = \frac{\text{J}}{\text{T}} \quad (\text{T: Tesla})$$

Der Proportionalitätsfaktor χ , der die Magnetisierungsdichte \vec{M} mit dem externen Feld \vec{H} verbindet, heißt magnetische Suszeptibilität (Antwortfunktion):

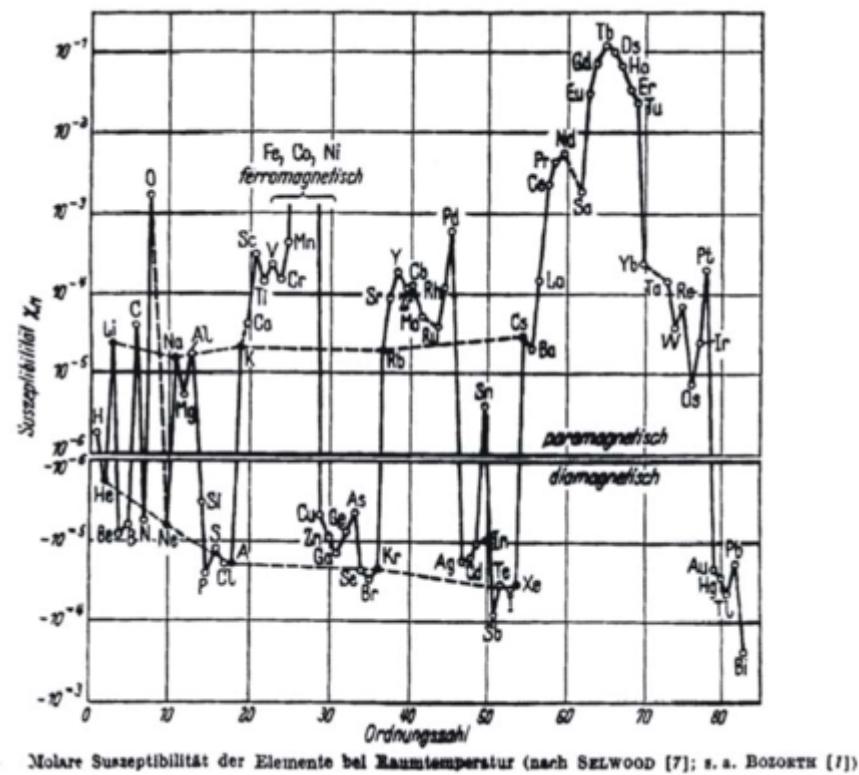
$$\vec{M} = \chi \vec{H}$$

Im Allgemeinen ist mit χ die Volumensuszeptibilität χ_V gemeint. Die Massensuszeptibilität lässt sich jedoch leicht mit der Dichte ρ berechnen: $\chi_g = \frac{\chi_V}{\rho}$. Desweiteren verwendet man auch die molare Suszeptibilität χ_{mol} bezogen auf das molare Gewicht.

Beispiele: ZnO und Pd



Eine Übersicht über die Suszeptibilität von verschiedenen Stoffen gibt die folgende Abbildung:

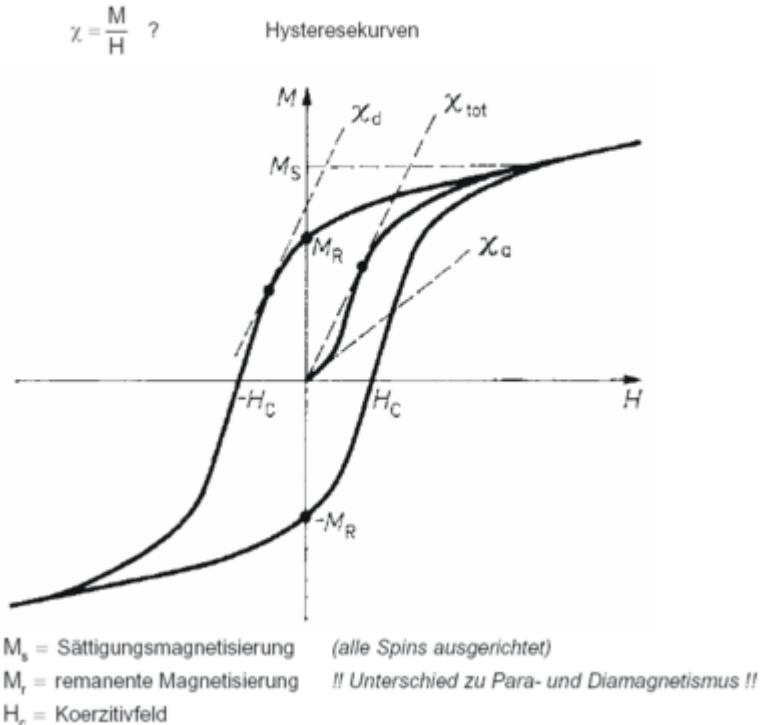


Fe, Co und Ni (3d-Übergangsmetalle), aber auch Gd, Tb, Ds (4f - Seltene Erden), haben jedoch viel höhere magnetische Suszeptibilitäten und zeigen ein hysteretisches

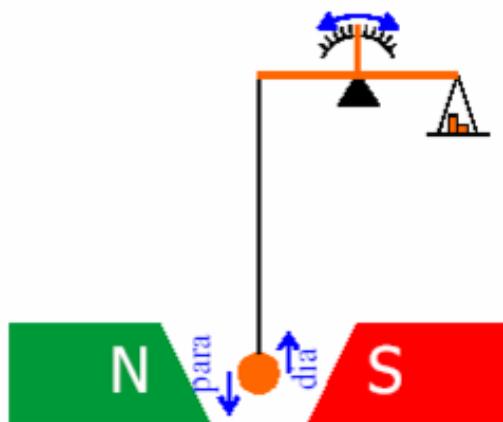
Verhalten in den $\vec{M} - \vec{H}$ -Kurven.

Exakterweise handelt es sich bei der Suszeptibilität um einen Tensor $\chi_{ij}(T, H)$, der von der Temperatur und dem äußeren Feld abhängt.

Situation bei ferromagnetischen Materialien weitaus komplizierter.



Experimentelle Bestimmung von χ : Die FARADAY-Waage



Schematischer Aufbau einer FARADAY-Waage

Bei der FARADAY-Methode wird aus der Kraftwirkung auf eine magnetische Probe in einem inhomogenen Magnetfeld die Suszeptibilität berechnet.
Hierzu wird die Probe an einer Waage hängend zwischen den Polschuhen eines Magneten positioniert.

Die Polschuhe besitzen eine besondere Form, die einen konstanten Feldgradienten $\frac{\partial H_y}{\partial z}$ über das Volumen der Probe erzeugt.

Das inhomogene Feld mit $\frac{\partial H_y}{\partial z} = \text{const.}$ übt auf die Probe eine Kraft $F_z = \chi V \mu_0 H_y \frac{\partial H_y}{\partial z}$ aus, welche man an der Waage durch eine Kompensation der Kraft durch $\Delta F = \Delta m g$ (Kräftegleichgewicht) bestimmen kann.

1.1.2 Magnetische Flußdichte

Man benötigt zwei verschiedene Vektorfelder zum Verständnis des Magnetismus

1. externes Feld \vec{H}
2. Magnetisierungsdichte \vec{M} (gegeben durch Spin- und Bahnmomente, sowie induzierte Momente)

Diese Größen wurden durch die magnetische Flußdichte (magnetische Induktion) $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$ miteinander verbunden.

Einheiten: $[B] = 1 \text{ T (Tesla)} = 1 \frac{\text{Vs}}{\text{m}^2}$

Im Vakuum gilt: $\vec{M} = 0 \quad \curvearrowright \quad \vec{B} = \mu_0 \vec{H}$

In Materie gilt:

$$\begin{aligned} \vec{M} &\neq 0 \quad , \quad \vec{M} = \chi \vec{H} \\ \rightarrow \vec{B} &= \mu_0 (\vec{H} + \chi \vec{H}) = \mu_0 \underbrace{(1 + \chi)}_{\mu_r} \vec{H} \end{aligned}$$

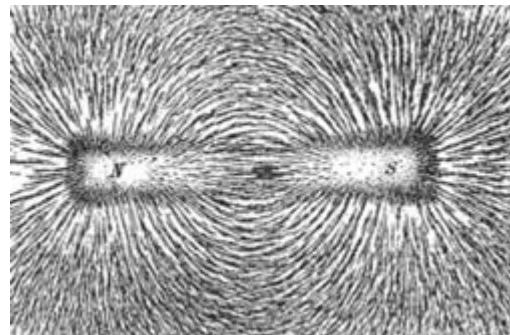
Vgl. cgs-System:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}, \quad \text{Vakuum } \vec{M} = 0 \quad \rightarrow \quad \vec{B} = \vec{H}$$

μ_r : magnetische Permeabilität

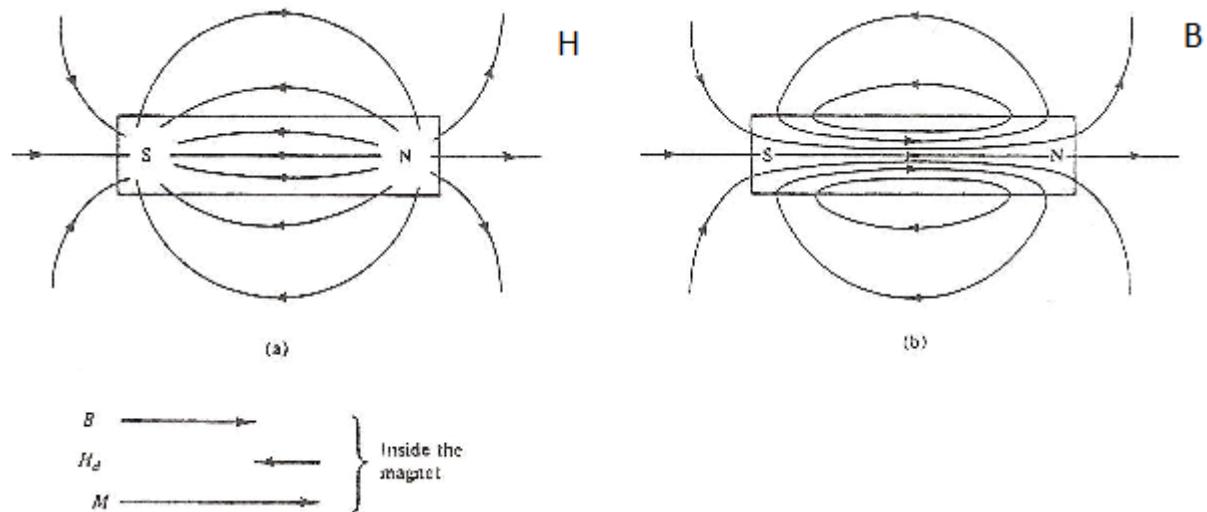
1.1.3 Beispiel: Magnetische Feldlinien um einen Stabmagneten

Die magnetischen Flusslinien um einen Stabmagneten können visualisiert werden, in dem man magnetisches Pulver auf diesen Dipol streut (Bitter-Methode).



1.1.4 H- und B-Feld

Die folgende Abbildung zeigt das H -Feld und das B -Feld in und außerhalb eines Stabmagneten. Dazu ist zu beachten, dass die Feldlinien außerhalb des Materials identisch verlaufen ($\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$), innerhalb jedoch aufgrund der Magnetisierung des Materials, \vec{M} , genau entgegengesetzt zeigen. Der Magnetisierungsvektor \vec{M} zeigt innerhalb eines magnetisierten Ferromagneten vom Süd- zum Nordpol. Das magnetische Feld \vec{H} zeigt vom Nord- zum Südpol.



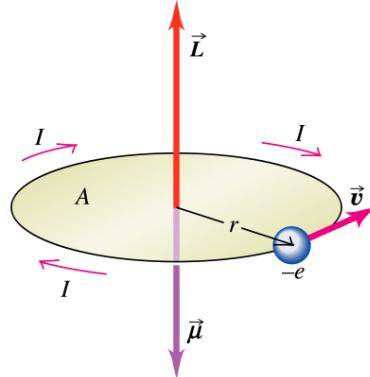
1.1.5 Einheiten

	SI-System	cgs-System
Magnetische Flußdichte \vec{B}	$1 \frac{\text{Vs}}{\text{m}^2} = 1 \text{ Tesla}$	10^4 G(auß)
Vakuumpermeabilität μ_0	$4\pi \cdot 10^7 \frac{\text{Vs}}{\text{A m}}$	$1 \frac{\text{G}}{\text{Oe(rsted)}}$
Magnetfeld \vec{H}	$1 \frac{\text{A}}{\text{m}}$	$4\pi \cdot 10^{-3} \text{ Oe}$
Magnetisierung \vec{M}	$1 \frac{\text{A}}{\text{m}}$	10^{-3} G
Magnetisches Moment $\vec{\mu}$	$(10^{-23}\mu_B \approx) 1 \frac{\text{A}}{\text{T}} = 1 \text{ A m}^2$	$10^3 \frac{\text{erg}}{\text{G}} = 10^3 \text{ emu}$

1.2 Magnetische Momente \Rightarrow Bausteine der Magnetisierung

klassischer Elektromagnetismus \Rightarrow Kreisstrom

$$\begin{aligned} d\vec{\mu} &= I \cdot d\vec{A} \\ \vec{\mu} &= \int d\vec{\mu} = I \int d\vec{A} \end{aligned}$$



Mit der Ladung des Kreisstromes, die ja von einem massebehafteten Teilchen getragen wird, ist ein Bahndrehimpuls verbunden, der parallel oder antiparallel zum magnetischen Moment eingestellt sein kann.

Es gilt:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L} \quad (1.1)$$

mit $\gamma < 0$ (wegen negativer Ladung). Dabei ist γ das gyromagnetische Verhältnis. Das magnetische Moment $\vec{\mu}$ tritt immer gemeinsam mit einem Bahndrehimpuls \vec{L} auf!

Bemerkung: Im Gegensatz dazu ist der elektrische Dipol $\vec{p} = \vec{d} \cdot q$ statisch, ist also nicht mit einem Drehimpuls verknüpft.

1.2.1 Das Bohrsche Magneton

Abschätzung des magnetischen Moments eines Elektrons, welches um einen Atomkern kreist (Wasserstoff).

Bemerkung: klassisch nicht möglich, da ein bewegtes Elektron elektromagnetische Strahlung emittiert und somit in den Kern stürzen würde → QM-Effekt

$$\begin{aligned} \text{Ladung } q = -e &\Rightarrow I = \frac{-e}{\tau} \\ \text{Zeit für einen Umlauf } \tau = \frac{2\pi r}{v} & \\ \mu = I \pi r^2 = -\frac{\pi}{\tau} r \cdot r \cdot e = -\frac{v r e}{2} = -\frac{e}{2 m_e} m_e v r = -\frac{e}{2 m_e} L_{\text{klass.}} \end{aligned},$$

wobei $m_e v r = L_{\text{klass.}}$ der klassische Bahndrehimpuls ist.

Aus der QM: Bahndrehimpuls ist gegeben in Einheiten von \hbar .

$$\mu = -\frac{e}{2 m_e} \cdot \hbar \equiv \mu_B \quad (1.2)$$

entspricht dem magnetischen Moment eines Elektrons, welches mit dem ersten Bohrschen Radius $0,529 \text{ \AA}$ um ein Proton kreist (Wasserstoffatom).

$$\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \frac{J}{T} = 9,274 \cdot 10^{-21} \text{ emu} \text{ (electro-magnetic units)}$$

$$\gamma = -\frac{e}{2 m_e}$$

1.2.2 EINSTEIN-DE-HAAS-Effekt

Demonstration der Verknüpfung von Magnetisierung und Drehimpuls!

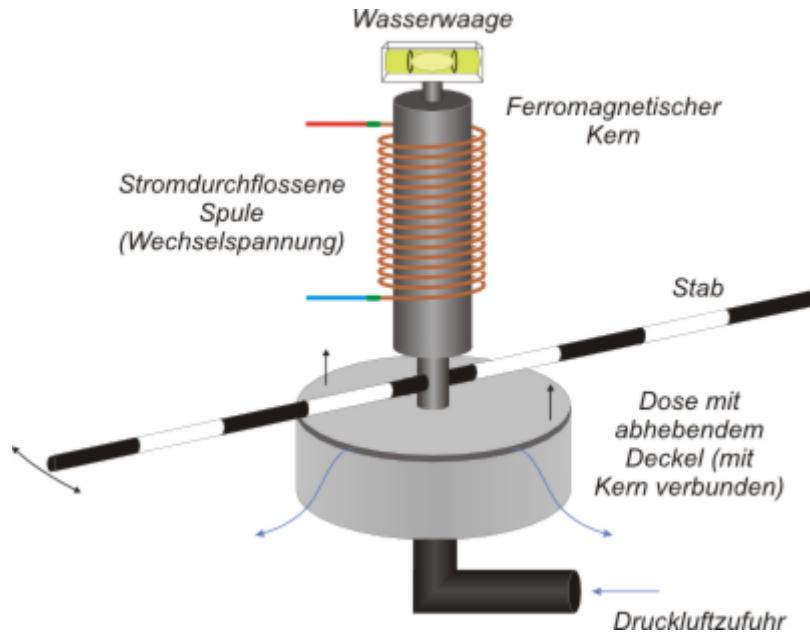


Abbildung 1.1: Schematischer Aufbau des EINSTEIN-DE-HAAS-Versuches

Spule aus: $\vec{M} = 0$

Spule ein: $M = M_{\max}$, alle Momente richten sich aus \rightarrow Drehmoment
 \rightarrow Magnet rotiert entgegengesetzt (Drehimpulserhaltung)

Magnetisierung erzeugt Rotation (Drehimpulserhaltung) \rightarrow EINSTEIN-DE-HAAS-Effekt, 1915

Rotation erzeugt Magnetisierung \rightarrow BARNETT-Effekt, 1914

1.2.3 Das magnetische Moment im äußeren Magnetfeld

Was passiert, wenn man ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ im Vakuum in ein äußeres \vec{B} -Feld steckt?

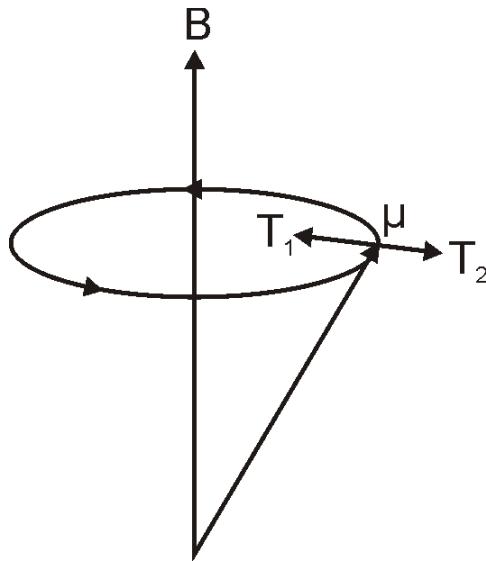
$$E_{\text{pot}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad \rightarrow \text{Minimum, wenn } \vec{\mu} \parallel \vec{B} \text{ (stabiler Zustand)}$$

Weiterhin ist mit dem magnetischen Moment ein Drehmoment $\vec{T}_1 = \vec{\mu} \times \vec{B}$ verbunden, welches das magnetische Moment in die Richtung parallel zum externen Feld zwingt. Dieser Kraft wirkt jedoch der Bahndrehimpuls entgegen.

Die zeitliche Änderung des Bahndrehimpulses ergibt ein Drehmoment \vec{T}_2 :

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{T}_2$$

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \frac{d\vec{L}}{dt} = \gamma \vec{T}_2 = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B} = \gamma \vec{T}_1 \quad , \quad \frac{d\vec{\mu}}{dt} \perp \vec{B}, \vec{\mu}$$



⇒ Präzessionsbewegung um das externe Magnetfeld mit der Präzessionsfrequenz:
 $\omega_L = |\gamma| B$ (LARMOR-Frequenz)

→ dynamische Prozesse im Magnetfeld.

Bemerkung: Beim elektrischen Dipol wirkt auch ein Drehmoment $\vec{T} = \vec{p} \times \vec{E}_{\text{el}}$, wobei hier \vec{p} das Dipolmoment und \vec{E}_{el} das elektrische Feld ist. Die damit verknüpfte Energie ist $E = -\vec{p} \cdot \vec{E}_{\text{el}}$, deren Minimum zu einer parallelen Stellung von Dipol und elektrischen Feld führt, ohne jedoch eine Präzessionsbewegung durchzuführen.

1.2.4 Das BOHR–VAN–LEEUWEN–Theorem

Doktorarbeit von BOHR (1911) und VAN LEEUWEN (1919) unabhängig voneinander.

Das BOHR–VAN–LEEUWEN–Theorem Bei endlichen Temperaturen und in allen endlichen elektrischen, magnetischen und thermischen Feldern ist die Nettomagnetisierung eines Ensembles von Elektronen im thermischen Gleichgewicht identisch null.

Beweis: Ein klassisches System von N Elektronen besitzt $3N$ Ortskoordinaten q_i und $3N$ Impulskoordinaten p_i .

Am Ort \vec{q} gilt:

$$\vec{\mu} = -\gamma \vec{L} = \frac{-e}{2} \vec{q} \times \vec{v}$$

$$\vec{\mu}_z = \sum_{i=1}^{3N} a_z^i(q_1, \dots, q_{3N}) \cdot \dot{q}_i$$

Die kanonischen Gleichungen lauten:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

mit $H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m} (p_i + eA)^2 + eV$, wobei A das Vektorpotential und V das elektrische Potential ist.

Kombiniert man diese Gleichungen, erhält man:

$$\vec{\mu}_z = \sum_{i=1}^{3N} a_z^i \cdot \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

Für die Gesamtmagnetisierung gilt:

$$M_z = \frac{\int dq_1, \dots, dq_{3N} dp_1, \dots, dp_{3N} \vec{\mu}_z \exp -\beta H}{\int dq_1, \dots, dq_{3N} dp_1, \dots, dp_{3N} \exp -\beta H}$$

wobei der Nenner die sogenannte kanonische Zustandssumme Z ist. Kombiniert man wiederum die letzten beiden Gleichungen, erhält man schlussendlich:

$$M_z = \frac{1}{Z} \int_{-\infty}^{\infty} dq_1, \dots, dq_{3N} dp_1, \dots, dp_{3N} \left(\sum_{i=1}^{3N} a_z^i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) \exp -\beta H = 0$$

Bemerkung: Zum selben Ergebnis kommt man durch eine Energiebetrachtung: Die LORENTZ-Kraft F_L steht senkrecht auf der Geschwindigkeit v der Elektronen, so dass sich zwar deren Richtung, nicht aber ihr Betrag ändert. Insbesondere bleibt die kinetische Energie und damit die Gesamtenergie beim Anlegen eines Magnetfeldes unverändert, weshalb die Volumenmagnetisierung Null sein muss.

Eine weitere Erklärung kann über skipping orbits (Abbildung 1.2) erfolgen: Elektronen

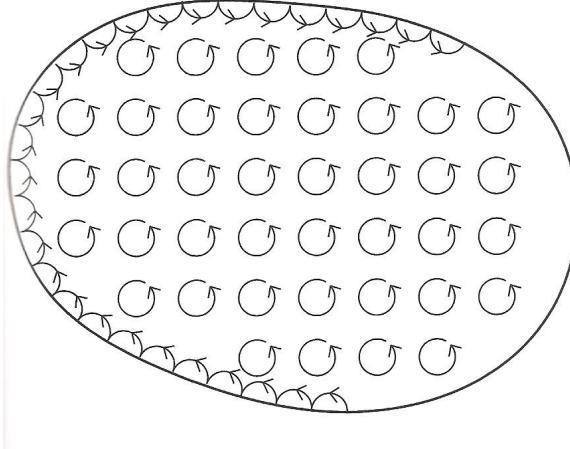


Abbildung 1.2: Veranschaulichung der skipping orbits

in einem klassischen System mit angelegtem magnetischen Feld bewegen sich auf zyklischen Orbits in diesem Fall entgegen dem Uhrzeigersinn im Material. Dadurch tragen sie zu einem Gesamtrehimpuls bei, welcher auch entgegen dem Uhrzeigersinn zeigt. Dieser Drehimpuls hebt sich exakt mit jenem auf, welcher von den Elektronen an der Oberfläche im Uhrzeigersinn erzeugt wird.

Dies ist ein schöner klassischer Beweis mit klassischen Gleichungen. Allerdings kann man mit der Annahme von stationären Kreisströmen (BOHR, QM) bereits den LARMOR-Diamagnetismus klassisch erklären.

1.2.5 LARMOR-(LANGEVIN)-Diamagnetismus (lokalisierte Elektronen, Rumpfelektronen)

Für ein Elektron, welches um einen Kern mit der Kernladungszahl Z kreist, gilt, dass die Zentrifugalkraft gleich der COULOMBKRAFT sein muss:

$$m \omega_0^2 r - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = 0$$

Damit erhält man:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 m r^3}}$$

Legt man noch zusätzlich ein externes Magnetfeld an, gilt nun mit der Lorentzkraft:

$$m \omega_0^2 t - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} - e \omega r B = 0$$

mit der charakteristischen Frequenz:

$$\omega = \omega_0 + \omega_L \quad \text{mit} \quad (\omega_L \ll \omega_0)$$

wobei ω_L die LARMORfrequenz ist mit $\omega_L = |\gamma| B$.

Man erhält also einen feldinduzierten Drehimpuls ($d\vec{L} = I_\omega \vec{\omega}$, mit I_ω : Trägheitsmoment), welcher ein zusätzliches Moment erzeugt:

$$d\vec{L} = I_\omega \vec{\omega}_L = m_e r_{x,y}^2 \vec{\omega}_L, \quad r_{x,y}^2 = x^2 + y^2 \quad \text{da Präzession in der x-y-Ebene}$$

$$\begin{aligned} d\vec{\mu}_z &= \gamma d\vec{L} = \gamma r_{x,y}^2 m_e |\gamma| B, \quad \gamma < 0 \\ d\vec{\mu}_z &= -\frac{e}{2m_e} r_{x,y}^2 m_e \left| \frac{e}{2m_e} \right| \vec{B} = -\left(\frac{e^2 r_{x,y}^2}{4m_e} \right) \vec{B} = -\frac{e^2 \langle r^2 \rangle}{6m_e} \vec{B} \\ \text{mit } \langle r^2 \rangle &= \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle = 3 \langle x^2 \rangle \quad \rightarrow \quad r_{x,y}^2 \quad \rightarrow \quad \frac{2 \langle r^2 \rangle}{3} \\ \chi_{\text{dia}} &= \frac{N_V d\mu_z}{H}, \quad N_V: \text{Anzahldichte der Atome} \\ &= \frac{N_V \mu_0 d\mu_z}{B} = -\frac{N_V e^2 \mu_0}{6m_e} \underbrace{\sum_{i=1}^Z \langle r^2 \rangle}_{\approx Z_{\text{eff}} \cdot r^2, \text{mit Ionenradius } r} \end{aligned}$$

Dabei ist die Summation über alle beitragenden Orbitale auszuführen.

χ_{dia} ist sehr groß für Elektronen mit großem Bahnradius, z.B. Benzol/Graphen (Abbildung 1.3).

Bemerkung: LENZsche Regel

Selbst Elektronen mit $l = 0$ (geradlinige Bewegung) werden aufgrund F_L auf Kreisbahnen gezwungen → induziert $\vec{\mu}$, welches der Ursache entgegengerichtet ist.

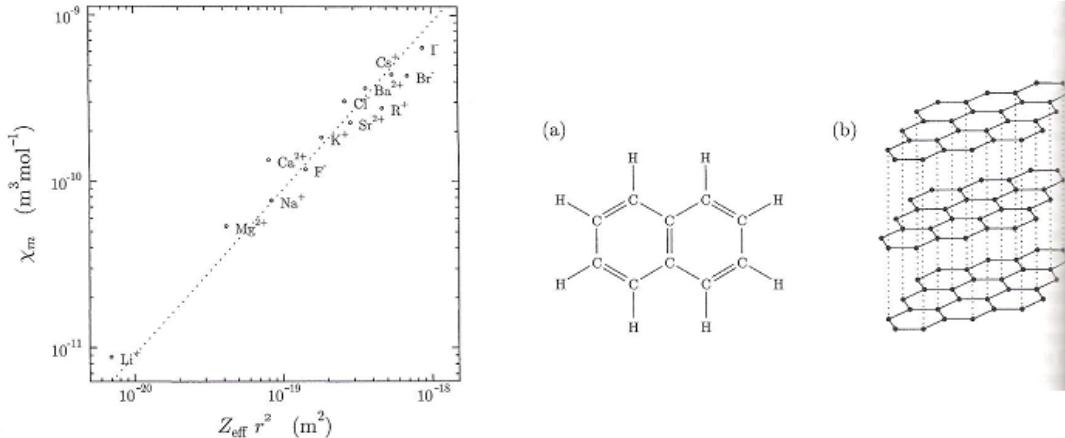


Abbildung 1.3: links: Gemessene diamagnetische molare Suszeptibilität von verschiedenen Ionen als Funktion von $Z_{\text{eff}} r^2$, wobei Z_{eff} die Anzahl an Elektronen in der äußersten Schale angibt, und r der Ionenradius ist, rechts: (a) Naphtalene besteht aus zwei zusammengesetzten Benzenringen, (b) Graphit.

1.2.6 Drehimpulse und Quantenzahlen

1.2.6.1 Der Bahndrehimpuls

Es gilt:

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e} \vec{l} = \mu_B \frac{\vec{l}}{\hbar} \quad (1.3)$$

Da der Bahndrehimpuls \vec{l} quantisiert ist, ist somit auch $\vec{\mu}_l$ quantisiert (kann aus der Schrödinger-Gleichung hergeleitet werden).

Die Lösung des Eigenwertproblems lautet:

$$|\vec{l}^2| = l(l+1)\hbar^2 \quad (1.4)$$

mit $l = 0, 1, \dots, n-1 \Rightarrow$ diskrete Werte für $|\vec{\mu}_l| = \sqrt{l(l+1)} \mu_B$ (n : Hauptquantenzahl).

Beachte: nur eine Komponente des Drehimpulses (z.B. $|\vec{l}_z|$) ist bei gleichzeitiger Messung von $|\vec{l}^2|$ scharf messbar (Unschärferelation, $[l^2, l_z] = 0$). Dabei ist \vec{l}_z die Projektion von \vec{l} auf die Quantisierungsachse (festgelegt durch das Magnetfeld).

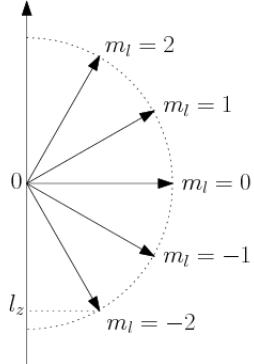
Es gilt:

$$|\vec{l}_z| = m_l \hbar \quad (1.5)$$

mit $m_l = -l, -l+1, \dots, l$. \Rightarrow z-Komponente des magnetischen Bahndrehimpulses ist ein ganzzahliges Vielfaches von μ_B : $|\vec{\mu}_{l,z}| = \mu_B \frac{|\vec{l}_z|}{\hbar} = \mu_B \frac{m_l \hbar}{\hbar} = \mu_B m_l$.

Grafische Veranschaulichung:

Quantisierungsachse z (gegeben durch magn. Feld)



Beispiel: $l=2 \Rightarrow |\vec{l}^2| = 6 \hbar^2$
und $|l_z| = -2\hbar, \dots, 2\hbar$ (5 Werte), $|\vec{l}| = \sqrt{6}\hbar > |l_z|$.
Richtung des gesamten Bahndrehimpulses ist nicht fest, sondern präzidiert um die Magnetfeldrichtung!

Bemerkung: Ein großes Magnetfeld führt zur Umverteilung der Zustände (gegeben durch BOLTZMANN-Faktor $\exp -\frac{E_{\text{mag}}}{k_B T}$). \Rightarrow Paramagnetismus

Bemerkung: Nur mit dem Bahndrehimpuls lassen sich einige optische Spektren (anomaler ZEEMAN-Effekt) nicht erklären! \Rightarrow Zusätzlicher Drehimpuls ist erforderlich!

1.2.6.2 Der Spindrehimpuls

\Rightarrow STERN–GERLACH-Versuch (1922, Abbildung 1.4): Strahl von Silberatomen wird durch einen magnetischen Feldgradienten geschossen (Länge: 30cm, Gradient: 1 T/cm). Die damalige Annahme, dass der Gesamtdrehimpuls $l = 1$ ist (Silber hat 47 Elektronen, davon 46 auf einer geschlossenen Bahn (kein Drehimpuls) und ein Leuchtelektron mit $l = 1$), hätte zu drei Maxima geführt.

Im Experiment wurde jedoch festgestellt, dass zwei Maxima auftraten. Dies liegt daran, dass Silver einen Gesamtdrehimpuls von $l = 0$ hat und es somit aufgrund des Bahndrehimpulses keine Aufspaltung gibt (Aufelektron in 5s Zustand). Somit muss ein zusätzlicher Drehimpuls existieren, der Spin:

$$\vec{\mu}_s = -g_e \frac{e}{2m} \vec{s}$$

Die Eigenwerte des Spins: $|\vec{s}^2| = s(s+1)\hbar$; $|\vec{s}_z| = \pm m_s \hbar$ mit $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

Es gilt:

$$E = -\mu_z B_z = -\frac{e}{2m} l_z B_z$$

$$\Rightarrow F_z = \frac{\partial}{\partial z} E = -\mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

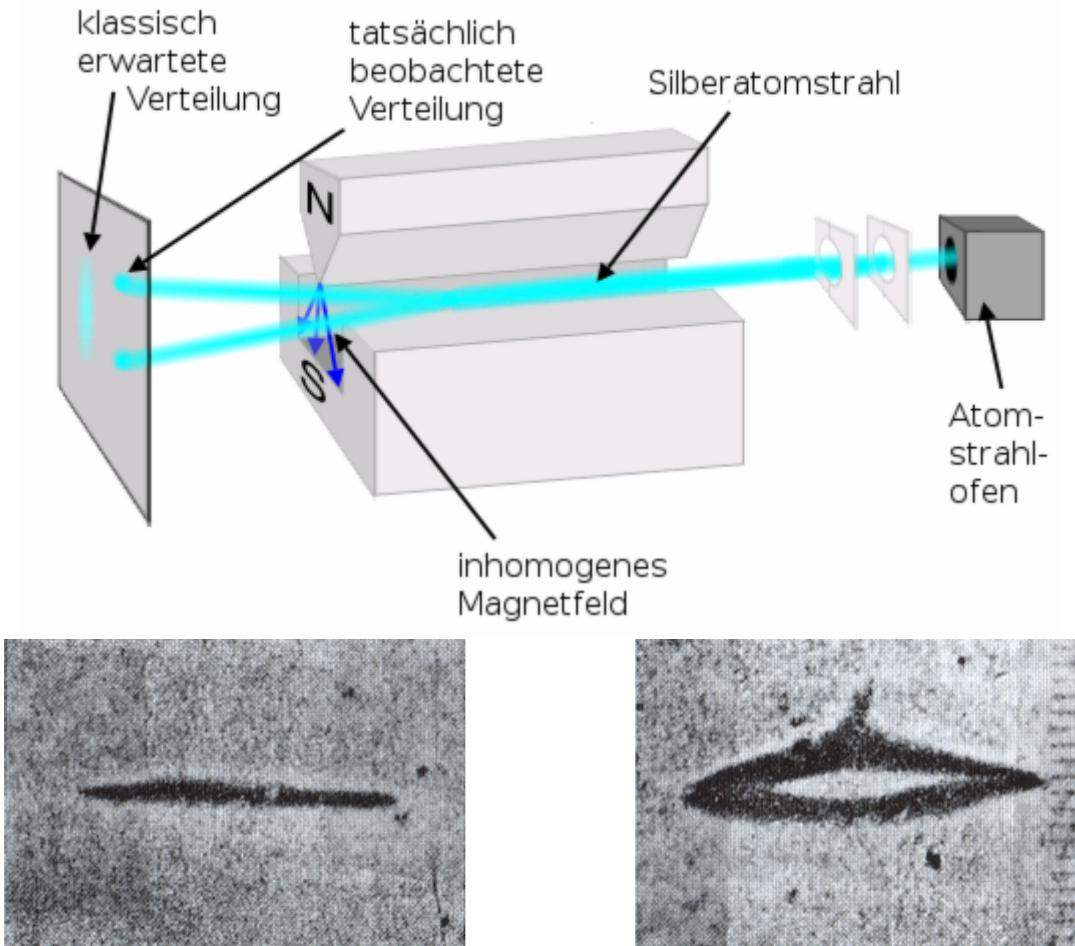


Abbildung 1.4: Oben: Versuchsaufbau des STERN–GERLACH-Experiments. Unten: Originalergebnisse des Versuchs von STERN und GERLACH. Links: ohne Magnetfeld, rechts: mit Magnetfeld

Dabei ist g_e nicht genau 2 (wie aus der DIRAC-Gleichung (relativistische SCHRÖDINGER-Gleichung) folgt) sondern $\approx 2,002\,319$ (Wechselwirkungsbeiträge der elektromagnetischen Wechselwirkung sind die Photonen, welche einen Drehimpuls besitzen). Das Spinmoment ist also bei gleichem Drehimpuls doppelt so groß!

$$g = 2 \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} + O(\alpha^2) \right)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon absorbiert wird, ist dabei proportional zu α , die, das zwei absorbiert werden, α^2 , usw.

Dabei ist α die SOMMERFELDSche Feinstrukturkonstante ($\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137,04}$). Der g -Faktor lässt sich aus der Störungstheorie der Quantenelektrodynamik exakt berechnen.

Die Deutung der Richtungsquantelung aufgrund halbzahligen Elektronenspin erfolgte durch GOUDSMIT und UHLENBECK (1925), ohne jedoch auf STERN und GERLACH

bezug zu nehmen.

1.2.6.3 Der LANDÉ-Faktor (Einzelelektron)

Bahn- und Spindrehimpuls eines **einzelnen Elektrons** addieren sich vektoriell zu einem Gesamtdrehimpuls:

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}.$$

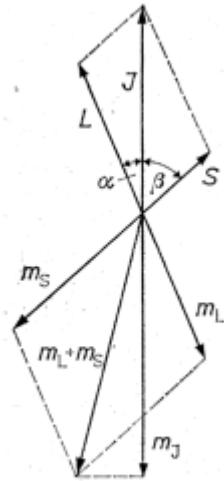
Für den Betrag des Gesamtdrehimpulses gilt:

$$|\vec{j}| = \sqrt{j(j+1)}\hbar$$

Dabei ist j die Gesamtdrehimpulsquantenzahl. Es gilt:

$$\begin{aligned} |\vec{j}| &= |\vec{l} \pm \vec{s}| = \left| l \pm \frac{1}{2} \right| = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots \\ |\vec{j}_z| &= m_j \hbar \quad \text{mit} \quad m_j = m_l + m_s \end{aligned}$$

d.h. jedes j spaltet im Magnetfeld in $2j+1$ Komponenten mit $m_j = -j, -j+1, \dots, j$ auf.



Gesamtdrehimpuls \vec{j} entspricht wieder einem magn. Moment $\vec{\mu}_j$, aber infolge der magnetomechanischen Anomalie tritt in der Verknüpfung wieder ein g-Faktor auf \Rightarrow LANDÉscher Faktor:

$$\begin{aligned} g_j &= \frac{3j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \\ |\vec{\mu}_j| &= g_j \sqrt{j(j+1)} \mu_B \end{aligned}$$

1.2.6.4 Übersicht Drehimpulse

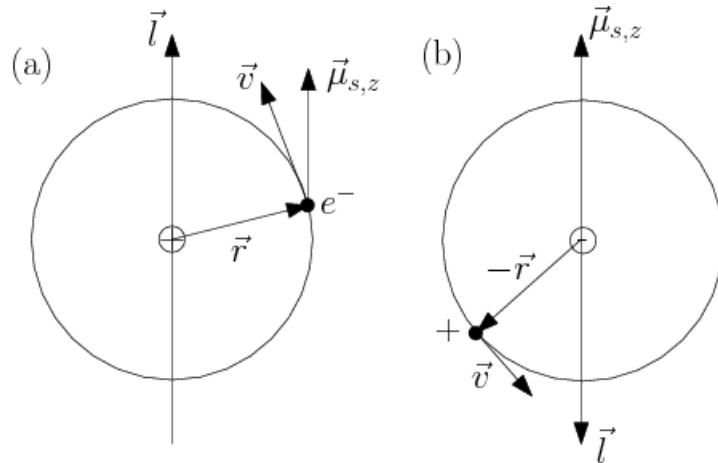
Die folgende Tabelle enthält eine Übersicht über alle behandelten Drehimpulse.

	Bahn	Spin	Total
Quantenzahl	$l = 0, 1, \dots, n - 1$	$s = \frac{1}{2}$	j mit $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$
Eigenwerte des Impulses	$ \vec{l} = \sqrt{l(l+1)}\hbar$	$ \vec{s} = \sqrt{s(s+1)}\hbar$	$ \vec{j} = \sqrt{j(j+1)}\hbar$
Eigenwerte der z-Komponente des Impulses	$l_z = m_l \hbar$ mit $m_l = -l, -l+1, \dots, l$	$s_z = m_s \hbar$ mit $m_s = \pm s$	$j_z = m_j \hbar$ mit $m_j = m_l + m_s$
magn. Moment	$ \vec{\mu}_l = \sqrt{l(l+1)} \mu_B$	$ \vec{\mu}_s = g_e \sqrt{s(s+1)} \mu_B$	$ \vec{\mu}_j = g \sqrt{j(j+1)} \mu_B$
z-Komponente des magn. Momentes	$\vec{\mu}_{l,z} = m_l \vec{\mu}_B$	$\vec{\mu}_{s,z} = g_e m_s \vec{\mu}_B$	$\vec{\mu}_{j,z} = g m_j \vec{\mu}_B$
g -Faktor	$g = 1$	$g_e \approx 2$	$g = \frac{3j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)}$

1.2.6.5 Spin-Bahn-Wechselwirkung

Halbklassische Herleitung

- (a) Im Ruhesystem des Atomkerns kreist das Elektron um den Kern
- (b) Im Ruhesystem des Elektrons kreist der Kern um das Elektron



Durch das umlaufende geladene Teilchen entsteht am Ort des Elektrons ein magnetisches Feld (BIOT-SAVARTSches Gesetz, Transformation in das Ruhesystem des

Elektrons → Proton läuft um mit ($-\vec{r}$):

$$\vec{B}_l = \frac{Ze\mu_0}{4\pi m_e} \frac{m_e \vec{v} \times (-\vec{r})}{r^3} = \frac{Ze\mu_0 \vec{l}}{4\pi m_e r^3}$$

Das Spindrehmoment wechselwirkt mit \vec{B}_l ! Dabei ist die Wechselwirkungsenergie:

$$V_{l,s} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_l = g_s \frac{e}{2m_e} \vec{s} \cdot \vec{B}_l$$

Dabei wurde der THOMAS-Faktor $\frac{1}{2}$ berücksichtigt (aufgrund Rücktransformation).

Weithin gilt nach obigen Formeln: $\vec{l} \cdot \vec{s} = \frac{1}{2} (\left| \vec{j} \right|^2 - \left| \vec{l} \right|^2 - \left| \vec{s} \right|^2)$.

Somit folgt für die Wechselwirkungsenergie:

$$V_{l,s} = \frac{a}{2} (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))$$

mit

$$a = \frac{Ze^2 \hbar^2 \mu_0}{8\pi m_e^2 r^3}$$

Bemerkung: $\frac{1}{r^3} \leftrightarrow \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r}$. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung verknüpft das Bahn- mit dem Spindrehmoment über das elektrostatische COULOMB-Potential V . Der Gradient $\frac{dV}{dr}$ ist groß bei großen Kernladungszahlen ($\propto Z^4$!).

Einfache energetische Betrachtung Es sind l und s in der Größenordnung von \hbar :

$$\frac{V_{l,s}}{V_C} = \frac{\frac{e^2 \hbar^2 \mu_0}{8\pi m_e^2 r^3}}{\frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{e^2}{r}} = \frac{2\hbar^2 \epsilon_0 \mu_0}{m_e^2 r^2}$$

Dabei ist r in der Größenordnung des Bohr-Radius. Es gilt:

$$a_0 = \frac{4\pi \epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$$

Und somit folgt:

$$\frac{V_{l,s}}{V_C} = \frac{2\hbar^2 \epsilon_0 \mu_0}{m_e^2 \frac{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^4}{m_e^2 e^4}} = \frac{e^4}{8\pi^2 \epsilon_0 \hbar^2} = \alpha^2 \approx \left(\frac{1}{137} \right)^2$$

wobei α die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante ist.

Die Spin-Bahn-Energieaufspaltung

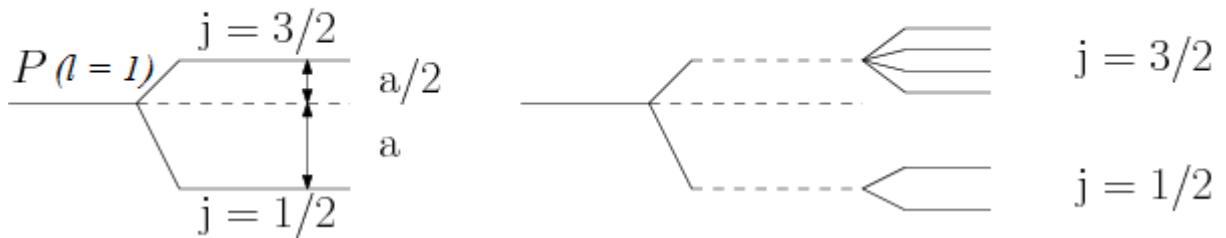
Einelektronenzustand: $s = \pm \frac{1}{2}$. Somit gilt:

$$\Delta E_{j,l} = V_{j,l} = \frac{1}{2} a \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right)$$

Für $|j = l \pm \frac{1}{2}|$ gilt $\Delta E_{l+\frac{1}{2},l} = \frac{a}{2} l$, $\Delta E_{l-\frac{1}{2},l} = -\frac{a}{2} (l+1)$. Somit folgt eine Energieaufspaltung (bereits durch Spin-Bahn-WW): $\Delta E = -\frac{a}{2}(2l+1)$. Für $l = 1$ ergibt sich somit eine Gesamtaufspaltung von $\frac{3}{2} a$.

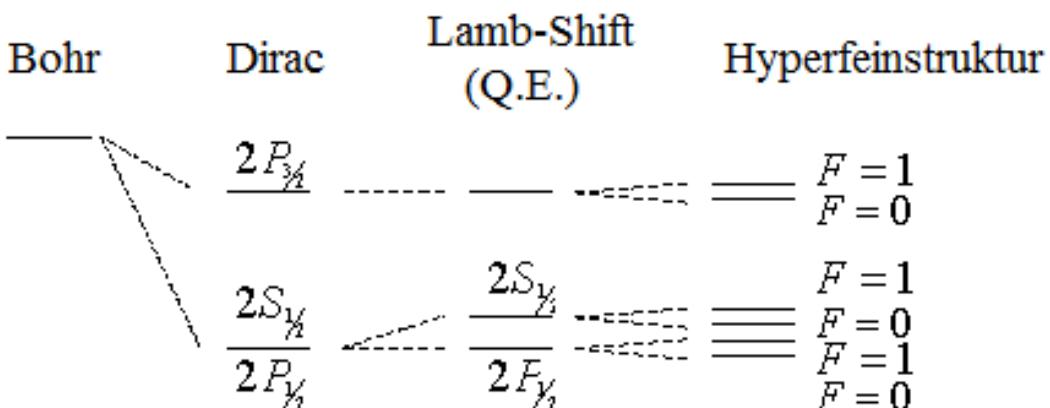
$$B = 0$$

$$B \neq 0$$



Weitere Korrekturbeiträge:

1. relativistische Massenzunahme (relat. Energiesatz)
2. DARWIN-Term (Zitterbewegung des Elektrons)
3. LAMB-Shift (Wechselwirkung der Elektronen mit ihrem eigenen Strahlungsfeld).
Die LAMB-Verschiebung ist ein Effekt der Quantenelektrodynamik (Vakuum-Fluktuation - 1947 von LAMB und RETHERFORD). Die relativistische SCHRÖDINGERgleichung (DIRAC-Gleichung) besagt, dass Zustände mit gleicher Hauptquantenzahl n und gleicher Gesamtdrehimpulsquantenzahl j entartet sind. Der LAMB-Shift erzeugt eine Aufhebung dieser Entartung.



4. Wechselwirkung mit dem Kernmoment $\mu_I = \gamma_K \vec{I} = g_I \frac{\mu_I}{\hbar} \vec{I}$ mit $\mu_I = \frac{m_e}{m_p} \mu_B = \frac{1}{1836} \mu_B$. Dabei ist I der Kernspin. Dies führt zur sogenannten Hyperfeinaufspaltung (Mössbauereffekt).

1.2.6.6 Mehrelektronenzustände (L-S-Kopplung)

Definition

$\vec{l}, \vec{s}, \vec{j}$ - einzelne Elektronen

$\vec{L}, \vec{S}, \vec{J}$ - Gesamtdrehimpulse

RUSSEL-SAUNDERS- oder L-S Kopplung

Die Wechselwirkung zwischen den Spinnmomenten untereinander und den Bahnmomenten untereinander ist größer als die Wechselwirkung zwischen den Spin- und den Bahnmomenten!

$$\begin{aligned}\vec{L} &= \sum_i \vec{l}_i \\ \vec{S} &= \sum_i \vec{s}_i \\ \vec{J} &= \vec{L} + \vec{S}\end{aligned}$$

Dabei gilt:

$$\begin{aligned}|\vec{L}| &= \sqrt{L(L+1)} \hbar \quad \text{mit } L=0,1,\dots \\ |\vec{S}| &= \sqrt{S(S+1)} \hbar \quad \text{mit } S=0, \frac{1}{2}, 1, \dots \\ |\vec{J}| &= \sqrt{J(J+1)} \hbar \quad \text{mit } J=0, \frac{1}{2}, 1, \dots\end{aligned}$$

Für die z-Komponenten des Drehimpulses gilt gleiches:

$$\begin{aligned}|\vec{L}_z| &= m_L \hbar, \quad m_L = -L, -L+1, \dots, L \\ |\vec{S}_z| &= m_S \hbar, \quad m_S = -S, -S+1, \dots, S \\ |\vec{J}_z| &= m_J \hbar, \quad m_J = -J, -J+1, \dots, J\end{aligned}$$

Das magnetische Moment und der g_J -Faktor berechnen sich analog:

$$\begin{aligned}|\vec{\mu}_J| &= g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \\ g_J &= \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}\end{aligned}$$

Besetzung von Elektronenzuständen - Grundzustände

PAULIPRINZIP: Ein Zustand (n, l, m_l, m_s) kann von nur einem Elektron besetzt werden (Antisymmetrieprinzip).

HUNDSche Regeln: empirisch gefunden aus spektroskopischen Daten.

1. Der Gesamtspin $S = \hbar \sum_i m_{s,i}$ ist maximal! Dies resultiert in einer Reduzierung der Coulomb-Wechselwirkung (Austauschloch). Grund: PAULIPRINZIP
2. Der Gesamtbahndrehimpuls $L = \hbar \sum_i m_{l,i}$ ist maximal. Dies resultiert in einer Reduzierung der Coulomb-Wechselwirkung (untersch. Orbitale besetzt).
3. Der Gesamtdrehimpuls ist $J = |L - S|$, falls die Schale weniger als bzw. genau halb voll ist und sonst $J = |L + S|$ (Spin-Bahn-Wechselwirkung).

Dabei gelten die Hundschen Regeln in absteigender Reihenfolge (erst wird Regel 1 erfolgt, dann Regel 2, dann Regel 3).

Nomenklatur:

$$2S+1 L_J$$

Dabei gilt folgende Tabelle:

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

Kästchenschema: 3d-Elektronen/4f-Elektronen

Beispiel: Fe^{2+} : $[\text{Ar}] 3\text{d}^6$

m_s	$-\frac{1}{2}$	\downarrow					
m_s	$\frac{1}{2}$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow
m_l	2	1	0	-1	-2		

$$S = 2$$

$$L = 2$$

$$J = L + S = 4$$

$5D_4$

$$g_j = \frac{3}{2}$$

$$\Rightarrow \mu_j = 3 \sqrt{5} \mu_B$$

Weiteres Beispiel: Eu^{3+} : $[\text{Xe}] \ 4f^7 \ 6s^2 \Rightarrow [\text{Xe}] \ 4f^6$.

m_s	$-\frac{1}{2}$							
	$\frac{1}{2}$	↑	↑	↑	↑	↑	↑	
	$\frac{3}{2}$	3	2	1	0	-1	-2	-3
m_l								

Es gilt also:

$$S = 3$$

$$L = 3$$

$$J = L - S = 0$$

$7F_0$

Für die 4f - Seltene Erden:

Tab. 3.4: Termschemata des Grundzustands von Seltenerdelementen (4f-Ionen). $p = \mu_{\text{eff}}/\mu_B$ ist mit dem Experiment verglichen. Die Experimente stammen von paramagnetischen Salzen bei Temperaturen oberhalb der Kristalfeldenergie.

Ion	Schale	S	L	J	Term	p_{Hund}	p_{Exp}
Ce^{3+}	$4f^1$	$1/2$	3	$5/2$	$^2F_{5/2}$	2,54	2,51
Pr^{3+}	$4f^2$	1	5	4	3H_4	3,58	3,56
Nd^{3+}	$4f^3$	$3/2$	6	$9/2$	$^4I_{9/2}$	3,62	3,5
Pm^{3+}	$4f^4$	2	6	4	5I_4	2,68	
Sm^{3+}	$4f^5$	$5/2$	5	$5/2$	$^6I_{5/2}$	0,85	1,74
Eu^{3+}	$4f^6$	3	3	0	7F_0	0,0	3,4
Gd^{3+}	$4f^7$	$7/2$	0	$7/2$	$^8S_{7/2}$	7,94	7,98
Tb^{3+}	$4f^8$	3	3	6	7F_6	9,72	9,77
Dy^{3+}	$4f^9$	$5/2$	5	$15/2$	$^6H_{15/2}$	10,63	10,63
Ho^{3+}	$4f^{10}$	2	6	8	5I_8	10,60	10,4
Er^{3+}	$4f^{11}$	$3/2$	6	$15/2$	$^4I_{15/2}$	9,59	9,5
Tm^{3+}	$4f^{12}$	1	5	6	3H_6	7,57	7,61
Yb^{3+}	$4f^{13}$	$1/2$	6	$7/2$	$^2F_{7/2}$	4,53	4,5
Lu^{3+}	$4f^{14}$	0	0	0	1S_0	0,0	0,0

Für die 3d - Übergangsmetalle:

Tab. 4.3: Magnetische Grundzustände der 3d-Übergangsmetalle. Die Werte für p sind angegeben in effektiven Magnetonenzahlen pro μ_B gemäß den Hundschen Regeln (p_{Hund}), ein Vergleich mit experimentell an paramagnetischen Salzen ermittelten Daten (p_{Exp}) bzw. berechnet unter der Annahme, dass $L = 0$, also $J = S$ ist ($p_{L=0}$).

Ion	Schale	S	L	J	Term	p_{Hund}	p_{Exp}	$p_{L=0}$
Ti ³⁺ , V ⁴⁺	3d ¹	1/2	2	3/2	² D _{3/2}	1,55	1,70	1,73
V ³⁺	3d ²	1	3	2	³ F ₂	1,63	2,61	2,83
V ²⁺ , Cr ³⁺ , Mn ⁴⁺	3d ³	3/2	3	3/2	⁴ F _{3/2}	0,77	3,85	3,87
Cr ²⁺ , Mn ³⁺	3d ⁴	2	2	0	⁵ D ₀	0	4,82	4,90
Mn ²⁺ , Fe ³⁺	3d ⁵	5/2	0	5/2	⁶ S _{5/2}	5,92	5,82	5,92
Fe ²⁺	3d ⁶	2	2	4	⁵ D ₄	6,70	5,36	4,90
Co ²⁺	3d ⁷	3/2	3	9/2	⁴ F _{9/2}	6,63	4,90	3,87
Ni ²⁺	3d ⁸	1	3	4	³ F ₄	5,59	3,12	2,83
Cu ²⁺	3d ⁹	1/2	2	5/2	² D _{5/2}	3,55	1,83	1,73
Zn ²⁺	3d ¹⁰	0	0	0	¹ S ₀	0	0	0

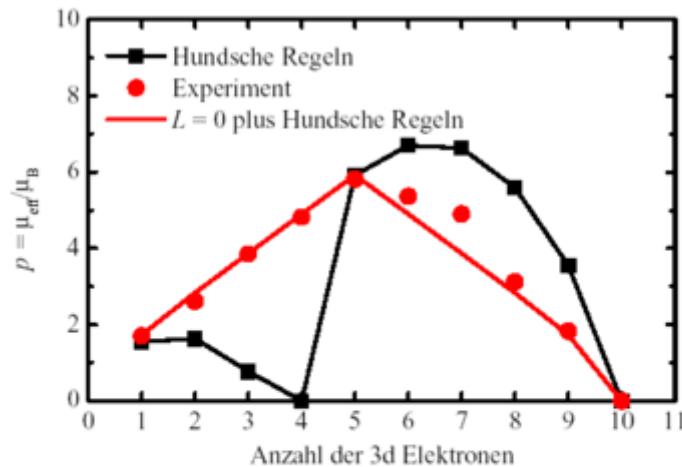


Bild 4.10: Effektives magnetisches Moment der 3d-Übergangsmetalle gemäß den Hundschen Regeln, experimentell ermittelt und unter Annahme der Auslöschung der Bahnmomente.

Für 3d Elemente ist $\mu_J \neq \mu_{\text{exp}}$, aber für $L = 0$ gute Übereinstimmung \Rightarrow orbital quenching!

Bemerkung: Auslöschung des Bahndrehimpulses \vec{L} aufgrund des elektrostatischen Kristalfeldes. Der Einfluss benachbarter Ionen erzeugt ein inhomogenes Kristalfeld
 \Rightarrow Aufhebung der L-S-Kopplung (2L+1 Unterniveaus spalten auf (Aufhebung der Entartung)) \Rightarrow Bahnmoment reduziert!

1.2.7 Multiplett-Aufspaltung (Spin-Bahn-Wechselwirkung)

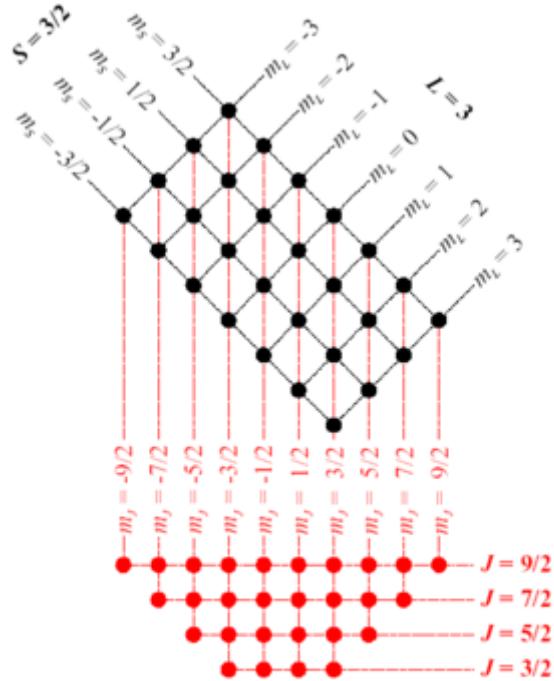


Bild 3.6: Die möglichen Kombinationen von $L = 3$ und $S = 3/2$ (schwarz) führen zu $J = 3/2, 5/2, 7/2$ oder $9/2$ (rot).

Für das folgende Beispiel gilt:

$$(2L+1)(2S+1) = 7 \cdot 4 = 28 = \sum_{\substack{L+S=\frac{9}{2} \\ L-S=\frac{3}{2}}} J(J+1)$$

Beispiel: Spinsinglett Es sei: $S = 0$ ($S_1 \neq S_2$), $J = L$.

Bahn-L	Multiplett	Entartung	m_s	m_l
0	1S	1	0	0
1	1P	3	0	$0, \pm 1$
2	1D	5	0	$0, \pm 1, \pm 2$

Beispiel: Spintriplett Es sei: $s_1 = s_2 \Rightarrow l_1 \neq l_2$. $S = 1$.

Bahn-L	Multiplett	Entartung	m_s	m_l
0	3S	3	$0, \pm 1$	0
1	3P	9	$0, \pm 1$	$0, \pm 1$
2	3D	nicht möglich, da $s_1 = s_2$ und $l_1 = l_2$		

Beispiel (aus obiger Tabelle) für $L = 1$. Es gibt also 9 Möglichkeiten:

m_S	0	1	-1	0	1	-1	0	1	-1
m_L	0	0	0	1	1	1	-1	-1	-1
m_J	0	1	-1	1	2	0	-1	0	-2

J kann also die Werte 2, 1, 0 annehmen $\rightarrow ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$!

Entartung von 3P wird durch die Spin-Bahn-Kopplung aufgespalten (ohne externes magnetisches Feld).

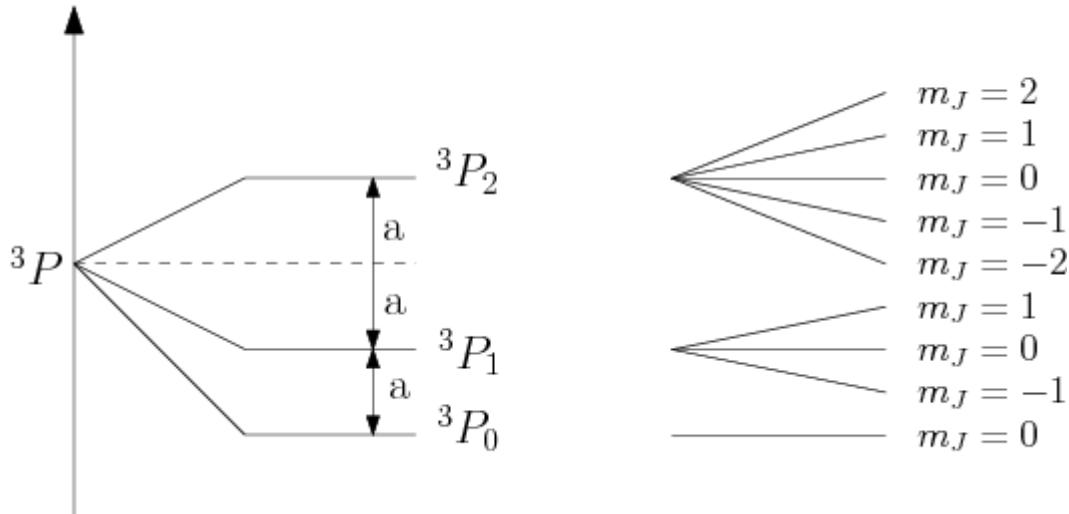
$$E_{LS} = \frac{1}{2} a (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2)$$

Für die Energiedifferenz gilt dann entsprechend:

$$\Delta E_{LS}(J, J-1) = \frac{1}{2} a [J(J+1) - (J-1)J] = a J$$

$$B = 0$$

$$B \neq 0$$



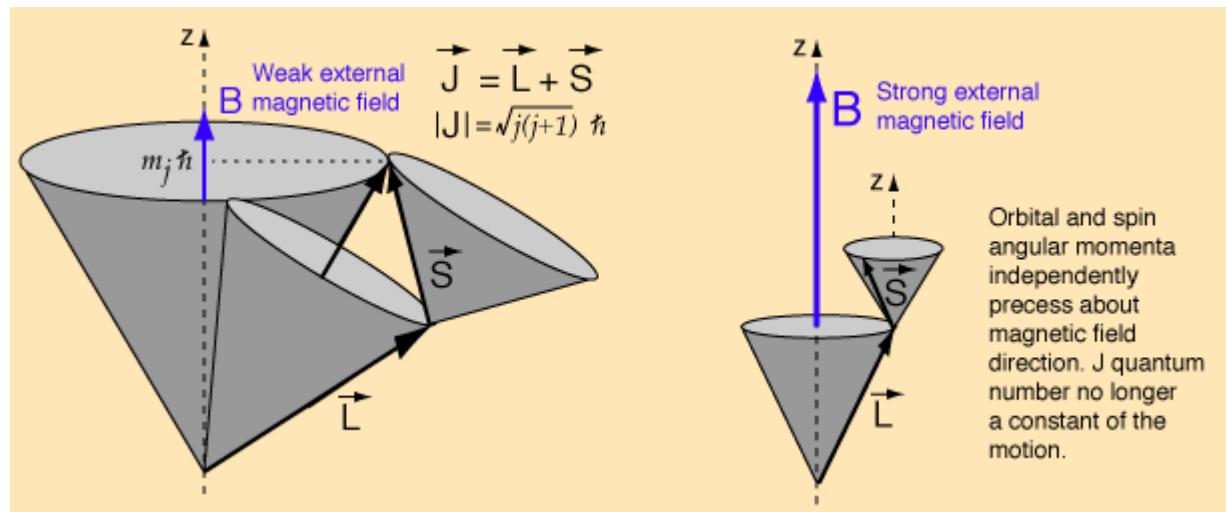
1.2.7.1 $j - j$ -Kopplung

$\frac{dV}{dr}$ groß, d.h. zunächst Kopplung der Bahn- und Spindmomente jedes einzelnen Elektrons:

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$$

$$\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$$

1.2.7.2 PASCHEN-BACK-Effekt



1.2.7.3 Wasserstoffatom



1.2.8 Kristallfeldwechselwirkungen

Bisher: Freie Ionen (magnetische Momente), die weder untereinander noch mit der Kristallumgebung wechselwirken

Jetzt: Einfluss der lokalen Umgebung (Kristallstruktur) auf die Energieniveaus eines Atoms/Ions

⇒ Betrachte zunächst die Form der verschiedenen Atomorbitale

⇒ von besonderer Bedeutung ist dabei die Winkelabhängigkeit der Elektronendichte (Aufenthaltswahrscheinlichkeit) (nur das s-Orbital ist sphärisch, p- und d- Orbitale zeigen eine ausgeprägte Winkelabhängigkeit!)

Die d-Orbitale werden gemäß ihrer räumlichen Orientierung in zwei Klassen eingeteilt (Abbildung 1.5):

1. t_{2g} -Orbitale: Orientierung zwischen den x -, y -, und z -Achsen: $d_{xy}, d_{xz},$ und d_{yz} .
2. e_g -Orbitale: Orientierung entlang der x -, y -, und z -Achse: d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$.

⇒ die nicht-sphärische Symmetrie der p- und d-Orbitale ist von Bedeutung, besonders wenn die lokale Umgebung ebenfalls nicht sphärisch ist. In Abbildung 1.6 ist in (a) das Ion in oktaedrischer Umgebung und in (b) in tetraedrischer Umgebung.

Wird ein 3d-Ion z.B. oktaedrisch von Sauerstoffionen koordiniert, so generieren die Elektronen in den Sauerstofforbitalen das sogenannte Kristallfeld

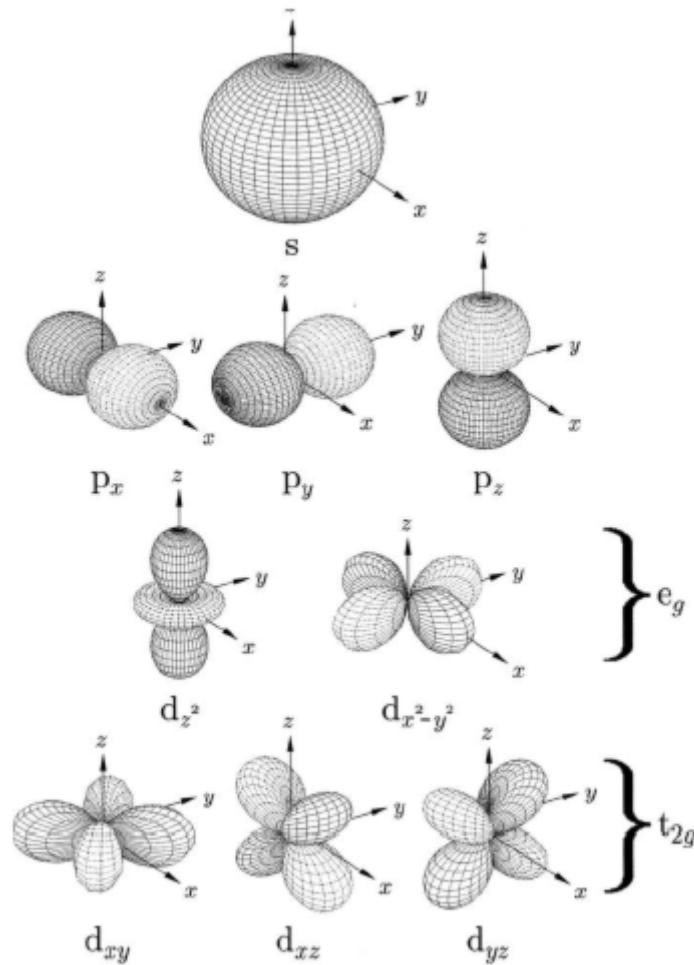


Abbildung 1.5: Einteilung der Orbitale in e_g und t_{2g}

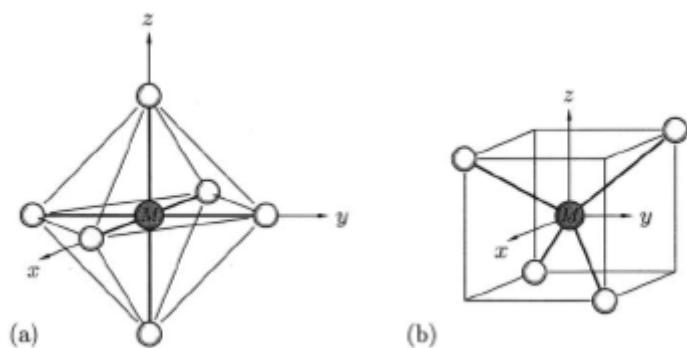


Abbildung 1.6: Zentralion in (a) oktaedrischer und (b) tetraedrischer Koordination

Oktaedrische Koordination mit Sauerstoffionen (Abbildung 1.7)

1. Die e_g -Orbitale haben starken Überlapp mit den p-Orbitalen des Sauerstoffs, d.h. Anhebung der Energie wegen der COULOMB-Wechselwirkung
2. Die t_{2g} -Orbitale weisen geringeren Überlapp mit den p-Orbitalen des Sauerstoffs auf, d.h. Absenkung der COULOMB-Energie.
3. die fünf 3d-Niveaus spalten auf in drei t_{2g} -Niveaus bei geringerer und zwei e_g -Niveaus bei höherer Energie

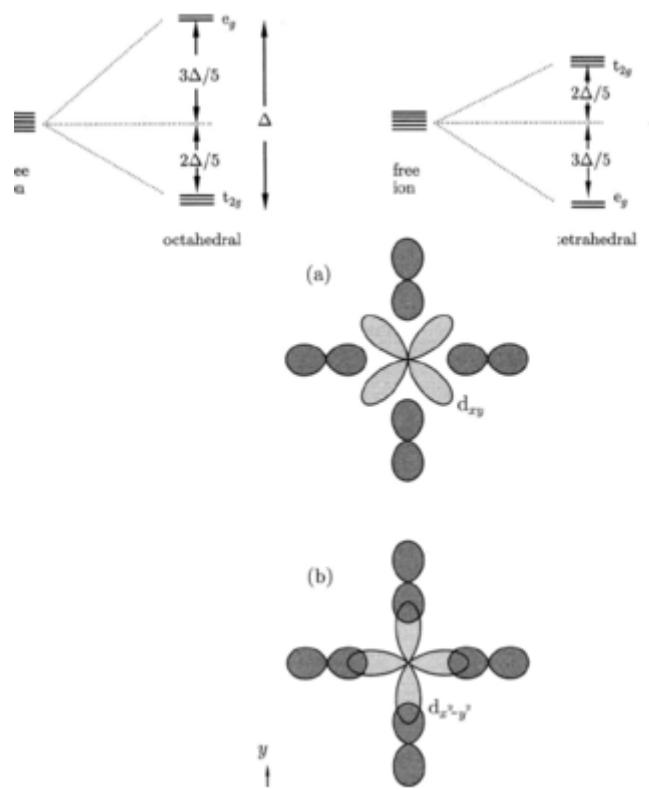


Abbildung 1.7: Aufspaltung der 3d-Niveaus bei oktaedrischer Koordination von Sauerstoff

Tetraedrische Koordination mit Sauerstoffionen

1. Verwende gleiche Symmetrieargumente
2. Die e_g Orbitale weisen geringeren und die t_{2g} Orbitale starkeren Überlapp mit den p-Orbitalen des Sauerstoffs auf.
3. 3 t_{2g} -Niveaus bei höherer und 2 e_g -Niveaus bei niedriger Energie

1.2.8.1 Beispiel 1: CrO₂: Cr⁴⁺-Ion oktaedrisch von O²⁻ umgeben

Siehe spinaufgespaltene Zustandsdichte von CrO₂, Abbildung 1.8 (im CrO₂ sind die Cr⁴⁺-Ionen oktaedrisch von O²⁻ Ionen umgeben).

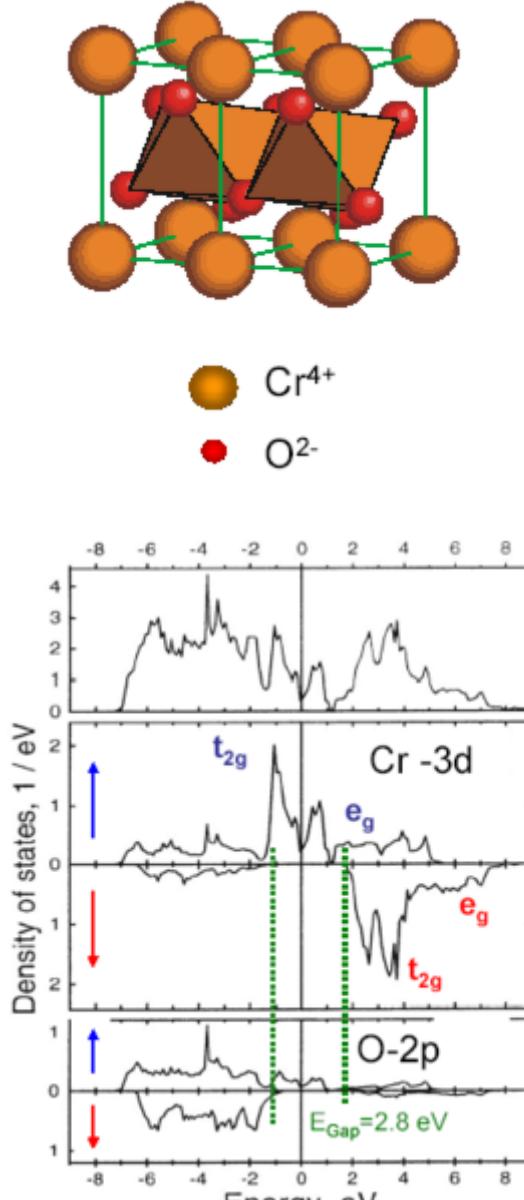


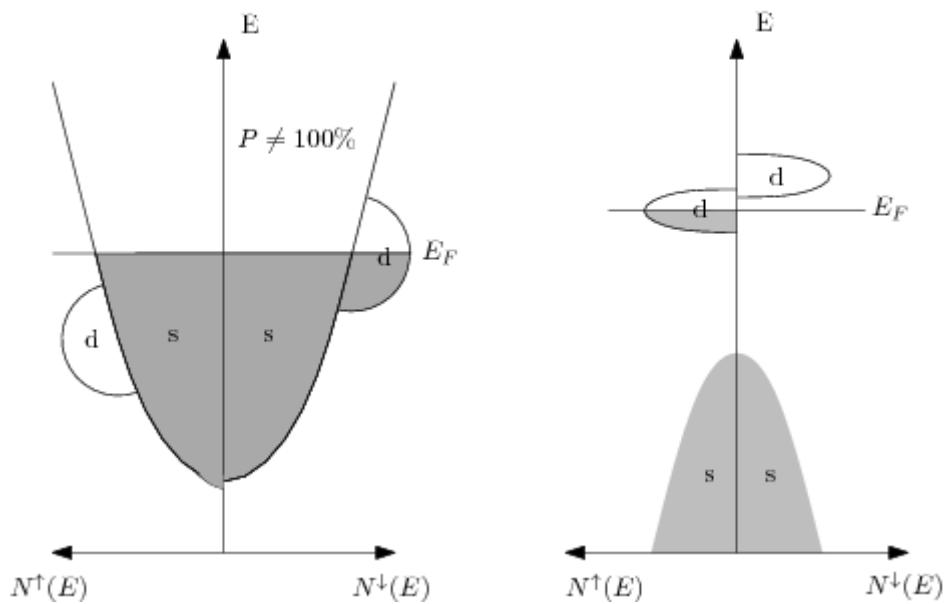
Abbildung 1.8: oben: Struktur von CrO₂, unten: Spinaufgespaltene Zustandsdichte von CrO₂

CrO₂ ist ein Halbmetall und besitzt eine Spinpolarisation von 90 – 98 % ($T_C = 395\text{ K}$). Dabei ist die Spinpolarisation wie folgt definiert:

$$P = \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{N_\uparrow + N_\downarrow}$$

Ferromagneten

Halbmetalle

**Abbildung 1.9:** Zustandsdichte bei Ferromagneten (links) und Halbmetallen (rechts)

Dabei liegt E_F in der Bandlücke (Abbildung 1.9).

1.2.8.2 Beispiel 2: Low-Spin- und High-Spin-Zustand (von Fe^{2+})

bisher: Hundsche Regeln beschreiben Grundzustandskonfiguration, d.h. Besetzung der Schalen mit Elektronen

⇒ magnetischer Grundzustand für 3d-Ionen

⇒ Beispiel: Fe^{2+} : 3d⁶; $S = 2, L = 2, J = 4$

⇒ Hierbei wurde jeglicher äußerer Einfluss, wie z.B. Kristallfeld, vernachlässigt

Bei Anwesenheit eines Kristallfeldes muss die Größe der Paarungsenergie (Coulomb-Energie bei Doppelbesetzung eines Zustandes mit zwei Elektronen ($\uparrow\downarrow$)) mit der Kristallfeldenergie verglichen werden:

(a) Kristallfeldenergie klein gegenüber Paarungsenergie: zunächst Einfachbesetzung aller Orbitale (Abbildung 1.10 (a), high-spin)!

„weak-field case“: High-Spin-Zustand: $S = 2$

(b) Kristallfeldenergie groß gegenüber Paarungsenergie: zunächst Doppelbesetzung der energisch tiefer liegenden Orbitale (Abbildung 1.10 (b), low-spin)!

„strong-field case“: Low-Spin-Zustand: $S = 0$ (t_{2g} vollständig gefüllt)

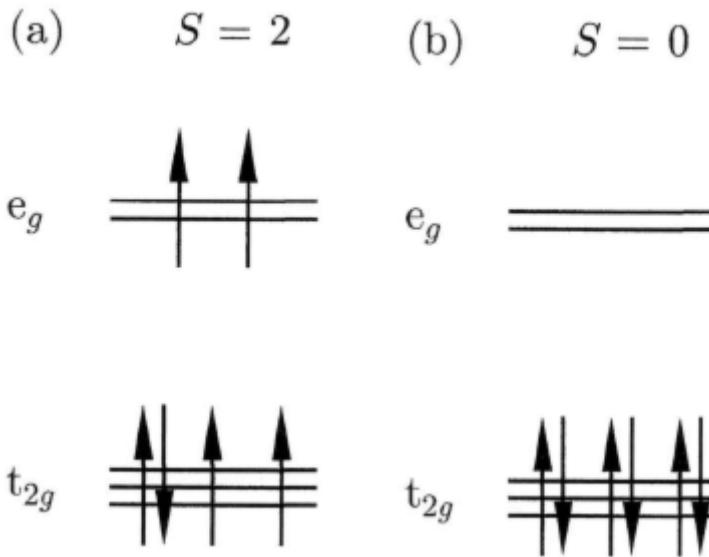


Abbildung 1.10: High-Spin- und Low-Spin-Zustand

1.2.9 JAHN–TELLER-Effekt

Bisher: Lokale Symmetrie (Kristallfeld) beeinflusst die elektronische Struktur und damit auch die magnetischen Eigenschaften.

Jetzt: Umkehrschluss, d.h. magnetische Eigenschaften haben einen Einfluss auf die Symmetrie der lokalen Umgebung.

Beispiel: JAHN–TELLER-Effekt für Mn^{3+} -Ionen (3d^4)

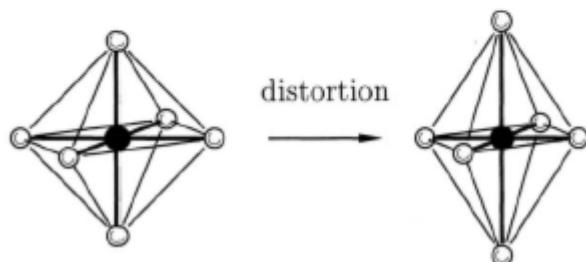
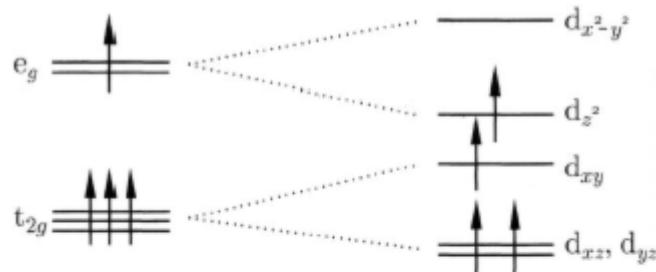
- ⇒ Mn^{3+} oktaedrisch koordiniert
- ⇒ Oktaeder aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Liganden und den d-Elektronen des Mn^{3+} -Ions verzerrt
- ⇒ Die dazu notwendige elastische Energie wird durch einen Gewinn an elektronischer Energie kompensiert
- ⇒ In z-Richtung wird durch die Verzerrung des Oktaeders die COULOMB-Abstoßung des d_z^2 -Orbitals bzw. die energetische Lage dieses Zustandes reduziert
- ⇒ Gleichzeitig wird das $d_{x^2-y^2}$ Niveau energetisch angehoben, da der Abstand zwischen dem Mn^{3+} -Ion und den Liganden in der $x - y$ -Ebene reduziert wird.
- ⇒ Diese Reduktion des Abstandes entlang der x - und y -Achsen beeinflusst die energetische Lage des d_{xy} - und d_{yz} -Niveaus weniger
- ⇒ Das d_{xy} -Niveau wird durch die Stauchung in der $x - y$ -Ebene angehoben

Bemerkung: Ein oktaedrisch umgebenes Mn⁴⁺-Ion würde diesen Effekt nicht zeigen, da kein Nettogewinn an elektronischer Energie vorliegt!

Energiebilanz des JAHN–TELLER-Effekts: Verzerrung kostet elastische Energie

⇒ Q beschreibt die Verzerrung entlang einer Koordinatenachse (normal mode)

⇒ Elastische Energie (siehe Hookesches Gesetz): $E(Q) = \frac{1}{2} M \omega^2 Q^2$



1.3 Ensembles nicht koppelnder magnetischer Momente

1.3.1 Paramagnetismus

Magnetisches Moment eines freien Atoms/Ions/Gitterbausteines gegeben durch:

$$\mu_{Jz} = -g m_J \mu_B$$

Statistische Mechanik: Zustand J habe Energie E_J , dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass der Zustand J besetzt wird:

$$p_J \propto \exp -\frac{E_J}{k_B T}$$

Dies ist der BOLTZMANN-Faktor. Mit der Normierung $\sum_J p_J = 1$ gilt dann:

$$p_J = \frac{\exp -\frac{E_J}{k_B T}}{\sum_J \exp -\frac{E_J}{k_B T}}$$

Die Energie des magnetischen Dipols (mit \vec{B} in z -Richtung):

$$E_J = -\vec{\mu}_{J,z} \cdot \vec{B}_z = m_J g \mu_B B_z$$

mit $m_J = +J, J-1, \dots, -J$.

Magnetisierung: $\vec{M} = (0, 0, M_z)$

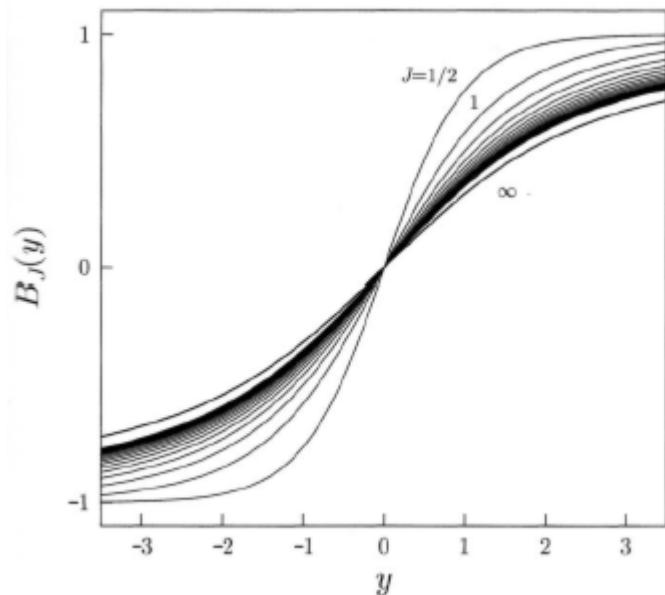
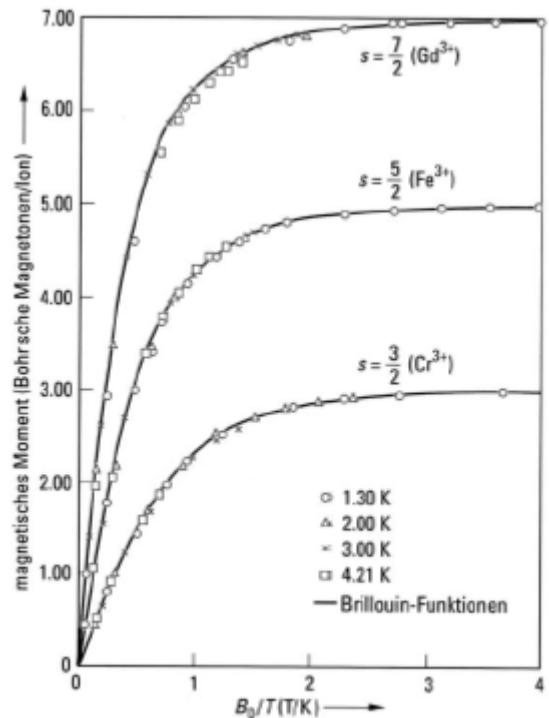
$$\begin{aligned} M_z &= N \langle \mu_{J,z} \rangle = N \sum_J \mu_{J,z} p_J \\ \mu_{J,z} &= -m_J g \mu_B \\ M_z &= N \sum_{m_J=-J}^J m_J g \mu_B \frac{\exp -\frac{m_J g \mu_B B_z}{k_B T}}{\sum_{m_J} \exp -\frac{m_J g \mu_B B_z}{k_B T}} \\ &= N g J \mu_B B_J(x) \end{aligned}$$

Dabei ist $B_J(x)$ die sogenannte BRILLOUIN-Funktion:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right)$$

mit

$$x = \frac{g J \mu_B B}{k_B T} \propto \frac{B}{T}$$



Sonderfälle:

1. $J \rightarrow \infty$: Die BRILLOUIN-Funktion entspricht der LANGEVIN-Funktion (klassischer Fall)

$$B_\infty(x) = L(x) = \coth x - \frac{1}{x}$$
2. $J = \frac{1}{2}$: $B_{\frac{1}{2}}(x) = \tanh x$
(2-Niveau-System)

Grenzfälle:

1. große Anregung: $x \gg 1 \Rightarrow gJ\mu_B B \gg k_B T$

$$\Rightarrow \coth x \rightarrow 1$$

$$B_J \approx \frac{2J+1}{2J} - \frac{1}{2J} = 1$$

$\rightarrow M(B)$ -Kurve sättigt. Es gilt: $M_S = N g J \mu_B$

Sei $B = 1$ Tesla, dann wird die Sättigung bei 1.3 Kelvin erreicht (Ordnung setzt

ein). Anwendung: adiabatische Entmagnetisierung

2. kleine Anregung: $x \ll 1 \Rightarrow \coth x \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3} \Rightarrow B_J = \frac{J+1}{3J} x$. In diesem Limit folgt dann für das mittlere magnetische Moment pro Ion:

$$\langle \mu_{J,z} \rangle = g J \mu_B B_J = \frac{p^2 \mu_B^2}{3 k_B T} B$$

mit der effektiven Anzahl Bohrscher Magnetonen $p = g \sqrt{J(J+1)}$. Aus $M_z = N \langle \mu_{J,z} \rangle$ folgt die Suszeptibilität

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{N p^2 \mu_B^2 \mu_0}{3 k_B T} = \frac{C}{T}$$

mit der CURIE-Konstanten C. Das ist das sogenannte CURIE-Gesetz.

1.3.1.1 Spezialfall: Das 2-Niveau-System

Für ein einzelnes Elektron (Spin $\pm \frac{1}{2}$) ohne Bahndrehimpuls ($l = 0$) gilt:

$$m_j = m_s = \pm \frac{1}{2} \quad , \quad g = 2$$

$$E_j = \pm \mu_B B_z$$

für den Fall von N Ionen mit jeweils einem Elektron mit nur zwei Zuständen ($j = \frac{1}{2}$, $m_j = \pm \frac{1}{2}$) gilt:

$$M_z = N \mu_B g \frac{1}{2} \frac{\exp \frac{x}{2} - \exp -\frac{x}{2}}{\exp \frac{x}{2} + \exp -\frac{x}{2}} = N \mu_B g \frac{1}{2} \tanh \frac{x}{2}$$

Dabei ist $x = g \mu_B \frac{B}{k_B T}$. Mit $g = 2$ (Spin!):

$$M_z = N \mu_B \tanh \frac{\mu_B B}{k_B T}$$

Für $x \ll 1$ gilt: $\tanh x \approx x$:

$$\chi = \frac{N \mu_B^2 \mu_0}{k_B T} = \frac{C}{T}$$

($\hat{p}^2 = 3$.)

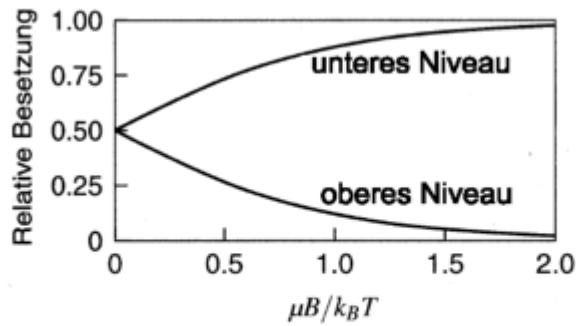


Abb. 5.8: Relative Besetzungszahlen eines 2-Niveau-Spinsystems im thermischen Gleichgewicht bei Temperatur T und Magnetfeld B . Das magnetische Moment ist proportional zur Differenz beider Kurven [aus Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (1999); Abb.14.3].

Vergleich: Die paramagnetische Suszeptibilität ist beim 2-Niveau-System bei Raumtemperatur typischerweise um einen Faktor 500 größer als die zuvor abgeleitete Larmorsche diamagnetische Suszeptibilität.

Sind also Atomrümpfe mit teilweise gefüllten Schalen und mit von null verschiedenem J vorhanden, dominiert der paramagnetische Beitrag den diamagnetischen der übrigen gefüllten Schalen.

Weitere Bemerkungen:

1. CURIE-Gesetz: $\chi \propto \frac{1}{T}$ eignet sich zur Thermometrie (Voraussetzung $\mu B \ll k_B T$)!
→ interessant bei tiefen Temperaturen im Zusammenhang mit magnetischen Kernmomenten. Bei genügend tiefen Temperaturen sind die elektronischen Momente ausgerichtet, die Kernmomente aber noch nicht, d.h. nur diese machen einen Beitrag zur T-Abhängigkeit.
2. Kernparamagnetismus: $m_{\text{Kern}} \approx 10^{-3} m_e \Rightarrow \chi_{\text{Kern}} \approx 10^{-6} \chi_e$
3. Weitere Arten des Paramagnetismus:
 - a) VAN VLECKScher Paramagnetismus: Berücksichtigt Wechselwirkungen mit höheren Energieniveaus in quantenmechanischer Störungstheorie 2. Ordnung
 - b) PAULI-Paramagnetismus der Leitungselektronen (s.u.)

Diese Anteile sind T -unabhängig.

1.3.1.2 Anwendung von Paramagneten: Kühlung durch adiabatische Entmagnetisierung (Elektronensystem)

Einige Kühlverfahren:

1. bis 77 K: flüssiges N₂
2. bis 4,2 K: flüssiges ⁴He
3. \approx 1 K: Abpumpen von flüssigem ⁴He
4. \approx 0,2 K: Abpumpen von flüssigem ³He
5. \approx einige mK:
 - a) ³He-⁴He-Entmischung (Verdampfen von ³He in ⁴He)
 - b) adiabatische Entmagnetisierung (Elektronensystem)
6. \approx einige μ K:
 - a) Adiabatische Kernentmagnetisierung (z.B. Kupfer)
 - b) optische Verfahren (Laserkühlung)

Spinentropie eines Systems aus N Ionen

Jedes Ion habe einen Spin (ergibt $2J + 1$ mögliche Zustände): sei T hinreichend groß, d.h. $k_B T \gg E_{\text{int}}$ (E_{int} ist die Wechselwirkungsenergie, die zu Spinausrichtung führt)
 \rightarrow Spinsystem völlig ungeordnet

Definition der Entropie S : für ein System mit W möglichen Zuständen gilt

$$S = k_B \ln W$$

bei hoher Temperatur: alle $2J + 1$ Zustände eines jeden Ions sind etwa gleich stark besetzt. Für nur einen Zustand ($W = 1$) gilt entsprechend $S = 0$ (volle Ausrichtung).

$\rightarrow W$ ist die Anzahl der Möglichkeiten, N Spins auf $2J + 1$ Zustände zu verteilen $\Rightarrow W = (2J + 1)^N$

dann ist die Spinentropie:

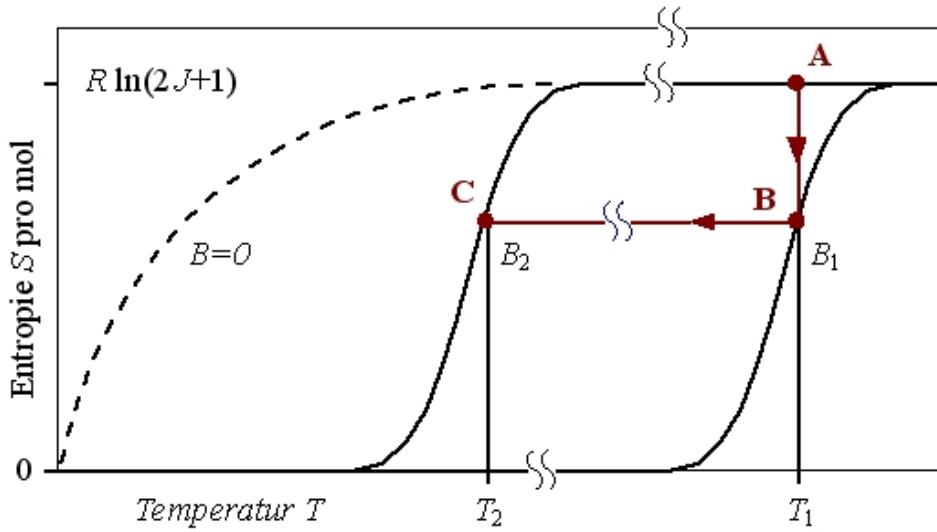
$$S = k_B \ln (2J + 1)^N = N k_B \ln (2J + 1)$$

Anlegen eines Magnetfeldes B : die $2J + 1$ Zustände werden energetisch getrennt:

1. tiefer liegende Niveaus werden stärker besetzt (Ausrichten der Spins)
2. Entropie sinkt (thermische Ankopplung an das Wärmebad (z.B. Helium-Gas))

Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände $m = -J, \dots, J$ ist proportional zu $\exp -\frac{E_m}{k_B T}$ mit der Energie $E_J = -m_J g \mu_B B$ im Magnetfeld B ($\Rightarrow \sigma = \sigma(\frac{B}{T})$).

Adiabatische Entmagnetisierung



1. Vorkühlung bis $T_1 = 1\text{K}$ im Feld $B = 0 \rightarrow$ Punkt A
2. Feld einschalten ($B = 1 - 5$ Tesla) bei $T = const.$ $\rightarrow \sigma$ sinkt \rightarrow Punkt B
3. Probe thermisch isolieren, da die Entropie sich nicht ändert, wenn keine Wärmeenergie mit der Umgebung ausgetauscht werden kann.
4. Feld abschalten. Die Entropie des Spinsystems steigt, aber die Entropie des Gitters nimmt ab (Gesamtentropie bleibt gleich): $\sigma = const.$ $\rightarrow T_S$ sinkt \rightarrow Übertragung T_S auf T_{Gitter} \rightarrow Punkt C.

Temperaturverlauf der Entropie

- Vorkühlung auf ca. 1 K \rightarrow Spinentropie überwiegt gegenüber Gitterentropie
- weiteres Abkühlen: Entropie bleibt ungefähr konstant, solange kein magnetischer Ordnungsprozess einsetzt
- unterschreitet $k_B T$ die Wechselwirkungsenergie E_{int} :
 - \rightarrow Einsetzen magnetischer Ordnung
 - \rightarrow starker Abfall der Entropie (limitiert die tiefste Temperatur, die durch adiabatische Entmagnetisierung erreicht werden kann)
 - \rightarrow Lösung: Durch Reduktion der Wechselwirkung (Verdünnung des paramagnetischen Anteils) kann diese Grenztemperatur weiter nach unten schieben
- im magnetischen Feld fällt die Entropie wegen der induzierten magnetischen Ordnung bereits bei höheren Temperaturen auf sehr kleine Werte

Bemerkung: Kernentmagnetisierung: Kernmomente und ihre Wechselwirkungen sind wesentlich schwächer als die elektronischen Momente

⇒ noch tiefere Temperaturen erreichbar

Erreichte Werte: bis $\sim 300 \text{ pK}$ im Spinsystem von Rhodium

Ein ähnliches Prinzip - die adiabatische Abkühlung am CURIE-Punkt - wird auch für Kältemaschinen knapp unterhalb der Raumtemperatur (z.B. Gd, $T_C = 16^\circ\text{C}$) untersucht.

1.3.2 PAULI-Paramagnetismus der Leitungselektronen

Bisher hatten wir nur den magnetischen Beitrag lokalisierter Momente berücksichtigt (Isolatoren, Gase).

Nun: Betrachte freies Elektronengas: Abschätzung der Suszeptibilität mit dem CURIE-Gesetz ($\chi = N \mu_0 \mu_B^2 \frac{1}{k_B T}$).

Mit:

- $N \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$
- $\mu_B = 9,3 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$
- $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

Somit ist $\chi = 3 \cdot 10^{-4}$ bei Raumtemperatur.

experimentelle Beobachtung:

1. χ bei Raumtemperatur nur ca. 10^{-6}
2. M bzw. χ ist unabhängig von T .

W. PAULI (1927) → FERMI-DIRAC-Statistik berücksichtigen

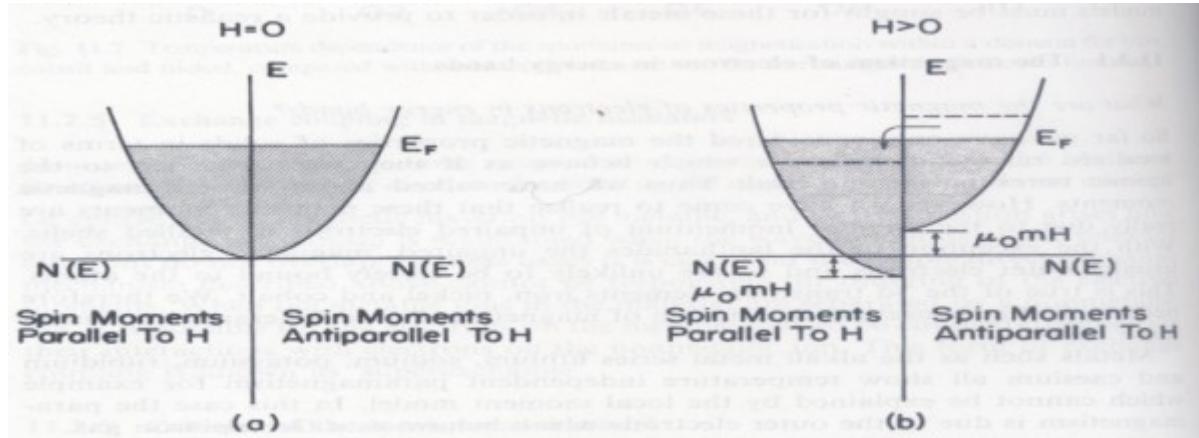
Entscheidend bei der Bestimmung der relativen Besetzung (Elektronenspin parallel oder antiparallel zum magnetischen Feld) des 2-Niveau-Systems ist, dass nur Elektronen aus dem Energiebereich $k_B T$ um die FERMI-Energie E_F ihre Spinrichtung infolge thermischer Anregungen ändern (bei allen anderen Zuständen unterhalb E_F sind jeweils beide Spinrichtungen besetzt) können ⇒ Verringerung der Suszeptibilität um Faktor $\frac{k_B T}{E_F} = \frac{T}{T_F}$ mit

$$E_F = k_B T_F$$

Mit $T_F \approx 10^4 \text{ K}$ ist damit die Suszeptibilität bei Raumtemperatur auf ca. 3 % reduziert.

Die T -Abhängigkeit in M , bzw. χ fällt weg wegen:

$$\chi \approx \frac{k_B T}{E_F} \frac{N \mu_B^2 \mu_0}{k_B T} = \frac{N \mu_B^2 \mu_0}{E_F}$$



1.3.2.1 Quantitative Betrachtung

Berechnung der paramagnetischen Suszeptibilität eines freien Elektronengases für $k_B T \ll E_F$. Sei dazu E die Energie bei $B = 0$ (Entartung der Zustände mit Spin-up und Spin-down).

Die FERMI-Verteilungsfunktion $f(E)$ und die Zustandsdichte $D(E)$ des freien Gases sind (s. Abbildung 1.11):

$$f(E) = \frac{1}{\exp \frac{E-E_F}{k_B T} + 1}$$

$$D(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot E^{\frac{1}{2}}$$

$$N = \int_0^{\infty} f(E) D(E) dE$$

Bei $B \neq 0$ wird die Entartung der Elektronen mit entgegengesetztem Spin aufgehoben, d.h.

1. Energieabsenkung für Spin-up (parallel B -Feld): $E \Rightarrow E^\uparrow = E - \mu_B B$
2. Energieerhöhung für Spin-down (antiparallel B -Feld): $E \Rightarrow E^\downarrow = E + \mu_B B$

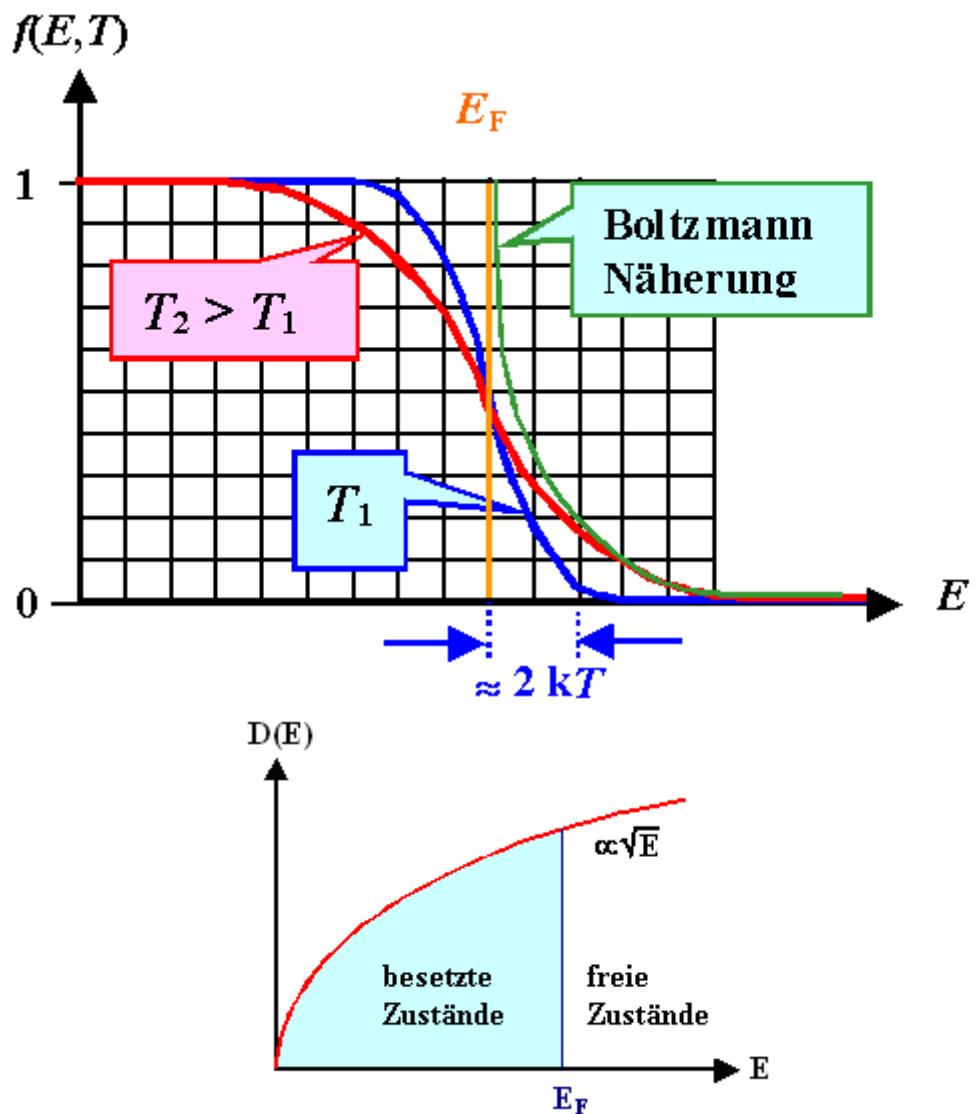


Abbildung 1.11: Oben: FERMI-Verteilungsfunktion für verschiedene Temperaturen. Unten: Zustandsdichte.

⇒ Anzahldichte N_\uparrow und N_\downarrow :

$$\begin{aligned} \text{parallel zu } B: \quad N_\uparrow &= \frac{1}{2} \int f(E) D(E + \mu_B B) dE \\ &\approx \frac{1}{2} \int f(E) D(E) dE + \frac{1}{2} \mu_B B D(E_F) \\ \text{antiparallel zu } B: \quad N_\downarrow &= \frac{1}{2} \int f(E) D(E - \mu_B B) dE \\ &\approx \frac{1}{2} \int f(E) D(E) dE - \frac{1}{2} \mu_B B D(E_F) \end{aligned}$$

Mit $D(E_F) = \frac{3N}{2k_B T_F}$ gilt dann für die Magnetisierung für $k_B T \ll E_F$:

$$M_{\text{PAULI}} = \mu_B (N_\uparrow - N_\downarrow) \approx \mu_B^2 B D(E_F) = \frac{3N \mu_B^2}{2k_B T_F} B$$

Mit $\chi = \mu_0 \frac{M}{B}$ folgt dann die paramagnetische Paulische Spinsuszeptibilität der Leitungselektronen zu:

$$\chi_{\text{PAULI}} = \frac{3N \mu_B^2 \mu_0}{2k_B T_F}$$

Die Spinsuszeptibilität ist somit unabhängig von T , die Verschmierung der Zustände an der FERMI-Kante ist jedoch vernachlässigt (schwache Temperaturabhängigkeit)!

Nach LANDAU ist ebenfalls zu berücksichtigen: Kopplung der Bahnbewegung der Elektronen an das B -Feld → diamagnetisches Moment der Leitungselektronen:

$$M_{\text{dia}} = -\frac{1}{3} M_{\text{para}}$$

⇒ gesamte Spinsuszeptibilität der Leitungselektronen:

$$\begin{aligned} M &= \frac{N \mu_B^2}{k_B T_F} B \\ \chi &= \frac{N \mu_B^2 \mu_0}{k_B T_F} \end{aligned}$$

2 Gekoppelte magnetische Momente

Eine Kopplung zwischen einzelnen magnetischen Momenten ermöglicht einen magnetisch geordneten Zustand

- Ferromagnet
- Antiferromagnet
- Ferrimagnet

charakteristische Eigenschaften:

- spontane Orientierung der Momente
- $\chi = \mu_0 \frac{M}{B}$ divergiert für $B \rightarrow 0$ ($M \neq 0$)
- Zusammenhang $\vec{B} = \vec{B}_0 + \mu_0 \vec{M}$ nicht mehr linear, da $\vec{M} = \vec{M}(\vec{B}_0)$

Magnetisierung hängt von der magnetischen Vorgeschichte ab.

Entmagnetisierter Zustand durch z.B. heizen mit $T > T_C$.

2.1 Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Magnetostatische Wechselwirkungsenergie

$$E_D = \mu_0 \left(\frac{\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2}{r_{12}^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_1 \vec{r}_{12})(\vec{\mu}_2 \vec{r}_{12})}{r_{12}^5} \right)$$
$$\left. \begin{aligned} r_{12} &= 0,3 \text{ nm} \\ \mu &= 1 \mu_B \end{aligned} \right\} \quad E_D = \frac{\mu_0 \mu_B^2}{r_{12}} = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$$

vgl. $k_B T(T = 300 \text{ K}) : 26 \text{ meV}$
vgl. Ordnungstemperatur in Fe beträgt 1043 K

→ Die magnetostatische Wechselwirkung kann magnetisch geordnete Zustände bei RT nicht erklären. Ein anderer Kopplungsmechanismus - die Austauschwechselwirkung - ist dafür verantwortlich.

IO bis hierher

2.2 Direkte Austauschwechselwirkung

Austauschloch

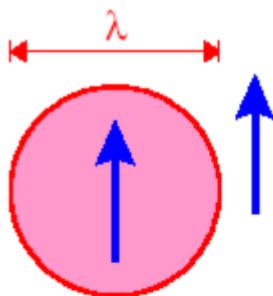


Bild 6.1: Aus-
tauschloch

Ein Elektron „verdrängt“ aufgrund des PAULI-Verbotes ein zweites Elektron mit gleicher Spinrichtung innerhalb eines gewissen räumlichen Bereichs des Durchmessers λ .

Dieser Bereich heißt Austauschloch.

- (1) bei paralleler Ausrichtung ($\downarrow\downarrow$) verringert sich die potentielle Energie (COULOMB-Abstoßung)
- (2) bei paralleler Ausrichtung ($\downarrow\downarrow$) vergrößert sich die kinetische Energie bei gleicher Teilchenzahl (FERMI-Statistik)

2.2.1 Antisymmetrieprinzip

Da die Elektronen FERMI-Teilchen sind, gehorcht deren Vielteilchenwellenfunktion dem Antisymmetrieprinzip (Vertauschen der Teilchen 1 und 2):

Die Wellenfunktion ist ein Produkt aus Orts- und Spinwellenfunktion

- symmetrische Ortswellenfunktion → antisymmetrische Spinwellenfunktion
- antisymmetrische Ortswellenfunktion → symmetrische Spinwellenfunktion

zwei identische Teilchen:

$$\begin{aligned}\Psi_s(1, 2) &= \Psi(1, 2) + \Psi(2, 1) && \text{symmetrisch} \\ \Psi_a(1, 2) &= \Psi(1, 2) - \Psi(2, 1) && \text{antisymmetrisch}\end{aligned}$$

Sei P der Vertauschungsoperator, dann gilt:

$$P(\Psi_S(1, 2)) = \Psi_S(1, 2)$$

und

$$P(\Psi_A(1, 2)) = -\Psi_A(1, 2)$$

2.2.2 PAULI-Matrizen und Spinoren

Beschreibung des Elektronenspins erfolgt auf der Basis der 3 PAULI-Matrizen:

$$\begin{aligned}\widehat{\sigma}_x &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \widehat{\sigma}_y &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \\ \widehat{\sigma}_z &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ \widehat{\sigma} &= (\widehat{\sigma}_x, \widehat{\sigma}_y, \widehat{\sigma}_z)\end{aligned}$$

Definition des Spinnmomentoperators (in Einheiten von \hbar)

$$\widehat{S} = \frac{1}{2} \widehat{\sigma} \quad \widehat{S}_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \widehat{S}_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \widehat{S}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Nur \widehat{S}_z -Operator ist diagonal (Darstellung ist einfach wenn Spin entlang der z -Achse orientiert ist).

Eigenwerte von \widehat{S}_z sind $M_S = \pm \frac{1}{2}$

Eigenzustände (Spinoren) $|\uparrow_z\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |\downarrow_z\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

\Rightarrow Spin ist parallel oder antiparallel zur z -Achse orientiert

allgemeiner Zustand $|\Psi\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}_z = a |\uparrow_z\rangle + b |\downarrow_z\rangle$

$$\widehat{S}^2 = \widehat{S}_x^2 + \widehat{S}_y^2 + \widehat{S}_z^2$$

Eigenwerte von $\widehat{S}_x^2, \widehat{S}_y^2, \widehat{S}_z^2$: $(\pm \frac{1}{2})^2 = \frac{1}{4}$

Für jeden Spinzustand $|\Psi\rangle$ gilt:

$$\widehat{S}^2 |\Psi\rangle = (\widehat{S}_x^2 + \widehat{S}_y^2 + \widehat{S}_z^2) |\Psi\rangle = \frac{3}{4} |\Psi\rangle$$

Verallgemeinerung für Spinquantenzahl $> \frac{1}{2}$. Eigenwert zu $\widehat{S}^2 = S(S+1)$.

$[\widehat{S}^2, \widehat{S}_z] = 0$ und $[\widehat{S}_x, \widehat{S}_y] = i \widehat{S}_z$, es ist also von \widehat{S} nicht mehr als eine Komponente gleichzeitig messbar.

2.2.3 Kopplung von zwei Spins (Singulett-, Triplet-Zustände)

Hamiltonoperator $\widehat{H} = A \widehat{S}^a \widehat{S}^b$:

$$\begin{aligned}\widehat{S}^{\text{tot}} &= \widehat{S}^a + \widehat{S}^b \\ (\widehat{S}^{\text{tot}})^2 &= (\widehat{S}^a)^2 + (\widehat{S}^b)^2 + 2 \widehat{S}^a \widehat{S}^b\end{aligned}$$

Spinquantenzahl von zwei gekoppelten Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen: $S = 0, S = 1$

$$\text{Eigenwert von } (\widehat{S}^{\text{tot}})^2 \stackrel{\wedge}{=} S(S+1) \stackrel{\wedge}{=} \begin{cases} 0 & \text{für } S = 0 \\ 2 & \text{für } S = 1 \end{cases}$$

$$\text{Eigenwert von } (\widehat{S}^a)^2, (\widehat{S}^b)^2 \stackrel{\wedge}{=} \frac{3}{4}$$

$$\text{also folgt } \widehat{S}^a \widehat{S}^b = \begin{cases} -\frac{3}{4} & \text{für } S = 0 \\ \frac{1}{4} & \text{für } S = 1 \end{cases}$$

Aus der zuvor definierten HAMILTONIAN ergeben sich folgende Energieeigenwerte

$$E = \begin{cases} -\frac{3}{4}A & \text{für } S = 0 \\ \frac{1}{4}A & \text{für } S = 1 \end{cases}$$

Die Zustände sind $(2S+1)$ -fach entartet:

$$S = 0 \stackrel{\wedge}{=} \text{Singulett-Zustand} \quad M_S = 0$$

$$S = 1 \stackrel{\wedge}{=} \text{Triplet-Zustand} \quad M_S = -1, 0, 1$$

Neben den Eigenwerten von \widehat{S}^a und \widehat{S}^b sind die Eigenzustände wichtig mögliche Basis $|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$,

aber $|\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle$ sind weder symmetrisch noch antisymmetrisch, daher wird $\frac{|\uparrow\downarrow\rangle+|\downarrow\uparrow\rangle}{2}$ verwendet!

S	m_S	Spin-Eigenzustand $\chi_{S,T}$	$\mathbf{S}^a \cdot \mathbf{S}^b$	
Triplet (T)	1	$ \uparrow\uparrow\rangle$	$\frac{1}{4}$	symmetrisch
	1	$\frac{ \uparrow\downarrow\rangle + \downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{4}$	
	-1	$ \downarrow\downarrow\rangle$	$\frac{1}{4}$	
Singulett (S)	0	$\frac{ \uparrow\downarrow\rangle - \downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$	$-\frac{3}{4}$	antisymmetrisch

Bemerkung: Betrachten zwei Elektronen mit identischen Orts- und Spinfunktionen (z.B. beide spin up)

→ Ortsfunktion $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ muss antisymmetrisch sein, da die Spinfunktion symmetrisch ist

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{\Phi(\vec{r}_1)\Phi(\vec{r}_2) - \Phi(\vec{r}_2)\Phi(\vec{r}_1)}{\sqrt{2}} = 0$$

→ PAULI-Prinzip bestätigt

2.2.4 Austauschwechselwirkung

Wir bleiben beim Modellsystem, d.h. zwei Elektronen am Ort \vec{r}_1 und \vec{r}_2 . Sei dazu Ψ die Ortswellenfunktion und χ die Spinwellenfunktion.

Gesamtwellenfunktion:

$$\text{Singulett-Zustand, } S = 0 \quad \Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(\vec{r}_1)\Psi_b(\vec{r}_2) + \Psi_a(\vec{r}_2)\Psi_b(\vec{r}_1)] X_S$$

$$\text{Triplet-Zustand, } S = 1 \quad \Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(\vec{r}_1)\Psi_b(\vec{r}_2) - \Psi_a(\vec{r}_2)\Psi_b(\vec{r}_1)] XT$$

Energie der möglichen Zustände:

$$\text{Singulett } E_S = \int \Psi_S^* \widehat{H} \Psi_S dr_1 dr_2$$

Triplet $E_T = \int \Psi_T^* \hat{H} \Psi_T dr_1 dr_2$

Energiedifferenz zwischen Triplet- und Singulettzustand

$$\Delta E_{ST} = E_S - E_T = 2 \int \Psi_a^*(\vec{r}_1) \Psi_b^*(\vec{r}_2) \hat{H} \Psi_a(\vec{r}_2) \Psi_b(\vec{r}_1) dr_1 dr_2$$

Energiedifferenz kann mit Hilfe von $\widehat{S}_1 \widehat{S}_2$ parametrisiert werden

$$\widehat{S}_1 \widehat{S}_2 \triangleq \begin{cases} -\frac{3}{4} & \text{Singulett} \\ \frac{1}{4} & \text{Triplet} \end{cases}$$

Der HAMILTON-Operator $\hat{H} = \frac{1}{4}(E_S + 3E_T) - \underbrace{(E_S - E_T) \widehat{S}_1 \widehat{S}_2}_{\text{hängt von Spinorientierung ab}}$

$$\begin{aligned} \widehat{S}_1 \widehat{S}_2 = -\frac{3}{4} &\Rightarrow \hat{H} = E_S \\ \widehat{S}_1 \widehat{S}_2 = \frac{1}{4} &\Rightarrow \hat{H} = E_T \end{aligned}$$

Aus dem Vergleich der Energiedifferenz zwischen Triplet- und Singulett-Zustand ergibt sich das Austauschintegral J :

$$J = \frac{E_S - E_T}{2} = \int \Psi_a^*(\vec{r}_1) \Psi_b^*(\vec{r}_2) \hat{H} \Psi_a(\vec{r}_2) \Psi_b(\vec{r}_1) dr_1 dr_2$$

Daraus folgt der spinabhängige Term $\hat{H}^{\text{Spin}} = -2J \widehat{S}_1 \widehat{S}_2$

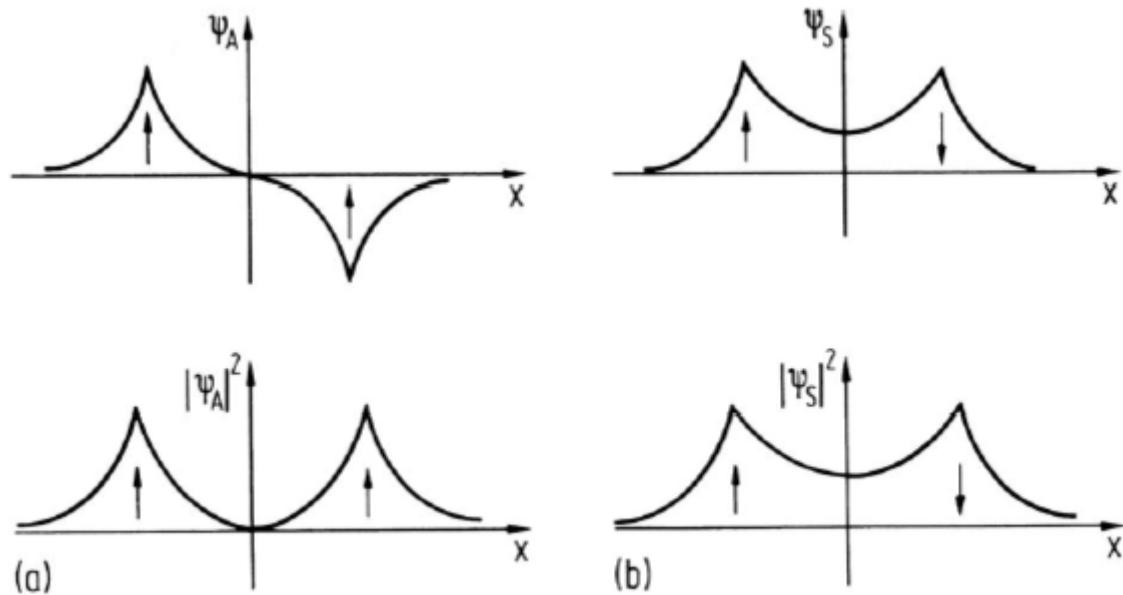
$J > 0, E_S > E_T \Rightarrow S = 1$, Triplet-Zustand ist energetisch günstiger
(Ferromagnetismus)

$J < 0, E_T > E_S \Rightarrow S = 0$, (Antiferromagnetismus)

PAULIprinzip + COULOMB-Wechselwirkung \Rightarrow Austauschwechselwirkung

Der bindende Zustand ($S = 0$) hat endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den Atomrumpfen \Rightarrow Reduzierung der COULOMBenergie ($S = 0$: antisymmetrische Spinwellenfunktion und symmetrische Ortswellenfunktion)

Beispiel: H_2 -Molekül (He_2 nicht stabil)



Anmerkung

Bei Elektronen vom gleichen Atom sind typischerweise Triplet-Zustände bevorzugt.

Die Ortswellenfunktion ist dann antisymmetrisch, so dass die COULOMB-Energie minimiert werden kann, indem die Elektronen räumlich voneinander getrennt sind.

(vgl. 1.HUNDSche Regel)

2.2.5 Allgemeine Abstandsabhängigkeit von J

Das Austauschintegral J hängt im Festkörper sowohl von den elektrischen Eigenschaften des Systems, als auch vom Abstand $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ ab.

$\rightarrow |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ wird vom Überlapp der Einteilchenwellenfunktionen bestimmt, die an den Orten \vec{r}_1 und \vec{r}_2 zentriert sind

Balance zwischen COULOMB-Energie und kinetischer Energie

Bemerkung: Lokalisierung führt zur Erhöhung der kinetischen Energie (Quantentrog der Länge l : $E_{\text{kin}} \sim \frac{1}{l^2}$)

Wenn Elektronen nahe am Atom lokalisiert sind \Rightarrow Erhöhung der kinetischen Energie (vgl. Quantentrog) und Absenkung der Coulomb-Energie

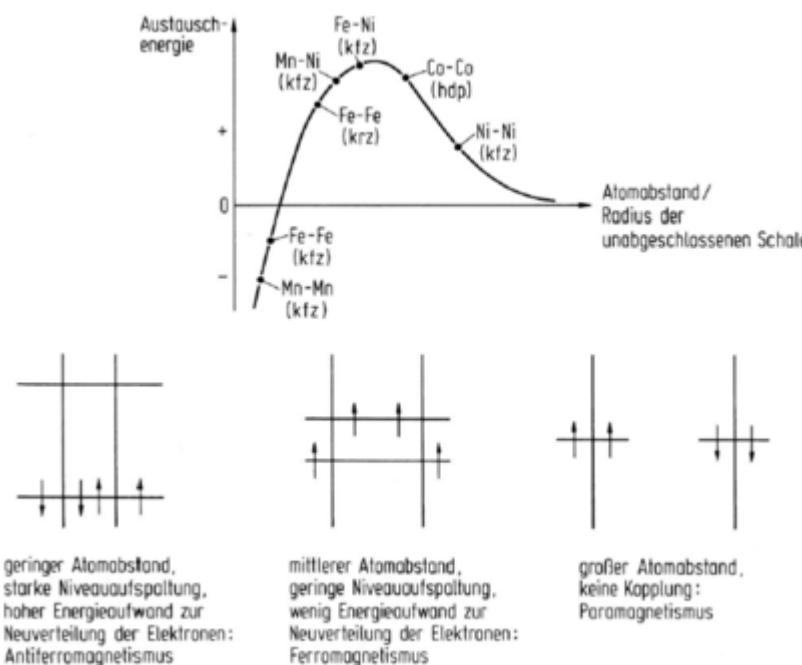
Betrachte zwei Atome mit je einem Elektron

- (a) Atome sehr nah beieinander
 - COULOMB-Energie minimal, wenn beide Elektronen sich zwischen den Atomen befinden
 - PAULI-Prinzip fordert dann antiparallele Ausrichtung der Spins
 - $J < 0$, „Antiferromagnetismus“
- (b) Atome weit voneinander entfernt → es ist nicht unbedingt notwendig, die Elektronen zwischen den positiv geladenen Kernen zu lokalisieren
 - parallele Ausrichtung der Spins
 - $J > 0$, „Ferromagnetismus“

→ Diskussion BETHE-SLATER-Kurve
(Fe: fcc-antiferromagnetisch, bcc-ferromagnetisch)

Variation des Gitterabstandes:

- Temperatur → Phasenübergang bcc → fcc (amorph → kristallin)
- Legierung → Einbau von Fremdatomen: Ionenimplantation
- Metastabile Phasenbildung durch epitaktisches Wachstum
- Kompression



p

2.3 Direkte und indirekte Austauschwechselwirkung

2.3.1 Direkter Austausch

- Austauschwechselwirkung zwischen unmittelbar benachbarten magnetischen Momenten (am Atom lokalisiert)
- kommt in der Natur in dieser einfachen Form selten vor
 - 4f-Elemente (Gd): kein direkter Überlapp der Wellenfunktion, da 4f-Elektronen kernnah lokalisiert sind. Das magnetische Moment bleibt im Festkörper praktisch unverändert (Abschirmeffekte). Kopplung (schwach) durch indirekten s-f-Austausch, der durch die Spinpolarisation der Leitungselektronen (s-Elektronen) vermittelt wird → geringes T_C .
 - 3d-Elemente (Fe, Ni, Co): direkter Überlapp der 3d-Orbitale (starke Austauschkopplung) → hohes T_C .
 - viele oxidische Materialien zeigen Ferro- bzw. Antiferromagnetismus, d.h. hier muss die magnetische Wechselwirkung über Sauerstofforbitale laufen → indirekter Austausch

2.3.2 Superaustausch

1. Viele ionische Kristalle (Oxide, Fluoride) weisen einen magnetischen Grundzustand auf
2. MnO und MnF_2 sind z.B. antiferromagnetisch, obwohl es zwischen den Mn^{2+} -Ionen keinen direkten Überlapp der Wellenfunktionen gibt
3. Da die Austauschwechselwirkung sehr kurzreichweitig ist, erfordert die magnetische Ordnung in solchen Kristallen einen Superaustausch
4. Austauschwechselwirkung zwischen nicht-benachbarten magnetischen Ionen über nicht-magnetische Ionen, z.B. $\text{Mn} - \text{O} - \text{Mn}$
5. Auf der Basis kinetischer Energie-Argumente wird Antiferromagnetismus gefördert

Betrachte ein Modell-System mit magnetischen Ionen + Sauerstoff mit jeweils einem ungepaarten Elektron im 3d-Orbital und zwei Elektronen im äußersten besetzten 2p-Orbital (Sauerstoff).

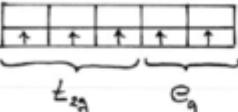
Diskussion des Spin-Modells: COULOMB-Energie induziert maximale Abstoßung aller Elektronen, d.h. Lokalisierung an den Ionen.

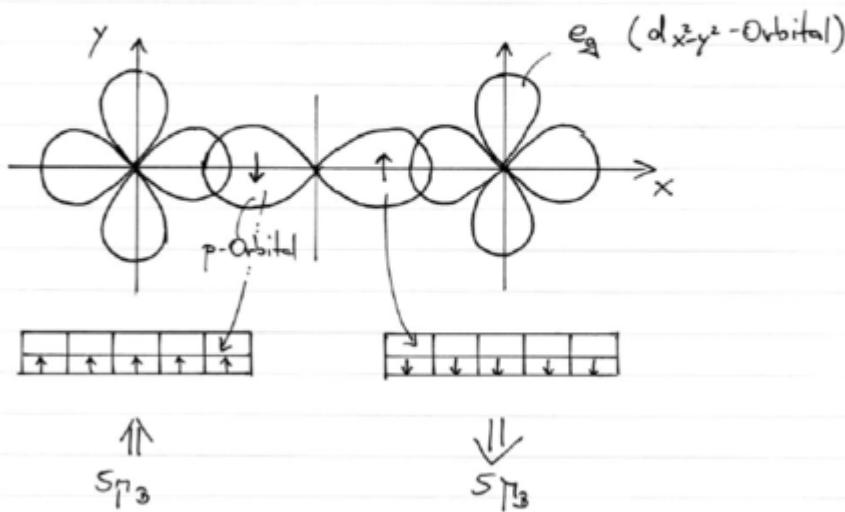
Im Fall antiferromagnetischer Kopplung der magnetischen Momente können die beteiligten Elektronen (durch Hopping) über die gesamte Struktur delokalisiert sein und somit die kinetische Energie reduzieren

Beispiel: $\text{Mn}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{2+}$

$3d^5 \quad 2p^6 \quad 3d^5$

fcc-Gitter
 $T_N = 116\text{ K}$

$3d^5:$ 
 \hat{s}_{Mn}



Antiferromagnetische Ordnung zwischen $\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$
vermittelt durch O^{2-} : 180°-Superaustausch

Anmerkung: Im Falle antiferromagnetischer Ordnung wird durch das Hopping von Elektronen die kinetische Energie reduziert. Es erhöht sich aber die Coulomb-Energie U auf dem Platz, an den das Elektron gehüpft ist. Der Hüpfprozess findet nicht real statt, d.h. Superaustausch führt nur zu einer virtuellen Erhöhung der Besetzungszahl

HEISENBERG-Term zur Beschreibung des Superaustauschs:

$$\hat{H}_{i,j}^{\text{ex}} = -2J_{i,j}^{\text{ex}} \vec{S}_i \vec{S}_j$$

mit $J_{i,j}^{\text{ex}} = -2 \frac{t_{i,j}^2}{U}$. Dabei ist $t_{i,j}$ das Übergangsmatrixelement für den Hoppingprozess zwischen p- und d-Orbital und U die COULOMB-Energie für einen angeregten Zustand (Doppelbesetzung eines 3d-Zustandes).

Weiteres Beispiel: GKA-Regeln

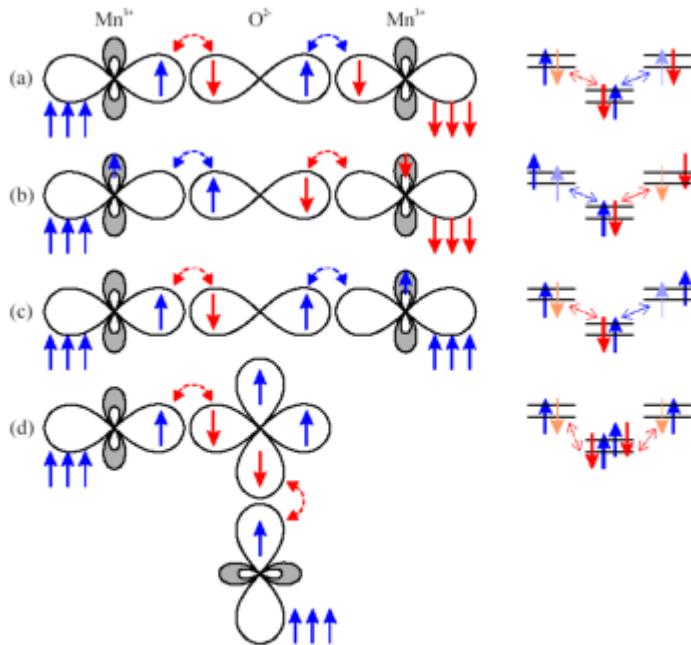
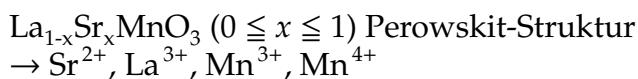


Bild 6.7: Zur Veranschaulichung der Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln sind die $d_{x^2-y^2}$ (schattiert) und d_{z^2} -Orbitale (links und rechts) sowie die p_z -Orbitale (mitte) einer Mn-O-Mn-Bindung gezeigt. Die Dreier-Pfeilgruppen symbolisieren den Rumpfspin $S = 3/2$ der drei nicht gezeigten t_{2g} -Orbitale. Je nach Besetzung ergeben sich antiferromagnetische (a,b) bzw. ferromagnetische Korrelationen (c,d).

2.3.3 Doppelaustausch

In den vorherigen Abschnitten haben wir Prozesse beschrieben, bei denen Elektronen sich nicht frei bewegen, sondern nur „kurzzeitig“ zum Nachbargitterplatz und wieder zurück gehüpft sind (virtuelles Hüpfen). Mit dem teilweisen Ersetzen von La³⁺-Ionen durch Sr²⁺ in LaMnO₃ wird formal ein Elektronen aus einem besetzten Mangan-Orbital weggenommen. Nach den Erkenntnissen des vorherigen Abschnitts lässt sich schon vermuten, dass sich diese Änderung der Orbitalbesetzung auf die magnetischen Eigenschaften auswirkt. Die ersten theoretischen Arbeiten von ZENER, ANDERSON und HASEGAWA haben gezeigt, dass in LaMnO₃ durch Dotieren mit Löchern ferromagnetische, metallische Eigenschaften erreicht werden können. Die dabei neu auftretende Austausch-Wechselwirkung heißt Doppelaustausch. Sie wird im folgendem skizziert.

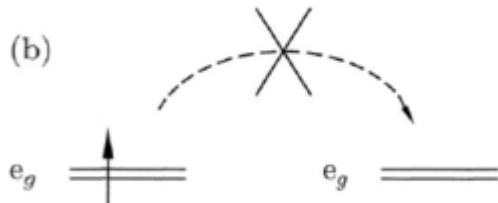
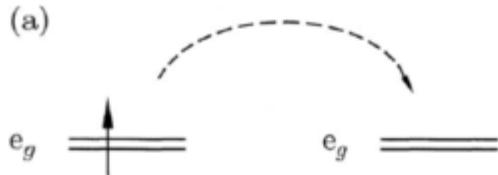
Beispiel:



x ist der Anteil der Mn⁴⁺-Ionen

$1 - x$ ist der Anteil der Mn^{3+} -Ionen

- $x = 0, x = 1$ Antiferromagnet mit Kopplung durch Superaustausch über Sauerstoff
- $x = 0,175$ Ferromagnet ($T_C \sim$ Raumtemperatur), metallisch



$\text{Mn}^{3+} \ 3d^4$

$\text{Mn}^{4+} \ 3d^3$

Hopping von Elektronen zwischen Mn^{3+} und Mn^{4+} nur bei ferromagnetischer Kopplung, da gemäß der 1. Hundschen Regel die Austauschkopplung die e_g - und t_{2g} -Elektronen parallel ausrichtet.

- e_g -Elektronen sind delokalisiert (spart kinetische Energie)
- metallisches Verhalten

2.3.4 Indirekter Austausch in Metallen (RKKY-Wechselwirkung)

In Metallen kann die Wechselwirkung zwischen magnetischen Ionen über die Leitungselektronen vermittelt werden.

Ein lokalisiertes magn. Moment (z.B. von der kernnahen 4f-Schale) polarisiert mobile Leitungselektronen, die ihrerseits die Polarisation an ein benachbartes lokalisiertes magn. Moment übertragen (Beispiel: Gd).

Dieser indirekte Austausch über Leitungselektronen ist auch als RKKY-Wechselwirkung bekannt (RKKY: RUDERMAN, KITTEL, KASUYA, YOSHIDA).

In einem späteren Kapitel wird gezeigt, dass die RKKY-Wechselwirkung langreichweitig ist und eine oszillatorische Abstandsabhängigkeit hat:

$$J_{\text{RKKY}} \sim \frac{\cos(2k_F r)}{r^3}$$

Dabei ist k_F der FERMI-Vektor und r der Abstand zwischen den magnetischen Momenten. Diese Oszillationen nennt man FRIEDEL-Oszillationen. Die Größenordnung der Wellenlänge ergibt sich zu $\pi/k_F = \lambda_F/2$, ist also gerade durch die FERMI-Wellenlänge gegeben.

Da J sowohl positive als auch negative Werte annehmen kann, wird je nach Abstand der magnetischen Momente Ferromagnetismus bzw. Antiferromagnetismus vermittelt.

2.3.5 Weitere indirekte Austauschwechselwirkung

Neben Super- und Doppelaustausch gibt es noch eine große Reihe weiterer indirekter Austauschwechselwirkungen. Einige davon werden im Folgenden kurz aufgelistet.

2.3.5.1 Anisotroper Austausch

Die Spin-Bahn-Kopplung kann die Rolle des Sauerstoffs im Superaustausch übernehmen und eine weitere Form der Austauschwechselwirkung vermitteln. Der angeregte Zustand wird hier durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung in einem der beteiligten magnetischen Ionen realisiert. Dies nennt man **anisotrope Austauschwechselwirkung** oder „DZYALOSHINSKI-MORIYA-Wechselwirkung“.

$$\widehat{H}^{\text{DM}} = \vec{D} \cdot \vec{S}_1 \times \vec{S}_2$$

Die Wechselwirkung versucht, die beiden Spins rechtwinklig zueinander anzurichten. Dabei liegen beide Spins in einer Ebene, die senkrecht zu \vec{D} steht. Der Effekt der Wechselwirkung, die meistens in Antiferromagneten auftritt, ist es, die Spins zu verkanten, d.h. leicht aus der antiferromagnetischen Ordnung zu verdrehen. Dadurch entsteht ein schwaches ferromagnetisches Moment, welche senkrecht auf der Spinachse des Antiferromagneten steht. Der Effekt tritt in Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), MnCO_3 und CoCO_3 auf.

2.3.5.2 Kinetischer Austausch

In mit magnetischen Ionen dotierten Halbleitern spielt der sogenannte **kinetische Austausch** eine wichtige Rolle. Diese Materialien sind von großem Interesse, weil man halbleitende Eigenschaften mit ferromagnetischen Eigenschaften verbinden könnte. Insbesondere besteht so die Hoffnung, Bauelemente für die Spintronik auf Halbleiterbasis herstellen zu können. Wir wollen den kinetischen Austausch am Beispiel von Mn- bzw. Sc-dotierten GaAs besprechen. Sowohl Mangan als auch Scandium werden mit der Valenz +2 in GaAs eingebaut.

Im Fall von Mn^{2+} sind alle d-Orbitale einfach besetzt, d.h. aufgrund des Pauli-Verbots haben freie Elektronen mit $s = -\frac{1}{2}$ eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den d-Orbitalen, während diese für $s = +\frac{1}{2}$ verschwindet. Das bedeutet, dass es für ein Elektron mit Spin \downarrow möglich ist, vom Valenzband des Halbleiters in ein d-Orbital des lokalisierten Mn^{2+} zu hüpfen. Es entsteht als eine antiferromagnetische Kopplung zwischen der d-Schale des Mn^{2+} und dem Valenzband von GaAs.

Dagegen ist bei Sc^{2+} nur ein e_g -Orbital einfach besetzt, während die t_{2g} -Orbitale frei sind. Aufgrund der Hundschenschen Kopplung ist der Übergang eines Elektrons mit $s = +\frac{1}{2}$ energetisch günstiger. Der kinetische Austausch führt hier zu Ferromagnetismus.

2.4 Das WEISSsche Modell des Ferromagnetismus

2.4.1 Molekularfeldnäherung

Es ist praktisch, die HEISENBERG-Wechselwirkung (Austausch-Wechselwirkung) durch ein mittleres effektives Feld zu beschreiben.

Zur Vereinfachung wird ein periodisches Gitter mit nur einer Atomsorte angenommen.

⇒ z nächste Nachbarn in einem Gitter auf äquidistanten Plätzen (übernächste Nachbarn vernachlässigen)

⇒ Das Austausch-Integral hat gleiche J_{ex} für alle Paare:

$$H_i^{\text{ex}} = -2J_{\text{ex}} \vec{S}_i \sum_{\Delta=1}^z \vec{S}_{\Delta}$$

Nutze Definition vom magnetischen Moment: $\vec{\mu}_i = -g \mu_B \vec{S}_i$. Somit gilt:

$$H_i^{\text{ex}} = -\frac{2J_{\text{ex}}}{g^2 \mu_B^2} \vec{\mu}_i \sum_{\Delta=1}^z \vec{\mu}_{\Delta} = -\vec{\mu}_i \vec{B}_i^{\text{ex}}$$

Die Größe \vec{B}_i^{ex} wird als Austauschfeld am Ort des i -ten Atoms bezeichnet.

Anmerkung: Kein konventionelles Feld, da es nur als Kontaktfeld auf die Nachbarspins wirkt.

Austauschenergie des i -ten Atoms mit seinen z Nachbarn:

$$E_i^{\text{ex}} = -2 J_{\text{ex}} \vec{S}_i \sum_{\Delta=1}^z \vec{S}_{\Delta}$$

Im Austauschfeld sind noch alle Bewegungen der Momente $\vec{\mu}_{\Delta}$ enthalten, d.h. die Momentanwerte der Spinvektoren werden durch zeitliche Mittelwerte ersetzt. Zusätzlich werden auch alle statistischen Schwankungen bzw. Fluktuationen vernachlässigt, d.h. thermische Mittelwertbildung:

$$E_i^{\text{ex}} = -2 z J_{\text{ex}} \vec{S}_i \langle \vec{S}_{\Delta} \rangle^{\text{th}}$$

Nutzen der Definition der Gleichgewichtsmagnetisierung: $\vec{M} = -N_0 g \mu_B \langle \vec{S}_{\Delta} \rangle^{\text{th}}$. Daraus folgt:

$$E_i^{\text{ex}} = -(-g \mu_B \vec{S}_i) \cdot \frac{2 z J_{\text{ex}}}{N_0 g^2 \mu_B^2} \vec{M} = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{B}_{\text{ex}}$$

(Potentielle Energie eines magnetischen Dipols $\vec{\mu}_i$ in einem Feld \vec{B}_{ex}):

$$\vec{B}_{\text{ex}} = \frac{2 z J_{\text{ex}}}{N_0 g^2 \mu_B^2} \vec{M} = \lambda_{\text{ex}} \mu_0 \vec{M}$$

Die Vorfaktoren von \vec{M} werden zur Molekularfeldkonstanten λ_{ex} zusammengefasst.

Hier wurde ein Vielteilchenproblem auf ein modifiziertes Einteilchenproblem reduziert, d.h. magn. Dipol im Austauschfeld

⇒ Für diese Vereinfachung mussten wir aber die thermische Fluktuation im Spinsystem vernachlässigen.

⇒ Diese sogenannte Molekularfeldnäherung beschreibt die Situation des Spinsystem im thermischen Gleichgewicht.

Diese Näherung ist natürlich unbrauchbar, wenn thermische Fluktuationen von großer Bedeutung sind, z.B. in der Nähe der CURIE-Temperatur.

Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung: Effektives Magnetfeld \vec{B}_{eff} am Ort eines Spins:

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_0 + \vec{B}_{\text{ex}} = \vec{B}_0 + \lambda_{\text{ex}} \mu_0 \vec{M}$$

Dabei ist \vec{B}_0 das äußere Magnetfeld. Die Magnetisierung kann durch die BRILLOUIN-Funktion ausgedrückt werden:

$$M(x) = N_0 g_J \mu_B J B_J(x) = M_S B_J(x) \quad (*)$$

$$x = \frac{g_J \mu_B J (B_0 + \lambda_{\text{ex}} \mu_0 M)}{k_B T} \quad (**)$$

Ohne den $(\lambda_{\text{ex}} \mu_0 M)$ -Term entspricht dies einem Paramagneten.

Problem: In Gleichung (*) taucht M sowohl auf der linken Seite des Gleichheitszeichens als auch im Argument auf.

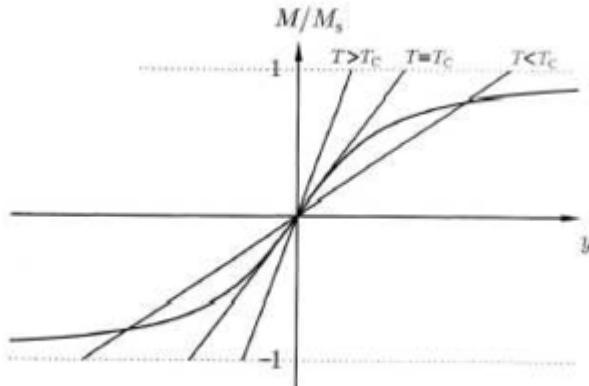
⇒ keine explizite Lösung möglich: selbstkonsistente Lösung durch Iteration.

⇒ Zur impliziten Bestimmung der Lösung gibt es eine anschauliche grafische Methode.

Aus (**) folgt eine lineare Beziehung zwischen M und x . Mit $B_0 = 0$ folgt dann:

$$M(x) = \frac{1}{\lambda_{\text{ex}} \mu_0} \left(\frac{x k_B T}{g_J \mu_B J} \right)$$

Die gemeinsame Größe $M(x)$ der beiden Gleichungen (*) und (**) findet man, in dem die Schnittpunkte beider Funktionen gesucht werden.



⇒ Der Schnittpunkt der beiden Kurven liefert für gegebenes T die Magnetisierung M .

⇒ Eine spontane Magnetisierung setzt ein, sobald die mit abnehmender Temperatur T abnehmende Steigung der Geraden gleich der Anfangssteigung der BRILLOUIN-Funktion ist.

⇒ Daraus lässt sich die CURIE-Temperatur T_C abschätzen.

⇒ Zu diesem Zweck Reihenentwicklung der BRILLOUIN-Fkt. bis zur zweiten Ordnung:

$$B_J(x) \propto \frac{J+1}{3J} x$$

Anfangssteigung der Brillouin-Funktion:

$$N_0 g_J \mu_B \frac{(J+1)}{3}$$

⇒ Ferromagnetische Ordnung, wenn:

$$\frac{k_B T_C}{g_J \mu_0 \mu_B \lambda_{\text{ex}} J} = N_0 g_J \mu_B \frac{J+1}{3}$$

Daraus folgt die CURIE-Temperatur T_C :

$$T_C = \frac{N_0 \mu_0 g_J^2 J (J+1) \mu_B^2}{3 k_B} \lambda_{\text{ex}}$$

Mit der Definition der CURIE-Konstanten von oben ergibt sich:

$$T_C = C \lambda_{\text{ex}} = 2z \frac{J_{\text{ex}}}{3k_B} J(J+1)$$

Die CURIE-Temperatur T_C ist als Produkt der CURIE-Konstanten und der Molekularkonstanten direkt proportional zur Austauschkonstanten J_{ex} und zur Zahl der nächsten Nachbarn z .

Typische Größenordnungen für Fe: 1000 T

Beispiel:

⇒ Wegen des itineranten (delokalisierten) Charakters der 3d-Elektronen muss die Wechselwirkung bis zu 100 Nachbarn berücksichtigt werden, um realistische Resultate zu erzielen.

2.4.2 Die paramagnetische Phase und das CURIE-WEISS-Gesetz

Betrachten wir Temperaturen oberhalb der Ordnungstemperatur $T > T_C$. Beschränkung auf kleine äußere Magnetfelder B_0 , so dass die Näherung der Brillouin-Fkt. $B_J(x)$ für kleine x genutzt werden kann:

$$\frac{M}{M_S} = B_j(x)$$

mit $x = \frac{g_J \mu_B J (B_0 + \lambda_{\text{ex}} \mu_0 M)}{k_B T}$.

Für $x \ll 1$ gilt dann:

$$B_J(x) = \frac{(J+1)x}{3J} + O(x^3)$$

Setzt man dies nun ein, erhält man:

$$\frac{M}{M_S} \approx \frac{g_J \mu_B (J+1)}{3 k_B} \left(\frac{B_0 + \lambda_{\text{ex}} \mu_0 M}{T} \right) \approx \frac{T_C}{\lambda_{\text{ex}} \mu_0 M_S} \left(\frac{B_0 + \lambda_{\text{ex}} \mu_0 M}{T} \right)$$

Also folgt das CURIE-WEISS-Gesetz:

$$\chi = \lim_{B_0 \rightarrow 0} \frac{\mu_0 M}{B_0} = \frac{1}{\lambda_{\text{ex}}} \frac{T_C}{T - T_C} = \frac{C}{T - T_C}$$

Anderer Zugang ($T > T_C$):

$$\begin{aligned} \mu_0 M &= \chi (B_0 + B_{\text{ex}}) \\ \text{mit } \chi &= \frac{C}{T}, \quad B_{\text{ex}} = \lambda \mu_0 M \text{ folgt:} \\ \mu_0 M T &= C (B_0 + \lambda \mu_0 M) \\ \mu_0 M (T - C \lambda) &= C B_0 \\ \text{eingesetzt in } \chi &= \frac{\mu_0 M}{B_0} = \frac{C}{T - C \lambda} \\ &= \frac{C}{T - T_C} \end{aligned}$$

⇒ Bestimmung von T_C durch Suszeptibilitätsmessungen im paramagnetischen Zustand und Auftragung von $\frac{1}{\chi}$ über T .

2.4.3 Das Weissche Modell des Antiferromagnetismus: Molekularfeldnäherung

Ist das Austauschintegral negativ ($J_{\text{ex}} < 0$), so ist das Molekularfeld derart orientiert, dass benachbarte magn. Momente antiparallel zueinander stehen.

In einem Antiferromagneten können zwei Untergitter identifiziert werden, in denen jeweils die magnetischen Momente zueinander parallel orientiert sind, jedoch koppeln die beiden Untergitter antiparallel.

$$B_{\text{ex}}^- = -\mu_0 |\lambda_{\text{ex}}| M^+$$

Dabei ist λ die Molekularfeldkonstante, die eigentlich negativ ist.

\Rightarrow Auf jedem Gitterplatz wird das Molekularfeld von der Magnetisierung der übernächsten Nachbarn generiert, d.h. der Lösungsweg zur Berechnung der Ordnungstemperatur (NÉEL-Temperatur T_N) und der Suszeptibilität χ ist analog zum Fall des Ferromagnetismus durchzuführen:

$$\Rightarrow M^\pm = M_S B_J \left(\frac{g_J \mu_B J \mu_0 |\lambda| M^\mp}{k_B T} \right)$$

Dabei ist zu beachten, dass M_S das M_S von einem Untergitter ist, und somit ein Faktor $\frac{1}{2}$ gegenüber dem Ferromagneten hinzuzufügen ist.

Annahme: Betrag der Untergittermagnetisierungen identisch (Antiferromagnet)

$$|M^+| = |M^-| = M$$

Analog (graph. Methode) zu oben folgt:

$$T_N = \frac{N_0 \mu_0 g_J^2 J (J+1) \mu_B^2}{3 k_B} |\lambda_{\text{ex}}|$$

Untergitter verschwindet für $T > T_N$.

2.4.3.1 Die paramagnetische Phase ($T > T_N$)

Betrachten wir Temperaturen oberhalb der Ordnungstemperatur $T > T_N$.

Beschränkung auf kleine äußere Magnetfelder B_0 , d.h. Entwicklung der BRILLOUIN-Fkt. für kleine x :

$$\frac{M}{M_S} = B_J(x)$$

mit $x = \frac{g_J \mu_B J}{k_B T} (B_0 - \lambda \mu_0 M)$. Das äußere Feld und das Molekularfeld wirken also entgegengesetzt.

Für $x \ll 1$ gilt: $B_J(x) = \frac{(J+1)x}{3J} + O(x^3)$.

Setzt man dies ein, erhält man schließlich:

$$\frac{M}{M_S} \approx \frac{g_J \mu_B (J+1)}{3 k_B} \left(\frac{B_0 - \lambda \mu_0 M}{T} \right) = \frac{T_N}{\lambda \mu_0 M_S} \left(\frac{B - \lambda \mu_0 M}{T} \right)$$

Und somit erhält man für die Suszeptibilität:

$$\chi = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\mu_0 M}{B_0} = \frac{2 C}{T + T_N}$$

Ein Antiferromagnet kann durch eine Suszeptibilitätsmessung in der paramagnetischen Phase identifiziert werden (Auftragung von $\frac{1}{\chi}$: neg. Achsenabschnitt auf der T -Achse).

⇒ Oft große Abweichung zwischen exp. bestimmten und theor. berechneten T_N -Werten, da die Näherung, dass das Molekularfeld nur von einem Untergitter generiert wird, nicht ganz korrekt ist.

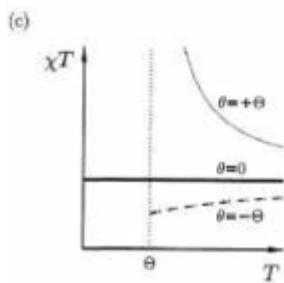
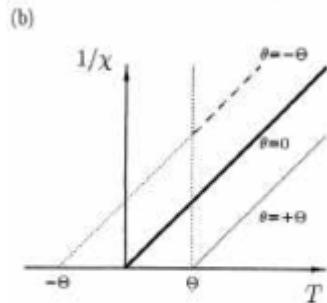
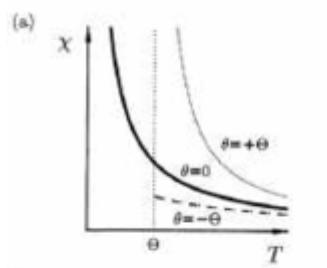
Allgemein: Magnetische Suszeptibilität in der paramagnetischen Phase

$$\chi \sim \frac{1}{T - \Theta}$$

Θ ist die sogenannte Weiss-Temperatur.

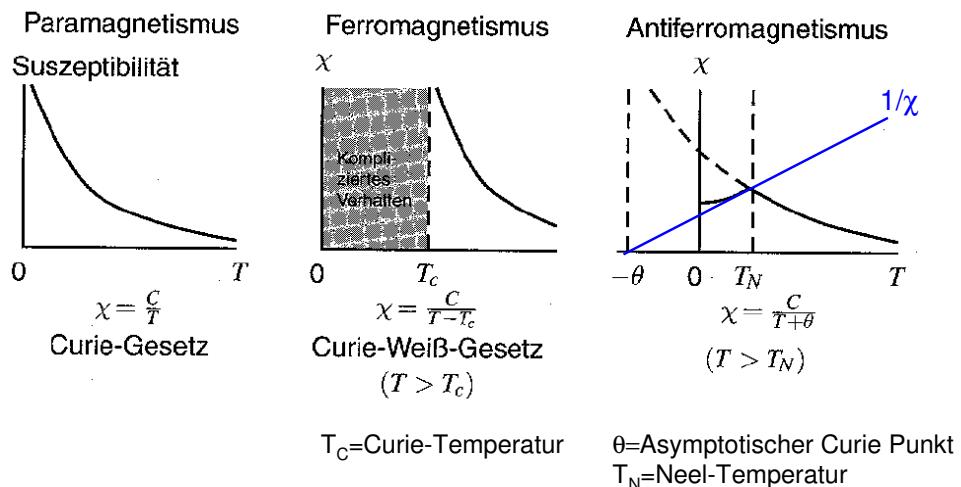
Dabei gilt für:

1. $\Theta = 0$: Paramagnet
2. $\Theta > 0$: Ferromagnet
3. $\Theta < 0$: Antiferromagnet

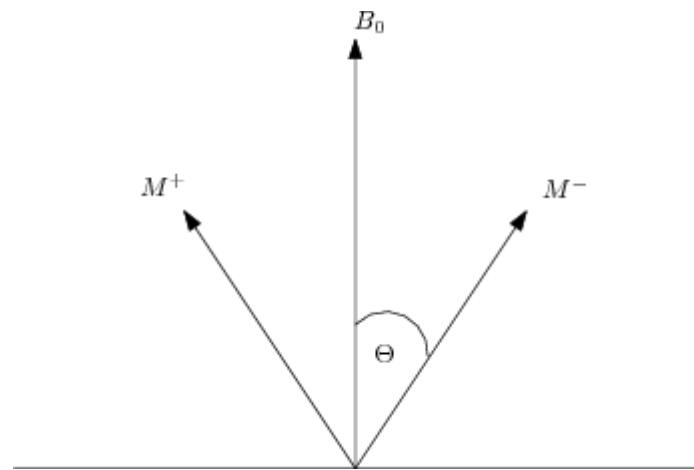


Arten magnetischer Ordnung

Übergang von der geordneten zur ungeordneten (paramagnetischen) Phase
Bei einer kritischen Temperatur T_{krit}



2.4.3.2 Suszeptibilität eines Antiferromagneten



Suszeptibilität für $T < T_N$.

Unterscheide zwei Fälle:

1. $\vec{B}_0 \perp \vec{M}^\pm$: leichte Verkippung der Magnetisierung in Richtung von \vec{B} (Drehmoment) \Rightarrow Im Gleichgewicht ist das Drehmoment durch das äußere Feld durch

das des Austauschfeldes kompensiert. $\vec{M}^+ \times \vec{B}_0 = \vec{M}^+ \times \lambda \mu_0 \vec{M}^- \Rightarrow M^+ B_0 \sin(\varphi) = \lambda \mu_0 M^+ M^- \sin(2\varphi)$. Über $\sin(2\varphi) = 2 \cos(\varphi) \sin(\varphi)$ erhält man also: $B_0 = 2 \lambda \mu_0 M^- \cos(\varphi) = \lambda \mu_0 M_{||}$. Dabei ist $M_{||}$ die Komponente der Magnetisierung parallel zu \vec{B}_0 .

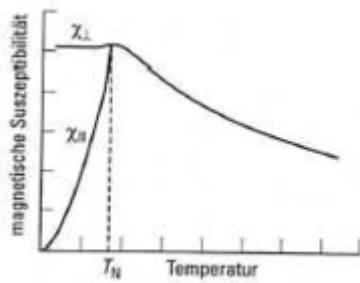
Für die Suszeptibilität gilt dann: $\chi_{\perp} = \frac{\mu_0 M_{||}}{B_0} = \frac{1}{\lambda} = \text{const.}$

2. $\vec{B}_0 \parallel \vec{M}^+$:

Für $T = 0$ kein Drehmoment auf die Untergitter: $\chi_{||}(T = 0) = 0$.

Für $T > 0$ kontinuierliche Annäherung der χ_{\perp} bei $T = T_N$.

Anisotropie von $\chi(T < T_N)$ bei antiferromagnetischen Einkristallen ist eine wichtige Eigenschaft zur Identifikation antiferromagnetischer Ordnung und zur Bestimmung



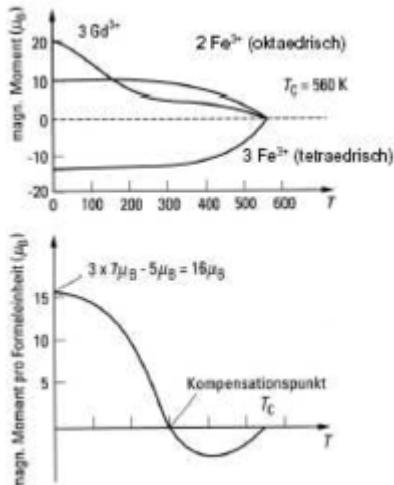
von T_N .

Bemerkung: Bei hohen angelegten Feldern kann auch ein Spin-Flop auftreten.

2.4.4 Ferrimagnetismus

Da die von den jeweiligen Untergittern generierten Molekularfelder unterschiedlich sind, ist die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung der Untergitter unterschiedlich.

An der sogenannten Kompensationstemperatur T_K verschwindet die Nettomagnetisierung (oberhalb T_K z.B. positive Nettomagnetisierung und unterhalb von T_K negative Nettomagnetisierung).



2.4.5 Helimagnetismus

Helimagnetismus wird in Selten-Erd-Metallen mit typischerweise hexagonaler Kristallstruktur gefunden.

⇒ Helimagnetismus $\hat{=}$ spiralartige Spinstrukturen (z.B. Dy)

1. Ferromagnetische Ordnung innerhalb jeder Atomlage senkrecht zur c-Achse
2. Verdrehung der relativen Spinorientierung von benachbarten Atomlagen (Drehachse parallel zur c-Achse)
3. Berücksichtige Austauschwechselwirkung zwischen nächste-Nachbar (J_1) und übernächste-Nachbarebenen (J_2)

Magnetische Energie eines solchen Spinsystems: $E = -2N S^2 (J_1 \cos(\vartheta) + J_2 \cos(2\vartheta))$.

Dabei ist N die Anzahl der Atome pro Ebene und ϑ der Verkipungswinkel der magn. Momente (Spins) von aufeinanderfolgenden Ebenen.

Energieminimum des Systems (in Abhängigkeit von ϑ): $\partial E / \partial \vartheta = 0$. Also:

$$(J_1 + 4J_2 \cos(\vartheta)) \sin(\vartheta) = 0$$

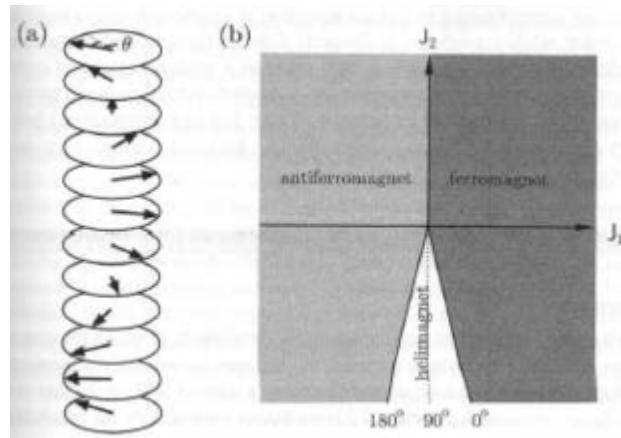
Lösungen:

1. $\sin(\vartheta) = 0 \Rightarrow \vartheta = 0$ oder $\vartheta = \pi$: Ferro- oder Antiferromagnetismus
2. $\cos(\vartheta) = -\frac{J_1}{4J_2} \leq 1$: Helimagnetismus wird stabilisiert (gegenüber FM oder AFM), wenn $J_2 < 0$ und $|J_1| < 4|J_2|$ erfüllt ist (siehe Phasendiagramm)

Anmerkung: Der Winkel ϑ innerhalb der Spirale muss nicht unbedingt kongruent zum Gitterparameter der Kristalls sein.

Beispiele: Tb < 230 K, Dy < 179 K, Ho < 133 K.

Helimagnetismus gibt es bei den Selten-Erd-Metallen, da die Kopplung über die RKKY-Wechselwirkung geschieht, d.h. Vorzeichenwechsel von J_1 zu J_2 möglich ist.



2.5 Das STONER-Kriterium

Um dieses Argument etwas genauer zu verstehen, fragen wir uns, ob es energetisch günstig ist, den ferromagnetischen Zustand einzunehmen. Die Frage ist: Was kostet der ferromagnetische Zustand? Die Anzahl der bewegten Elektronen beträgt gerade $D(E_F) \Delta E / 2$. Die Elektronen werden dabei jeweils um die Energie ΔE verschoben. Dabei ergibt sich eine Zunahme der kinetischen Energie um den Betrag:

$$\Delta E_{\text{kin}} = \frac{D(E_F) \Delta E}{2} \cdot \Delta E$$

Diese Energie muss aufgebracht werden. Es wird aber auch Energie gewonnen, nämlich durch die Magnetisierung im Molekularfeld, welche durch die verschobenen Elektronen selbst erzeugt wird (chicken and egg). Dabei nehmen wir an, dass jedes Elektron μ_B zur Magnetisierung beiträgt. Die spinabhängigen Elektronendichten betragen:

$$N^{\downarrow, \uparrow} = \frac{1}{2}(N \pm D(E_F) \cdot \Delta E)$$

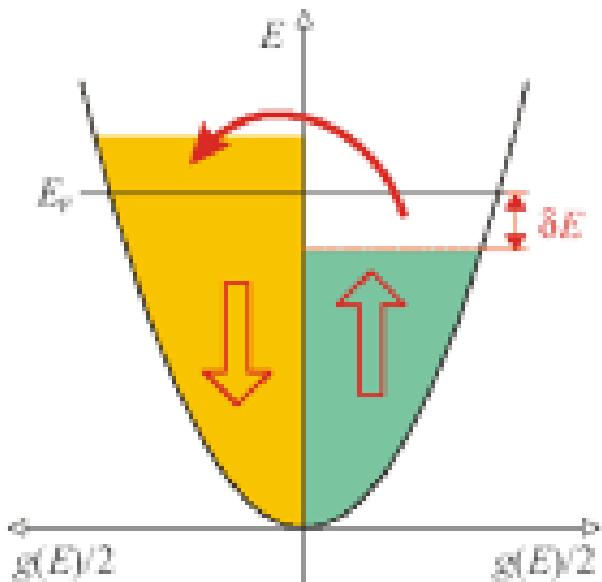


Bild 5.9: Spontane Aufspaltung der Energieniveaus für up- und down-Spins ohne äußeres Feld

Die Magnetisierung erhält man aus der Differenz dieser Dichten:

$$M = \mu_B (N^\downarrow - N^\uparrow) = \mu_B D(E_F) \Delta E$$

Wir erhalten:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{pot}} &= - \int_0^M \mu_0 \lambda_{\text{ex}} M' dM' = -\frac{1}{2} \mu_0 \lambda_{\text{ex}} M^2 = -\frac{1}{2} \mu_0 \mu_B^2 \lambda_{\text{ex}} (D(E_F) \Delta E)^2 \\ &= -\frac{1}{2} U (D(E_F) \Delta E)^2 \end{aligned}$$

Als Maß für die Stärke des Molekularfelds (COULOMB-Energie) wurde hier U eingeführt. Damit ergibt sich für die Änderung der Gesamtenergie:

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{pot}} + \Delta E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} D(E_F) (\Delta E)^2 (1 - U D(E_F))$$

Spontaner Ferromagnetismus liegt vor, wenn $\Delta E_{\text{tot}} < 0$. Dies ist genau dann der Fall, wenn das sogenannte STONER-Kriterium

$$U D(E_F) \geq 1$$

erfüllt ist. Interessanterweise ist dieses nicht von der Energieverschiebung ΔE abhängig.

2.5.1 STONER-Verstärkung der Suszeptibilität

Selbst wenn das STONER-Kriterium nicht erfüllt ist, führen die elektronischen Wechselwirkungen, die sich in U verstecken, zu einem physikalischen Effekt, der sogenannten STONER-Verstärkung der Suszeptibilität. Die kann man qualitativ leicht einsehen: Ein Material, das fast ein Ferromagnet ist, wird sich leichter magnetisieren lassen als ein Material, das kaum Korrelationen hat. Dies kann man wie folgt berechnen: Wir betrachten ein Material im äußeren Magnetfeld B . Durch die Verschiebung der Spinbänder erhält man eine Magnetisierung M . Damit ergibt sich folgende Energiedifferenz:

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{tot}} &= \frac{1}{2} D(E_F) (\Delta E)^2 (1 - UD(E_F)) - MB \\ &= \frac{M^2}{2 \mu_B^2 D(E_F)} (1 - UD(E_F)) - MB\end{aligned}$$

Energieminimum:

$$\frac{\partial \Delta E_{\text{tot}}}{\partial M} = 0 \Leftrightarrow M = \mu_B^2 D(E_F) \frac{B}{1 - UD(E_F)}$$

Man erhält daraus für die Suszeptibilität:

$$\chi = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{\mu_0 \mu_B^2 D(E_F)}{1 - UD(E_F)} = \frac{\chi_{\text{PAULI}}}{1 - UD(E_F)}$$

Dies bedeutet, dass der PAULI-Paramagnetismus um einen Faktor $(1 - UD(E_F))^{-1}$ verstärkt wird. Dies ist die STONER-Verstärkung. Sie ist relevant für die Edelmetalle Platin (Pt) und Palladium (Pd), die beide fast ferromagnetisch sind.

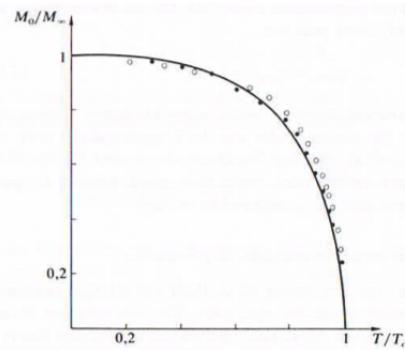
2.6 Der magnetische Phasenübergang - Dimensionalität und kritische Exponenten

Allgemein: Benutzen zur Beschreibung von Phasenübergängen einen „Ordnungsparameter“, der am Phasenübergang null wird.

Hier: Magnetisierung M als Ordnungsparameter

Makroskopische Eigenschaften in der Nähe der kritischen Temperatur durch kritische Materialgesetze der Form

$$P \sim |T - T_c|^\kappa$$



gegeben. Dabei ist κ ein für die betreffende Eigenschaft spezifischer kritischer Exponent.

Im Magnetismus:

$$\begin{aligned}
 M_S(T) &\sim |T - T_c|^\beta & \text{für } T \lesssim T_c \\
 \chi(T) &\sim |T - T_c|^\gamma & \text{für } T \gtrsim T_c \\
 M &\sim H^{1/S} & \text{für } T = T_c
 \end{aligned}$$

Kritische Indizes hängen ab von

- Dimensionalität.
- „innerer“ Dimensionalität.
- Reichweite der Wechselwirkung.

Kritischer Exponent β in der Molekularfeldnäherung:

$$\begin{array}{ccc}
 T \approx T_c & \rightarrow & x \ll 1 \\
 T < T_c & &
 \end{array}$$

für Spin $\frac{1}{2}$ -Systeme: $B_{1/2} = \tanh$

für $x \ll 1$: $\tanh x \approx x - \frac{x^3}{3}$

$$\Rightarrow \frac{M_0}{M_\infty} = \frac{T_x}{T_c} \approx x - \frac{x^3}{3}$$

(triviale Lösung $x = 0$ entspricht Maximum in der freien Energie)

$$\Rightarrow x \approx \sqrt{3(1 - T/T_C)}$$

$$\Rightarrow \frac{M_0}{M_\infty} \approx \sqrt{3(1 - T/T_C)} \quad 0 < \frac{T_C - T}{T_C} \ll 1$$

Annäherung an 0 also wurzelförmig. $\beta = 0,5$
 Die Molekularfeldnäherung liefert also $\beta = 0,5$, aber inwieweit ist das eine Eigenschaft der Näherung (die Funktionen vernachlässigt) und nicht des Systems?

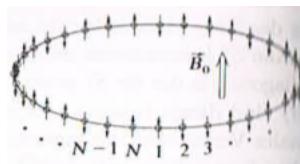
2.7 Räumliche und Spindimensionalität

Tabelle Exakte Lösung nur für 1D und 2D-Ising (2D nur im Nullfeld)

	1	2	3
1	1 D Ising - geordnet nur bei 0K	1 D XY - keine langr. Ordnung	1 D Heisenberg - keine langr. Ordnung
2	2 D Ising $\beta = 1/8$ langr. Ordnung	2 D XY $\beta = 0.23$ nur finite size	2 D Heisenberg - keine langr. Ordnung
3	3 D Ising $\beta = 0.31$ langr. Ordnung	3 D XY $\beta = 0.33$ langr. Ordnung	3 D Heisenberg $\beta = 0.35$ langr. Ordnung

1D-Ising Modell: 1925 von Ising und Lenz aufgestellt.

- Zur Vermeidung von Randeffekten periodische Randbedingungen



- Kleinstmögliche Anregung bricht bereits langreichweite Korrelation
- 1 D Ising nur bei $T=0$ geordnet
 - Ising verließ die Forschung und wurde Lehrer

- Heisenberg kreierte 3D Heisenberg , da 1 D Ising offenbar zu starke Vereinfachung
- Achtung: Molekularfeldnäherung sagt für 1D Ising Phasenübergang voraus!

2D-Ising:

- Peierls publizierte 1936 ein - allerdings nicht mathematisch strenges - Argument, daß ein 2 D Ising System bei hinreichend tiefen (aber endlichen) Temperaturen Ordnung zeigen müsse.
Dies wurde von Griffiths zum strengen Beweis ergänzt.
- 1944 Lars Onsager berechnete die freie Energie des 2 D Ising Modells.
- 1949 Bruria Kaufman vereinfacht Onsagers Methode. Kaufman und Onsager berechnen kurzreichweiteige Ordnung. Onsager kündigt Ergebnis für die Magnetisierung auf einer Konferenz in Florenz an.
- 1952 Chen-Ning Yang berechnet die Magnetisierung „It will be seen that the final expression for the spontaneous magnetization is surprising simple, although the intermediate steps are very complicated. Attempts to find a simpler way to arrive at the same result have however failed.“

$$M = (1 - [\sinh \log(1 + \sqrt{2}) \frac{T_C}{T}]^{\frac{1}{8}})$$

$$T_C = \frac{2J}{k_B \log(1 + \sqrt{2})}$$

- Vergleich zwischen exakter Lösung und Molekularfeld:
Mittlere magnetische Energie

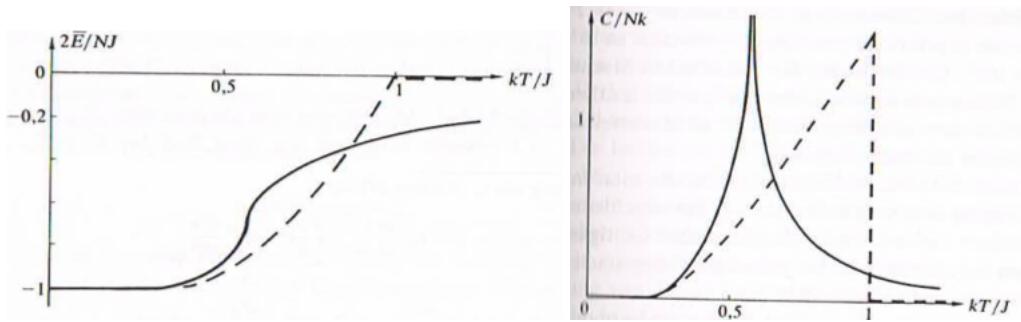
$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{NJ}{2} \tanh \frac{J}{2kT} - \frac{NJ}{2} \frac{\sin^2 \frac{J}{2kT} - 1}{\sinh \frac{J}{kT}} \left[\frac{2}{\pi} K(x) - 1 \right]$$

mit $K(x) := \int_0^\pi d\phi \frac{1}{(1 - x^2 \sin^2 \phi)^{1/2}}$

Vollständiges elliptisches Integral erster Gattung. Das Integral divergiert bei T_C , \bar{E} bleibt stetig, aber die Ableitung (Wärmekapazität) divergiert.

$$C_V \sim -\frac{NJ^2}{2k\pi T_C^2} \ln \left| \frac{T - T_C}{T_C} \right| \quad \left| \frac{T - T_C}{T_C} \right| \ll 1$$

- Molekularfeld überschätzt Curie- Temperatur $T_{CM.F.} = J/k$ und $T_{Cexakt} = 0,567296.... J/K$



- kurzreichweite Korrelation geben endlichen Energiebeitrag oberhalb von T, auch wenn die Magnetisierung verschwindet. Molekularfeld sieht das nicht.
- kritische Verhaltensweise ganz verschieden:
Wärmekapazität: Unstetigkeitsstelle im Molekularfeld
log. Divergenz in der exakten Lösung

Begriff: Unter kritische Dimension: Phasenübergang von oberhalb von ... Dimensionen: Ising Modell zeigt Phasenübergang für 2, 3, ... Dimensionen (4 und höher für den Experimentalisten weniger interessant) aber für 4 und höher wird Molekularfeld exakt!!!

Wie sieht es nun bei Heisenberg XY aus?

- 1966 David Mermin und Hubert Wagner: „It is rigorously proved that any nonzero temperatur, a one or two dimensoional isotropic Spin - S Heisenberg model with finite - range exchange interaction can be neither ferromagnetic nor antiferromagnetic.“
 - keine langreichweite Ordnung in 1 oder 2 Dimensionen
 - mathematisch strenger Beweis (Bogolinbov - Ungleichung)(aber nicht für diskrete Spinsymmetrien wie 2D Ising)

Anschaulich bedeutet das, daß es Anregungen von infiniten räumlichen Ausdehnungen gibt, die nur sehr wenig Energie erfordern. Diese zerstören die langreichweite Ordnung und damit die Magnetisierung.

2D XY zeigt trotzdem ein Phasenübergang (der aber nicht mit der Magnetisierung verbunden ist)

Kosterlitz- Thouless- Berezinskä- Phasenübergang

- bei tiefen Temperaturen Vortex- Antivortex- Paare
- bei hohen Temperaturen Entkopplung der Paare
- keine spontane Magnetisierung

Das gilt aber nur im themodynamischen Limit! \Rightarrow In einem unendlich ausgedehnten System.

In diesem Fall ist aber "unendlich" tatsächlich sehr groß ...

- 1994 Steven Bramwell, Peter Holdsworth: „In the low temperatur phase of two dimensional XY model, spin - spin correlations decay so slowly with distance that the thermodynamic limit is inapplicable to any realizable system and all have a measurable finite size magnetization ...“

Thermodynamisches Limit für die Fläche von Texas noch nicht erreicht.

Für enliche Proben (die in ein Labor passen) 2DXY: $\beta = 0,23$ (wenn auch mit etwas Schwierigkeiten bei der Definition von T_C)

2.8 Magnetische Anisotropien

Magnetische Anisotropie bedeutet, dass die freie magnetische Energie von der Richtung der Magnetisierung abhängt.

⇒ In einkristallinen Systemen richtet sich die Magnetisierung entlang bestimmter Kristallachsen hoher Symmetrie (magnetokristalline Anisotropie), d.h. die Anisotropieachse wird von **intrinsischen** Eigenschaften vorgegeben.

⇒ Die Richtung der Magnetisierung kann aber auch durch die Form des magnetischen Körpers bestimmt werden (Formanisotropie), d.h. die Anisotropieachse wird von **extrinsischen** Eigenschaften vorgegeben.

Ursachen: Formanisotropie entspricht der Dipol-Dipol-Wechselwirkung, wobei magnetokristalline Anisotropie der Spin-Bahn-Wechselwirkung entspringt.

⇒ **Magnetische Anisotropieenergie (MAE)**

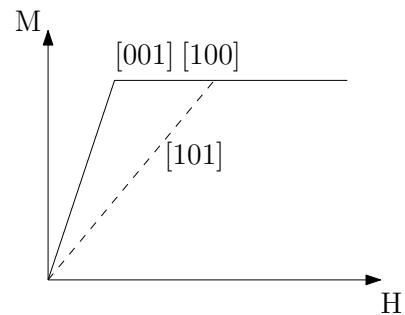
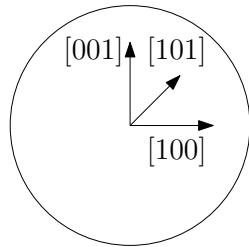
Beitrag der magnetischen Energie, die von der Richtung von $\vec{M} = M \vec{e}_M$ abhängt (mit $|\vec{e}_M| = 1$).

Beispiele:

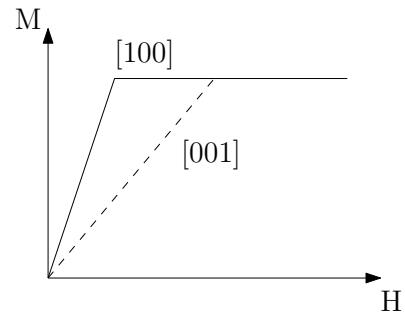
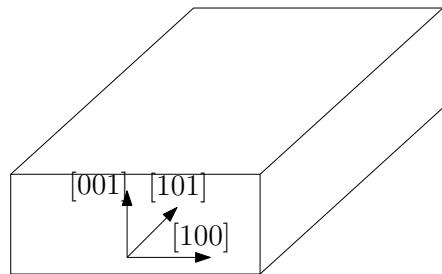
1. Isotrope Form der Probe (Kugel): Energie hängt von der Orientierung von \vec{M} bzgl. der kristallografischen Achsen ab ⇒ magnetokristalline Anisotropie.
2. Formanisotropie der Probe (z.B. dünne Schicht): Energie hängt von der Orientierung von \vec{M} bzgl. der Form der Probe ab.

Ohne äußeres Magnetfeld \vec{B}_0 richtet sich die Magnetisierung \vec{M} entlang einer Richtung minimaler Energie aus: *magnetisch leichte Richtung bzw. Achse*.

a)



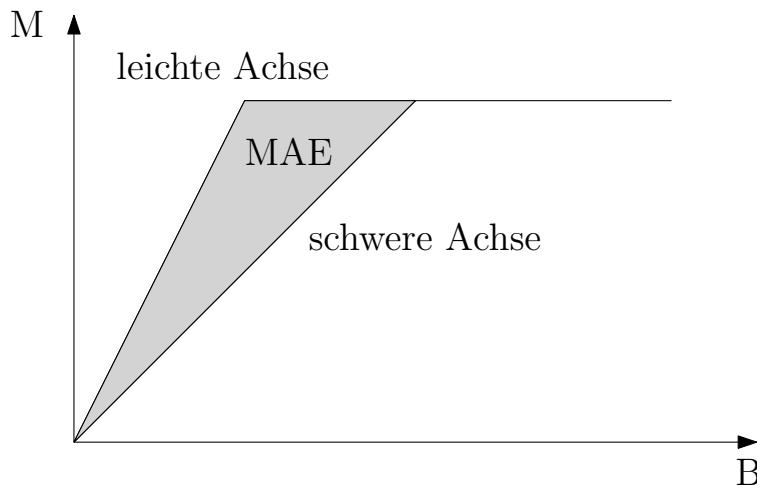
b)



\Rightarrow Um \vec{M} aus dieser Richtung heraus zu drehen, muss ein externes Magnetfeld \vec{B}_0 Arbeit leisten (MAE):

$$E = \int \vec{B}_0 \, d\vec{M}$$

MAE ist als Differenz der freien Energien zwischen verschiedenen Richtungen von \vec{M} bei konstanter Temperatur definiert.



Die magnetisch leichte Achse wird als Referenzrichtung genutzt.

Die freie Energie $F(T, M_s, \vec{M}, \dots)$ ist u.a. eine Funktion des Betrages M_s und der Richtung \vec{M} der Magnetisierung.

System	MAE [MJ/m ³]	MAE [μeV/TM atom]
Fe	0.017	1.4 μeV/Fe
Ni	0.042	2.7 μeV/Ni
Co	0.85	65 μeV/Co
Multilayers		
Co/Ni	0.2	
Co/Pd, Co/Pt	0.5	300 μeV/Co
Permanent magnets		
YCo ₅	7	760 μeV/Co
Nd ₂ Fe ₁₄ B	12	
SmCo ₅	30	

⇒ Da typischerweise nicht \vec{M} sondern das externe Magnetfeld \vec{B}_0 eingestellt wird, wird zur Beschreibung der MAE die **freie Enthalpie G** (Gibbs-Potential) genutzt:

$$G(T, B_M, \vec{M}) = F(T, M_S, \vec{M}) - B_M M_S$$

⇒ nutze LEGENDRE-Transformation

Dabei ist B_M die Projektion des externen Magnetfeldes \vec{B}_0 auf die Richtung von \vec{M} .

⇒ oft wird die freie Enthalpiedichte verwendet: $g = G/V$.

Größenordnungen beim Richtungswechsel der Magnetisierung vom Energieminimum zum Energemaximum:

⇒ magnetokristalline Anisotropie:

1. ≈ 1 μeV pro Atom bei 3 d-Ferromagneten
2. ≈ meV pro Atom bei magnetischen Vielfachschichten
3. ≈ 1 bis 5 meV pro Atom bei Permanentmagneten wie Nd₂Fe₁₄B oder SmCo₅

Die freie Enthalpiedichte g setzt sich aus verschiedenen Anisotropiebeiträgen zusammen:

$$g = g_{\text{Form}} + g_{\text{kristall}} + g_{\text{Grenzfläche}} + g_{\text{magnetoelastisch}} + \dots$$

2.8.1 Die Formanisotropie

Ursache: Dipol-Dipol-Wechselwirkung

⇒ Dipolfeld eines magnetischen Dipols fällt als Funktion des Abstandes sehr langsam ab ($\approx \frac{1}{r_{ij}^3}$).

⇒ Die Anzahl der Dipole in einer Probe ist proportional zur dritten Potenz der linearen Abmessungen, d.h. die Summe über Paare (i, j) konvergiert sehr langsam.

⇒ Als Konsequenz hängt das Dipolfeld auf ein magnetischen Moment am Ort i ganz erheblich von den Momenten an der Oberfläche der Probe ab.

⇒ Ein homogenes Magnetfeld in der Probe kann durch magnetische Oberflächenladungen erzeugt werden.

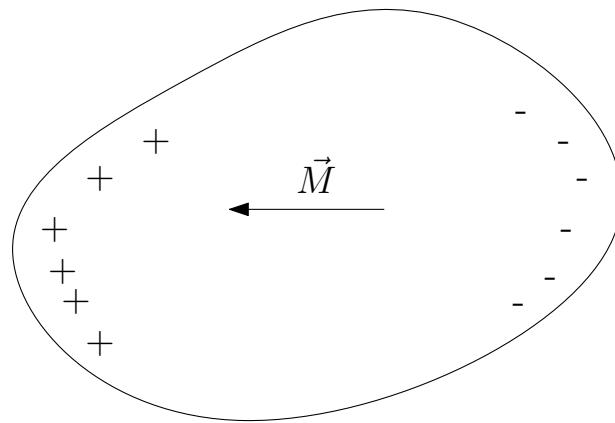
(⇒ Wie in der Elektrostatik: Ladungen sind Quellen des elektrischen Feldes.)

⇒ Das magnetische Streufeld \vec{H}_S wird durch die **Divergenzen der Magnetisierung** generiert:

$$\begin{aligned}\operatorname{div} \vec{B} &= \operatorname{div}(\mu_0 \vec{H}_S + \mu_0 \vec{M}) = 0 \\ \operatorname{div} \vec{H}_S &= -\operatorname{div} \vec{M}\end{aligned}$$

also: Quellen und Senken von Magnetisierung wirken wie pos. bzw. neg. magnetische Ladungen (Monopol).

aber: Die magnetischen Ladungen treten nie isoliert auf, sondern werden immer von entgegengesetzten Ladungen kompensiert.



Enthal piedichte des Streufeldes \vec{H}_S : $g_S = \frac{1}{2} \mu_0 H_S^2$ bzw. Streufeldenthalpie des Streufeldes:

$$G_S = \frac{1}{2} \mu_0 \int_{\text{gesamter Raum}} H_S^2(r) dV = -\frac{1}{2} \mu_0 \int_{\text{Probenvolumen}} \vec{M}_S(r) \cdot \vec{H}_S(r) dV$$

Der Faktor $\frac{1}{2}$ wegen Doppelzählung, da die lokale Magnetisierung selbst als Quelle des Feldes auftritt.

⇒ Der Zustand niedrigster Energie wird im allgemeinen Fall nur durch eine inhomogene Verteilung der Sättigungsmagnetisierung $\vec{M}_S(r)$ erreicht.

⇒ Nur für Kugel, Ellipsoid, Zylinder, und eine unendlich ausgedehnte Schicht ist das Streufeld \vec{H}_S in der Probe und damit auch die Magnetisierung homogen (Betrag und Richtung).

⇒ Das Streufeld kann mit Hilfe des **Entmagnetisierungstensor** direkt durch die Sättigungsmagnetisierung \vec{M}_S ausgedrückt werden:

$$\vec{H}_S = -\widehat{N} \vec{M}_S$$

Damit ergibt sich die Enthalpiedichte g_S zu:

$$g_S = \frac{1}{2} \mu_0 \vec{M}_S \cdot \widehat{N} \cdot \vec{M}_S$$

\widehat{N} ist ein symmetrischer Tensor mit Spur 1 und kann diagonalisiert werden.

⇒ Innere Erregung: $\vec{H}_{int} = \frac{\vec{B}_0}{\mu_0} + \vec{H}_S = \frac{\vec{B}_0}{\mu_0} - \widehat{N} \vec{M}_S$

Für die Kugel gilt dann: $\vec{H}_{int} = \frac{\vec{B}_0}{\mu_0} - \frac{1}{3} \vec{M}_S$

⇒ **Beispiel dünner Film:**

$$g_S^{\text{Film}} = -\frac{1}{2} \mu_0 M_S^2 \sin^2(\theta)$$

wobei θ der Winkel zwischen Richtung der Magnetisierung und der Filmnormalen ist. Für $\theta = 90^\circ$ können magnetische Feldlinien den Film nicht verlassen, d.h. Streufelder werden vermieden.

2.8.2 Magnetokristalline Anisotropie

Die HEISENBERG-Austauschwechselwirkung

$$\widehat{H} = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

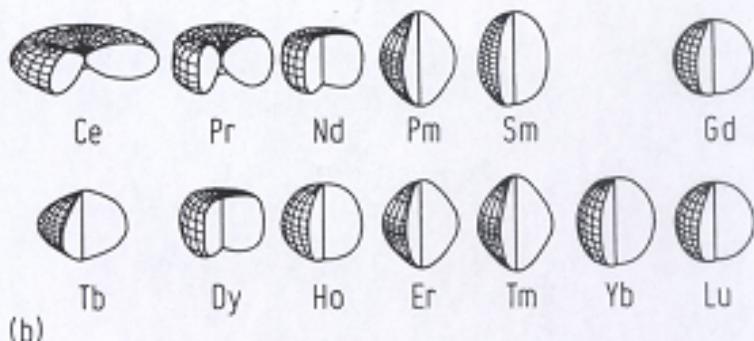
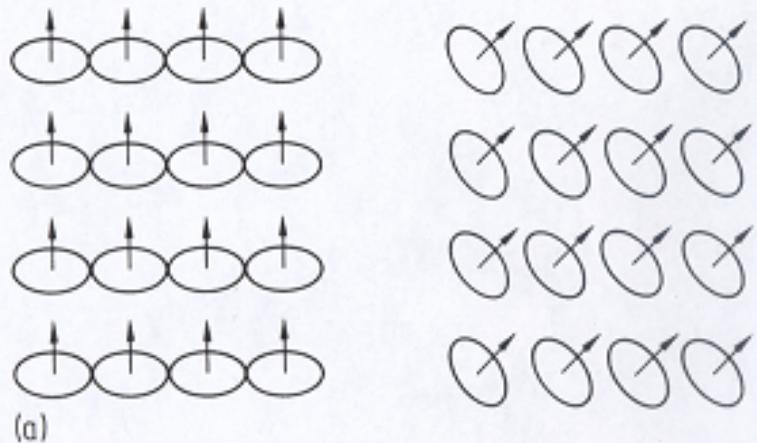
ist isotrop, d.h. invariant bzgl. Drehung des Spinkoordinatensystems ⇒ Kopplung an das Kristallsystem bisher nicht vorgesehen.

⇒ Zusätzliche Wechselwirkung, um räumliche Anisotropie zu erhalten.

Magnetokristalline Anisotropie beruht auf Spin-Bahn-Wechselwirkung: Drehung von austauschgekoppelten Spin (Änderung der Magnetisierungsrichtung) über die Spin-Bahn-Wechselwirkung auch **Drehmoment auf die Bahnmoment** aus ⇒ Bei einer anisotropen Elektronenverteilung ändert sich damit der Überlapp der Wellenfunktion zwischen benachbarten Atomen, d.h. die Gesamtenergie des betrachteten Systems.

Tab. 5.4 Komponenten des Entmagnetisierungstensors in Diagonalgestalt für verschiedene Körpergeometrien.

Gestalt	N_{xx}	N_{yy}	N_{zz}
Kugel	1/3	1/3	1/3
Zylinder $\parallel z$	1/2	1/2	0
Film in (x, y) -Ebene	0	0	1

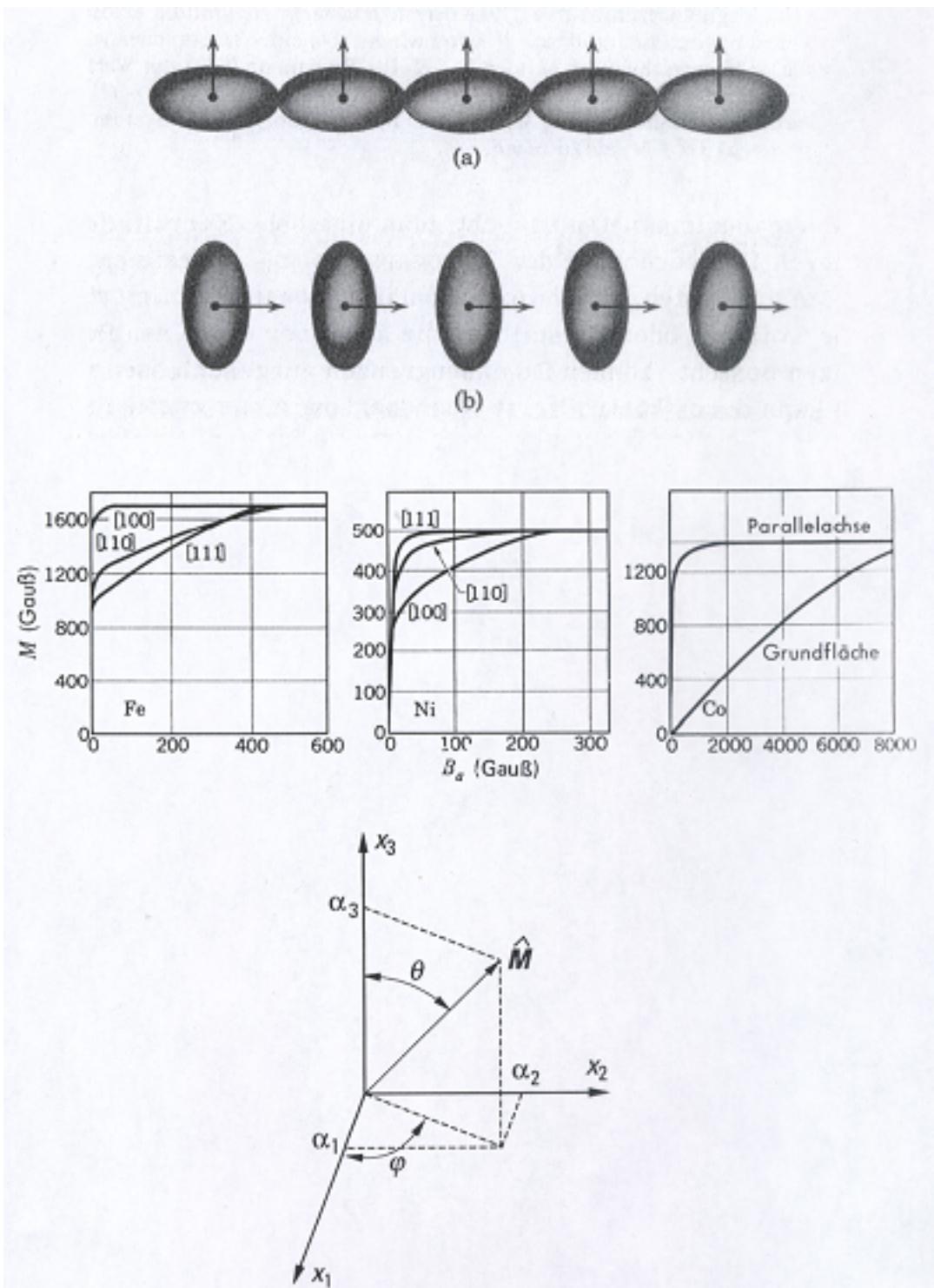


⇒ Kristallanisotropie muss Symmetrieeigenschaften des Kristallgitters aufweisen, Symmetrieeoperationen, die das Kristallgitter invariant lassen, dürfen die magnetische Enthalpie des Systems nicht verändern.

⇒ Phänomenologische Beschreibung der Kristallanisotropie in Form einer Potenzreihenentwicklung nach den Komponenten α_1, α_2 und α_3 der Magnetisierungsrichtung \vec{M} relativ zu den Kristallachsen:

$$\Rightarrow \vec{M} = \vec{e}_M M : \vec{e}_M = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$$

$$\Rightarrow \text{Kristallachsen: } \vec{x}_K = (x_1, x_2, x_3)$$



mit $(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2) = 1$, also $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = (\sin \theta \cos \Phi, \sin \theta \sin \Phi, \cos \theta)$

dabei ist Φ der Azimuthwinkel und θ der Polarwinkel.

⇒ Entwicklung der GIBBSSchen freien Energiedichte für die Kristallanisotropie in

Form einer Potenzreihenentwicklung nach Komponenten ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$):

$$G_{\text{kristall}}(T, B_M, \vec{M}) = a_0(T, B_M) + \sum_i a_i() \alpha_i + \sum_{i,j} a_{ij}() \alpha_i \alpha_j + \sum_{i,j,k} a_{ijk}() \alpha_i \alpha_j \alpha_k + \dots$$

\Rightarrow Symmetrieargumente, um die Anzahl der Koeffizienten zu reduzieren.

1. **Zeitinversionssymmetrie:** G_{kristall} invariant unter $\vec{e}_M \rightarrow -\vec{e}_M$
 \Rightarrow alle Tensoren ungerader Stufe sind identisch Null
2. **Kristallsymmetrie:** Die Form der Tensoren sowie ihre Koeffizienten sind durch die Kristallsymmetrie bestimmt.

Beispiele:

- a) kubische Symmetrie: $G(\alpha_i) = G(-\alpha_i) \Rightarrow \alpha_i = -\alpha_i \Rightarrow 2\alpha_i = 0 \Rightarrow \alpha_i = 0$
 also: keine ungeraden Terme in α_i , keine Kreuzterme $\alpha_i \alpha_j$, d.h. $\alpha_{ij} = 0$ für $i \neq j$.
 $\Rightarrow \sum_{i,j} \alpha_{ij} \alpha_i \alpha_j = a_{11}(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2) = a_{11}$
 $\Rightarrow \sum_{i,j,k,l} a_{ijkl} \alpha_i \alpha_j \alpha_k \alpha_l = a_{1111} (\alpha_1^4 + \alpha_2^4 + \alpha_3^4) + 6a_{1122} (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) \dots$
 \dots
 \Rightarrow GIBBSSche freie Enthalpiedichte für kubisches System:

$$\begin{aligned} G_{\text{kristall}}(T, \vec{M}) = & K_0 + K_1^{(4)}(T)(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2^{(6)}(t)(\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \\ & K_3^{(8)}(t)(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2)^2 + \dots \end{aligned}$$

$K_1^{(4)}$ ist dabei die Anisotropiekonstante 4. Ordnung, also $K_1 > 0$ für bcc Fe und $K_1 < 0$ für fcc Ni.

- b) hexagonale Symmetrie

$$G_{\text{kristall}}(T, \vec{e}M) = K_0 + K_1^{(2)}(\alpha_1^2 + \alpha_2^2) + K_2^{(4)}(\alpha_1^2 + \alpha_2^2)^2 + K_3^{(6)}(\alpha_1^2 + \alpha_2^2)^3 + \dots$$

oder mit Polarkoordinaten:

$$G_{\text{kristall}}(T, \vec{e}M) = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + K_4 \sin^6 \theta \cos 6\theta$$

wobei der letzte Cosinus aufgrund der 6-zähligen Symmetriearchse (c-Achse) existiert.

\Rightarrow aber: Phänomenologische Beschreibung, die Anisotropiekonstanten K_1, K_2, \dots haben keine mikroskopische Bedeutung.

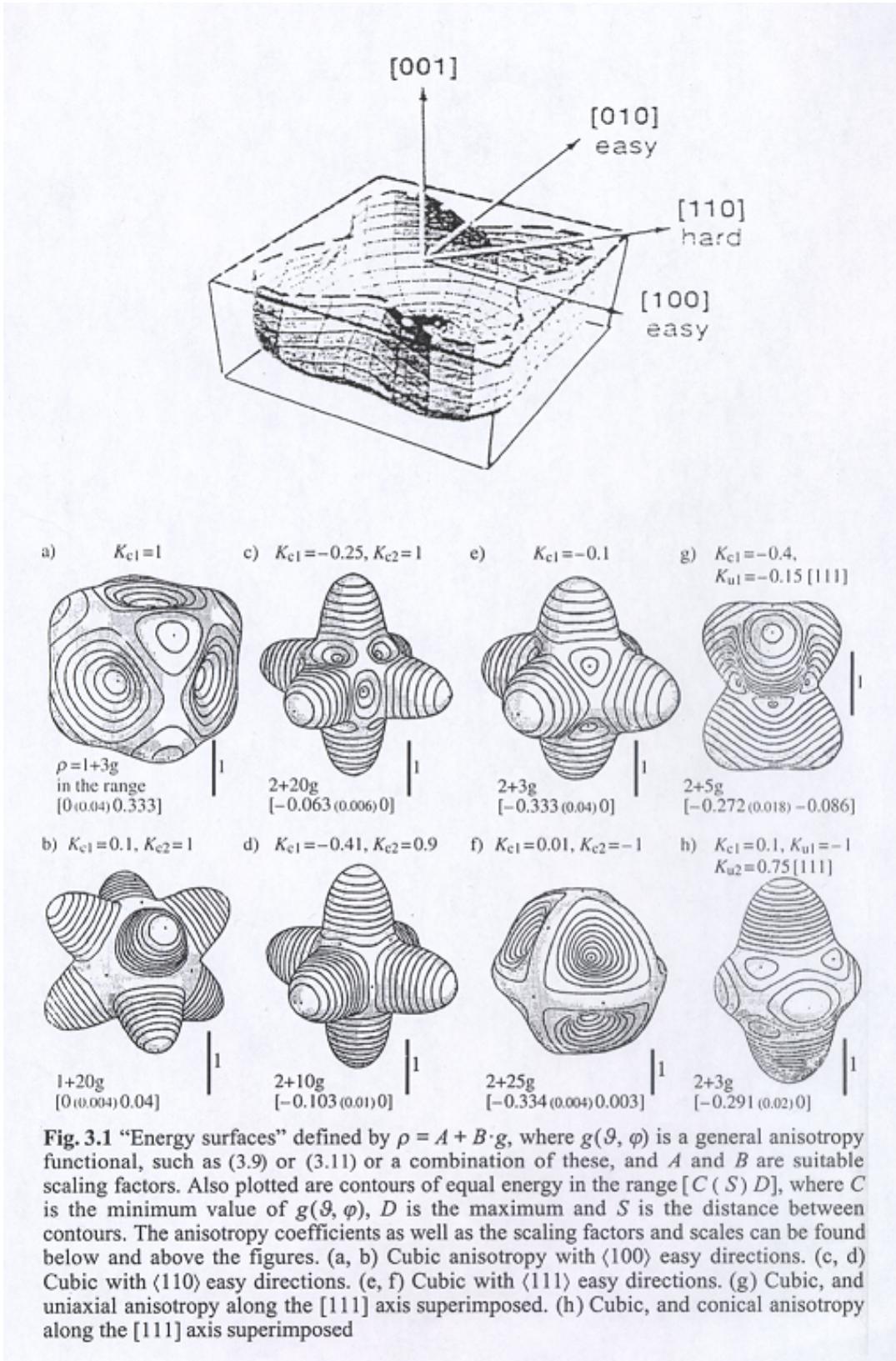
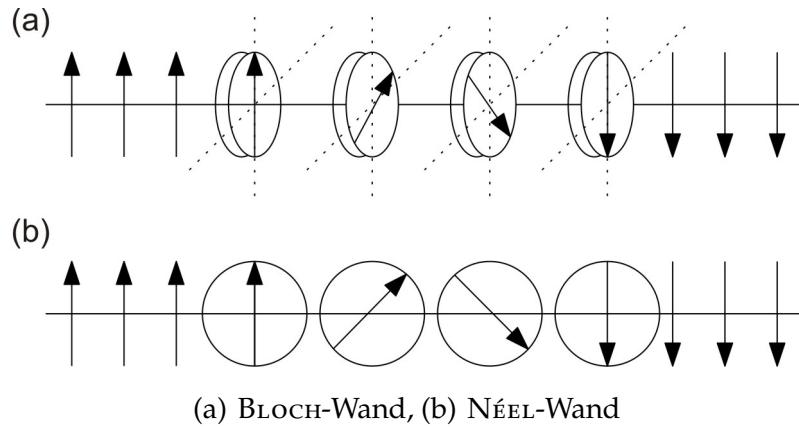


Fig. 3.1 “Energy surfaces” defined by $\rho = A + B \cdot g$, where $g(\vartheta, \phi)$ is a general anisotropy functional, such as (3.9) or (3.11) or a combination of these, and A and B are suitable scaling factors. Also plotted are contours of equal energy in the range $[C \text{ (} S \text{)} D]$, where C is the minimum value of $g(\vartheta, \phi)$, D is the maximum and S is the distance between contours. The anisotropy coefficients as well as the scaling factors and scales can be found below and above the figures. (a, b) Cubic anisotropy with $\langle 100 \rangle$ easy directions. (c, d) Cubic with $\langle 110 \rangle$ easy directions. (e, f) Cubic with $\langle 111 \rangle$ easy directions. (g) Cubic, and uniaxial anisotropy along the $[111]$ axis superimposed. (h) Cubic, and conical anisotropy along the $[111]$ axis superimposed

2.9 Magnetische Domänen

Da ein hohes äußeres Streufeld Energie kostet, bildet ein Ferromagnet Domänenstrukturen aus, um diese Energie zu minimieren. Das Magnetisieren und Entmagnetisieren hängt mit dem Ausbilden und Verschieben von Domänenwänden zusammen.

Je nach Material sind für diese Domänenbewegung unterschiedliche Felder notwendig. Extreme Weichmagneten können schon durch ca. 10^{-6} T gesättigt werden. In anderen Fällen sind mehrere Tesla notwendig. Dadurch variiert das Ummagnetisierungsverhalten (\Rightarrow Remanenz zwischen 0 und 1).



(a) BLOCH-Wand, (b) NÉEL-Wand

In Volumen-Proben tritt meist der BLOCH-Wand-Typ auf, wobei in extrem dünnen Schichten (mit einer Magnetisierung in der Filmebene) eher NÉEL-Wände zu finden sind.

2.9.1 Domänenwandenergie

2.9.1.1 Austauschenergie

In einer Domänenwand müssen die Spins gegen die Austauschkopplung gegeneinander verkippt werden. Sei θ der Winkel zwischen zwei benachbarten Spins S_1 und S_2 .

Energie $E_{1,2} = -2 J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = -2 J S^2 \cos \theta$. Für kleine Winkel gilt dann mit $\cos \theta \approx 1 - \frac{\theta^2}{2}$:

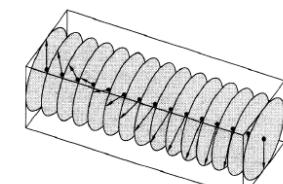
$$-2 J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \approx J S^2 \theta^2$$

Für 180°-BLOCH-Wand: N Spins rotieren über das Intervall $0 \rightarrow \pi$, somit: $\theta = \frac{\pi}{N}$, also:

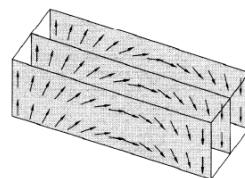
$$E_N = N J S^2 \theta^2 = \frac{N J S^2 \pi^2}{N^2} = \frac{J S^2 \pi^2}{N}$$

Magnetische Domänen – Domänenwände

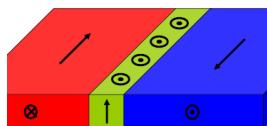
Bloch - Wand



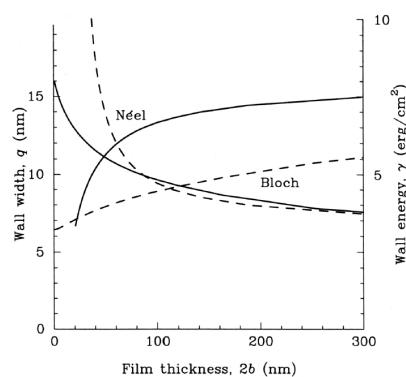
Néel - Wand



Übergang als Funktion
der Filmdicke des Magneten



Streufeld- und
Magnetisierung-
komponenten
aus der Ebene



Streufeld- und
Magnetisierung-
komponenten
in der Ebene

The domain wall width, q (dashed curves), and energy per unit
wall area, γ , for Bloch and Néel walls in thin permalloy films.

Der Übergang von BLOCH-Wand (links) zu NÉEL-Wand (rechts) ist abhängig von der Domänenwandenergie und der Filmdicke.

Eine BLOCH-Wand besteht aus Ebenen von Spins, wir sind nun an der Energie pro Flächeneinheit interessiert (1 m^2 BLOCH-Wand besteht aus $\frac{1}{a^2}$ Linien mit der selben Spinanordnung (Spinketten) wie gerade berechnet):

$$\sigma_{\text{BW}} = JS^2 \frac{\pi^2}{Na^2}$$

Bemerkung: für $N \rightarrow \infty \Rightarrow \sigma_{\text{BW}} \rightarrow 0$: System würde sich entspannen und die Domänenwand über das gesamte System ausdehnen (kleinere Verkippung). Aber: magnetokristalline Anisotropie stoppt diesen Prozess.

2.9.1.2 Anisotropienergie

In einer Domänenwand ist ein Teil der Magnetisierung in der harten Achse ausgerichtet → kostet Energie (Anisotropieenergie).

Annahme: Anisotropieenergiedichte $f = K_U \sin^2 \theta$ mit $K_U > 0$ (Minimum bei $\theta = 0, \pi$).

Anisotropieenergie einer BLOCH-Wand: Summation über alle N Spins: (Übergang ins Kontinuum (Integral)):

$$\sum_{i=1}^N K_U \sin^2 \theta_i \approx \frac{N}{\pi} \int_0^\pi K_U \sin^2 \theta d\theta = \frac{NK_U}{2}$$

Energiebeitrag pro Einheitsfläche der Bloch-Wand ist dann: $\frac{NK_U a}{2}$.

Gesamtenergieflächendichte (Austausch und Anisotropie):

$$\sigma_{\text{BW}} = JS^2 \frac{\pi^2}{Na^2} + \frac{NK_U a}{2}$$

2.9.2 Domänenwandbreite

Es gibt also zwei Terme, einer ist proportional zu N , der andere zu $\frac{1}{N}$. Somit wird es ein Minimum geben:

$$\frac{d\sigma_{\text{BW}}}{dN} = 0$$

Somit kommt man auf:

$$N = \pi S \sqrt{\frac{2J}{K_U a^3}}$$

Die Breite der Bloch-Wand ist dann:

$$\delta = N a = \pi S \sqrt{\frac{2J}{K_U a}}$$

Eine stärkere Austauschkopplung gibt eine breitere Domänenwand, eine höhere Anisotropie eine schmälere.

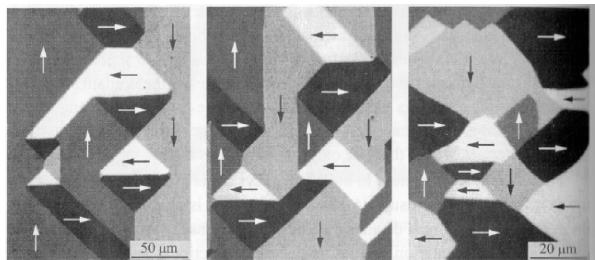
Weitere Formulierung:

$$\begin{aligned} \delta &= \pi \sqrt{\frac{A}{K_U}} \\ \sigma_{BW} &= \pi \sqrt{A K_U} \\ (\text{aus } E &= A \int_V (\nabla \vec{M})^2 dV \text{ mit } A = 2JS^2 \frac{z}{a}) \end{aligned}$$

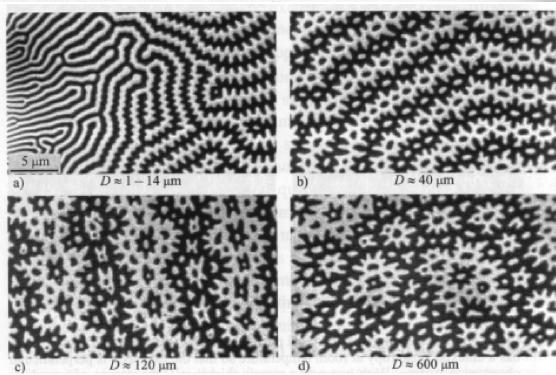
mit z : Atomanzahl pro Einheitszelle.

Ferromagnet	δ_B/nm	$\gamma_B/10^{-2}\text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$
Co	22.3	1.49
SmCo_5	2.64	5.71
$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	5.74	3.07
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	3.82	2.24
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$	3.36	4.06
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	13.94	0.57

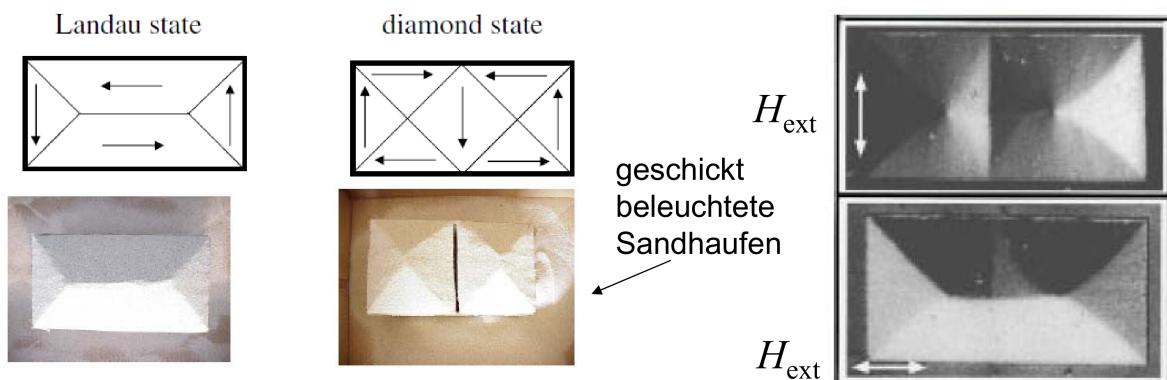
Tabelle 2.1: Domänenwandbreite und -energie für einige uniaxiale ferromagnetische Materialien.



Eisen
in der Ebene magnetisiert, kubisch
→ 90°-Wände

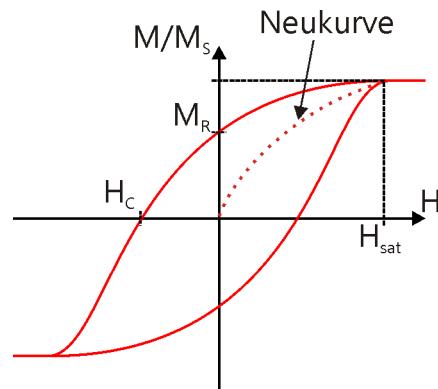


NdFeB
senkrecht magnetisiert, große
Anisotropie
→ komplizierte, moränen- oder
blasenartige Strukturen



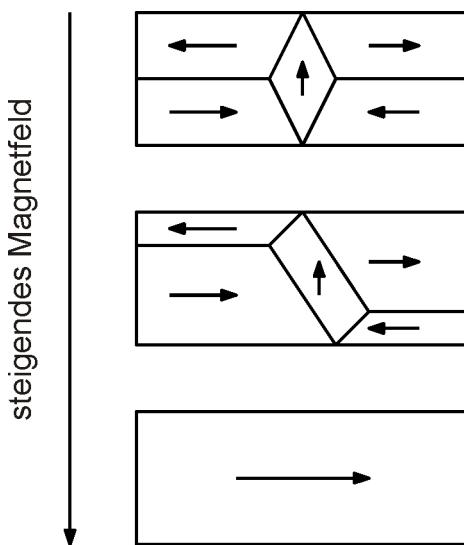
Rechts: Domänenzustände in Mikrostrukturen mit reiner Formanisotropie bei niedrigen Feldern in unterschiedlichen Richtungen. Links: „Simulation“ dieser Zustände.

2.9.3 Magnetisierungsprozesse



Verschiedene Prozesse sind möglich:

1. Domänenwandbewegung: „normaler“ Magnetisierungsprozess
2. Rotation von Domänen in eine „bessere“ leichte Achse
3. kohärente Rotation parallel zu \vec{B} ohne Rücksicht auf Anisotropie



2.9.4 Hart- und weichmagnetische Materialien

Die Beweglichkeit von Domänenwänden ist sehr unterschiedlich, somit ist auch die Form der Hystereseschleifen sehr unterschiedlich.

technische Bedeutung:

1. hartmagnetische Stoffe: Permanentmagnete (z.B. für Motoren und Generatoren)
2. weichmagnetische Stoffe: Abschirmung von Magnetfeldern (μ -Metalle)

Nebenbemerkung: Magnetostriktion: Ein Magnet verändert seine Länge etwas, wenn er magnetisiert wird, da die Anisotropieenergie auch vom Spannungszustand abhängt. Also verliert er etwas elastische Energie, gewinnt dafür aber Anisotropieenergie.

2.9.5 Beobachtung von Domänenwänden

1. KERR-Mikroskopie
2. MFM
3. PEEM
4. XMCD (Röntgenmikroskopie)

Magnetische Kraftmikroskopie: Ein Biegebalken oszilliert mit einer festen Amplitude im nm-Bereich. Die Detektion erfolgt i.d.R. über einen Laser, der am Biegebalken auf eine 4-Segment-Fotodiode reflektiert wird. Über ein Piezo-Element werden Probe und Biegebalken relativ zueinander in x , y , z -Richtung bewegt. Das Messsignal ist die Frequenzverschiebung des Biegebalkens (Verstimmung).

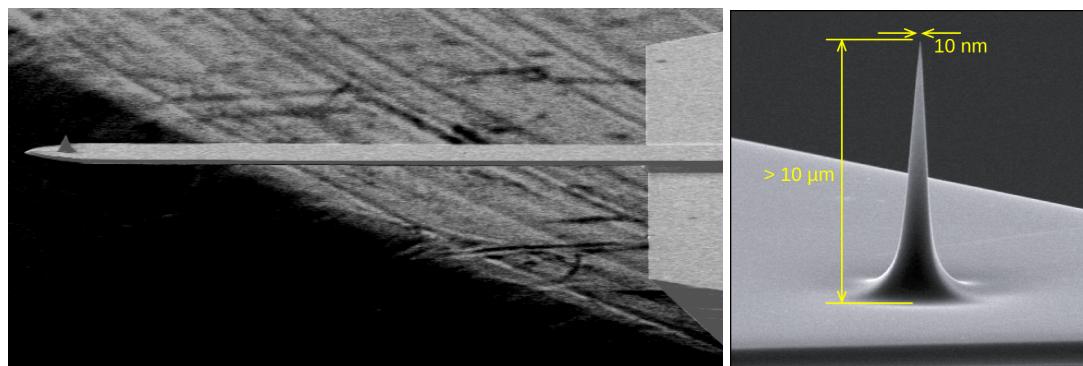


Abbildung 2.1: Links: Biegebalken mit magnetischer Spitze am Ende. Rechts: Dimensionen der Spitze.

Resonanzfrequenz (fern von der Probe):

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c_L}{m}}$$

Resonanzfrequenz (in Probennähe):

$$f_P = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{m} \left(c_L - \frac{\partial F}{\partial z} \right)}$$

Damit gilt für die Verstimmung:

$$\delta f = f_0 - f_P \approx -\frac{f_0}{2c_L} \frac{\partial F}{\partial z}$$

Für die Kraft zwischen Spitze und Probe gilt:

$$F = \mu_{\text{tip}} \frac{\partial H_z}{\partial z}$$

Somit gilt für die Verstimmung:

$$\delta f \propto \frac{\partial^2 H_z}{\partial z^2}$$

mit c_L Federkonstante des Biegebalkens.

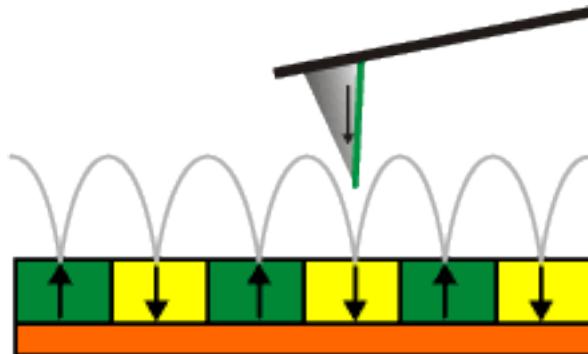


Abbildung 2.2: Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe beim MFM.

Eine attraktive Kraft führt somit zu einer Verringerung der Resonanzfrequenz und eine repulsive Kraft zur Erhöhung der Resonanzfrequenz.

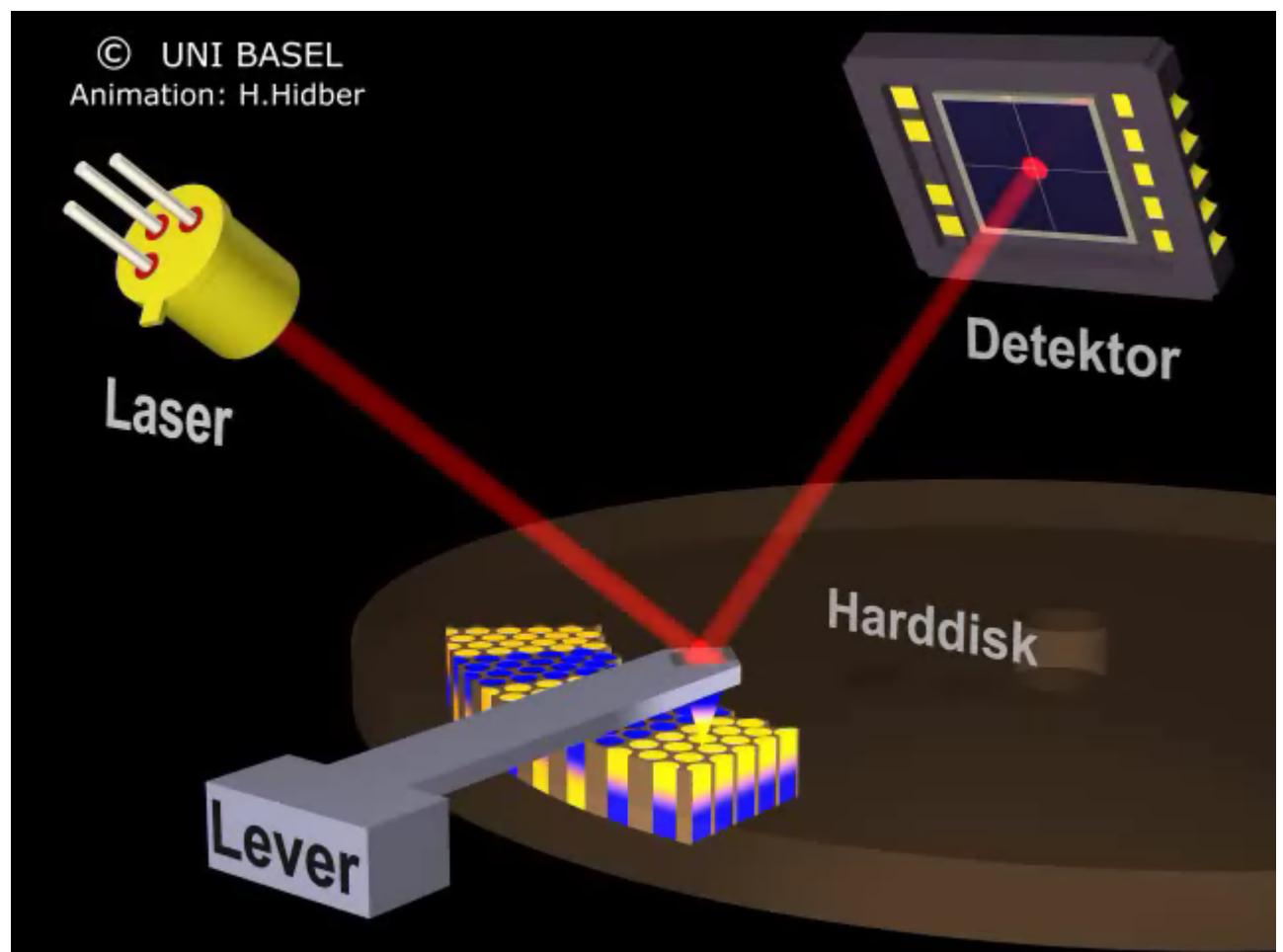
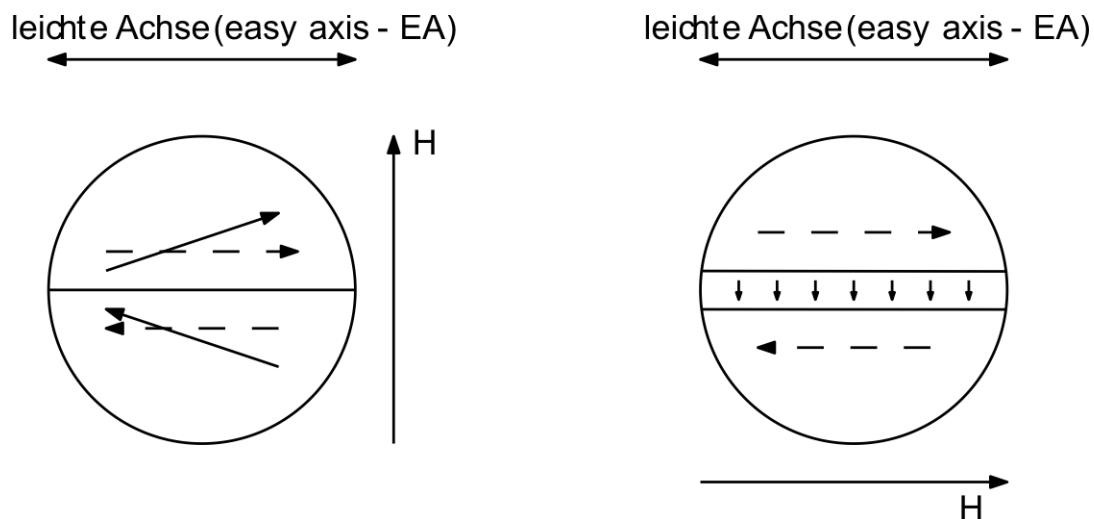


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der MFM-Charakterisierung einer Festplatte.

3 Ummagnetisierungsprozesse

3.1 Uniaxiale Ummagnetisierungsprozesse



Ausrichtung der Magnetisierung in einem uniaxialen magnetischen Material unter externem Feld.

Links: Magnetfeld steht senkrecht zur leichten Achse: Rotation der Magnetisierung ohne Domänenwandbewegung.

Rechts: Magnetfeld steht parallel zur leichten Achse: Reine Domänenwandbewegung (ange-deutet durch die kleinen Pfeile)

3.1.1 Eindomänige Magnetisierung (z.B. in Partikeln)

3.1.1.1 Magnetisierung entlang der harten Achse: $\vec{H} \perp \text{EA}$

→ Energiedichte $f = K_U \cos^2(\theta) - M_S H \cos(\theta)$, $K_U > 0$.

Stabiler Zustand $\rightarrow \frac{\partial f}{\partial \theta} = 0$, $\frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} > 0$ (Minimum). Dabei ist θ der Winkel zwischen \vec{M} und \vec{H} .

Also:

- $(-2K_U \cos \theta + M_S H) \sin \theta = 0$
- $-2K_U \cos^2 \theta + M_S H \cos \theta > 0$

Lösungen:

(a) $\sin \theta = 0, \pi \rightarrow \vec{M}$ parallel oder antiparallel zu \vec{H}

Stabilitätsbedingung verlangt:

$$\theta = 0 \text{ ist stabil nur für } H > \frac{2K_U}{M_S}$$

$$\theta = \pi \text{ ist stabil nur für } H < -\frac{2K_U}{M_S}$$

(b) $2K_U \cos \theta = M_S H$: (entspricht Bewegungsgleichung der Magnetisierung)

$$-\frac{2K_U}{M_S} < H < \frac{2K_U}{M_S} \quad (*)$$

Diese Feldabhängigkeit kann durch ein paar Substitutionen anschaulicher gemacht werden:

$$M = M_S \cos \theta \quad (3.1)$$

Dabei ist M die Komponente der Magnetisierung in Feldrichtung.

Anisotropiefeld H_a : $M(H_a) = M_S$, d.h. $\cos(\theta) = 1$.

$$\Rightarrow K_U = \frac{M_S H_a}{2} \text{ (aus *)}$$

$$\Rightarrow H_a M = M_S H \text{ (aus *)}$$

$$\frac{M}{M_S} = \frac{H}{H_a} \Leftrightarrow m = h$$

3.1.1.2 Magnetisierung entlang der leichten Achse: $\vec{H} \parallel EA$

$$f = K_U \sin^2 \theta - M_S H \cos \theta$$

$$\text{Stabiler Zustand} \rightarrow \frac{\partial f}{\partial \theta} = 0, \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} > 0.$$

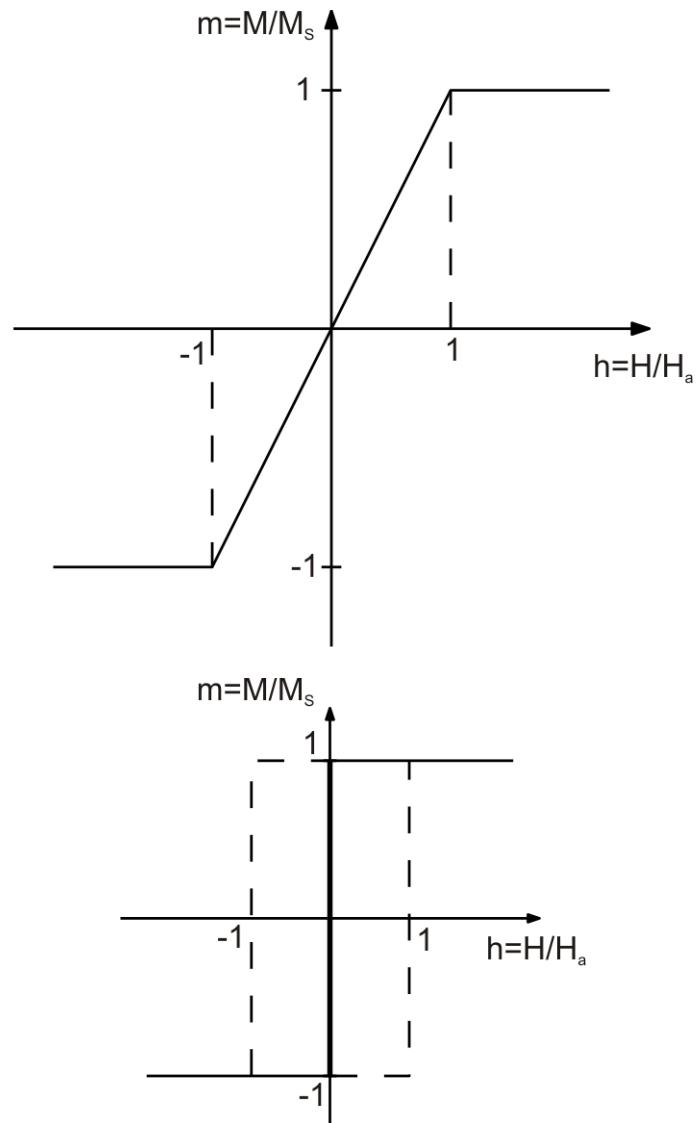
Lösungen:

- $(K_U \sin 2\theta + M_S H) \sin \theta = 0$
- $2K_U \cos^2 \theta + M_S H \cos \theta > 0$

$$\sin \theta = 0 \rightarrow m = 1 \quad \text{stabil für } H > \frac{-2K_U}{M_S}$$

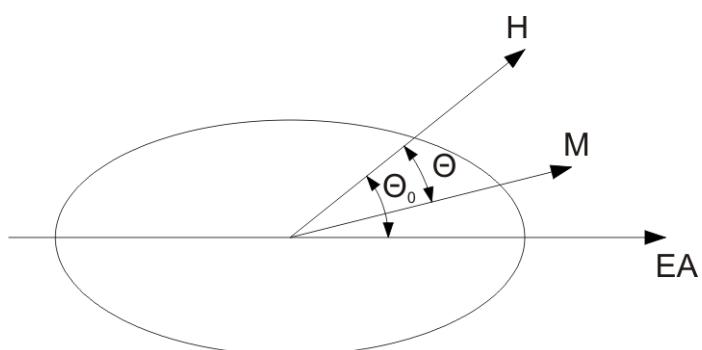
$$\sin \theta = \pi \rightarrow m = -1 \quad \text{stabil für } H < \frac{2K_U}{M_S}$$

Die Lösungen sind nur lokal in dem Feldbereich $-\frac{2K_U}{M_S} < H < \frac{2K_U}{M_S}$ stabil.



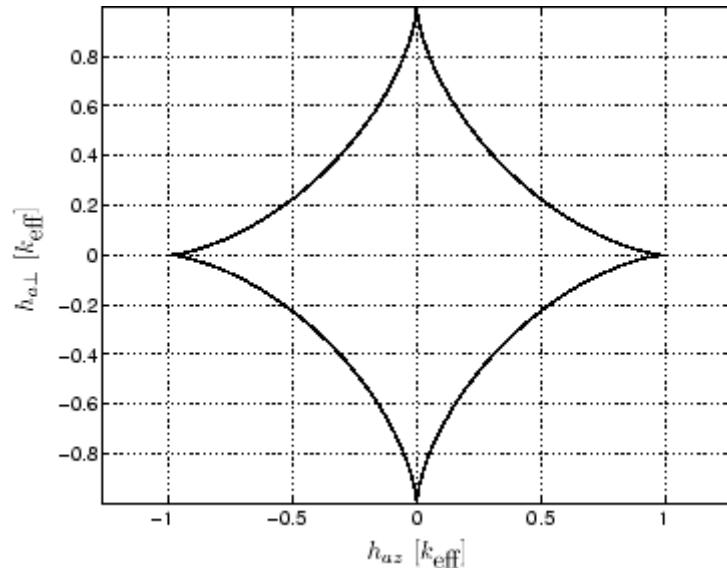
3.1.1.3 Beliebig angelegter Feldwinkel θ_0

STONER-WOHLFARTH-Modell: $f = K_U \sin^2(\theta_0 - \theta) - HM_S \cos \theta$

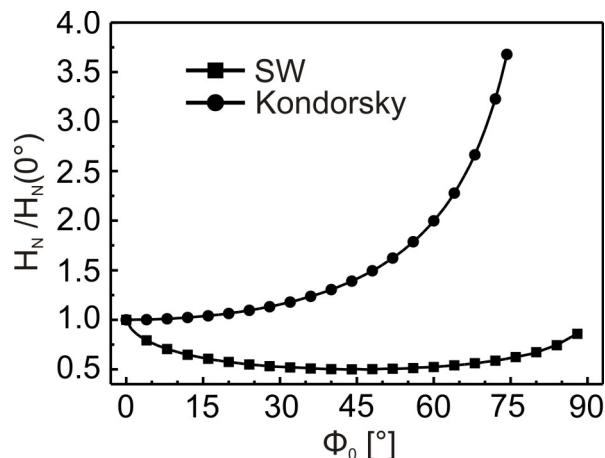


$$\text{mit } h_S = \frac{H_S}{H_a(\theta_0=0)}$$

Es ergibt sich: $h_S = (\cos^{3/2} \theta_0 + \sin^{3/2} \theta_0)^{-3/2}$



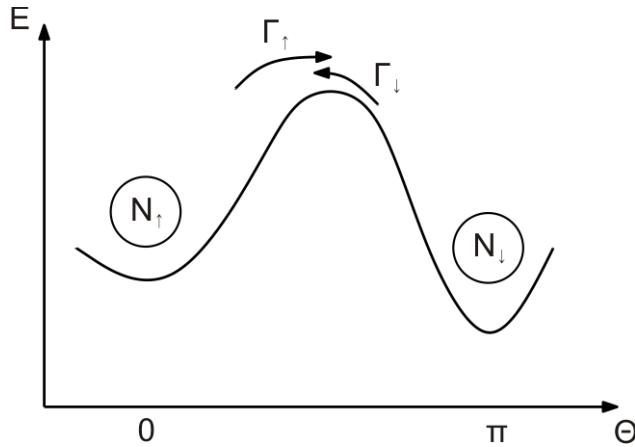
Im Vergleich dazu gilt für Domänenwandbewegung (KONDORSKY-Modell): $h_S = \frac{h_S(\theta_0=0)}{\cos \theta_0}$



3.2 Superparamagnetismus: zeitabhängige Ummagnetisierungsprozesse

Unterhalb einer bestimmten Strukturgröße (typisch $\approx 20 \text{ nm}$) fluktuiert die Magnetisierung (die thermische Energie ist in diesem Fall groß genug, um das magnetische Moment zwischen zwei verschiedenen magnetischen Zuständen hin-und-her springen zu lassen).

Anordnung von N unabhängigen Partikeln mit uniaxialer Anisotropie:



Dabei sind Γ_{\uparrow} und Γ_{\downarrow} die Anregungsfrequenzen für den Ummagnetisierungsprozess.

Es gilt:

$$\begin{aligned}\frac{dN_{\uparrow}}{dt} &= -\Gamma_{\uparrow} N_{\uparrow} + \Gamma_{\downarrow} N_{\downarrow} \\ \frac{dN_{\downarrow}}{dt} &= -\Gamma_{\downarrow} N_{\downarrow} + \Gamma_{\uparrow} N_{\uparrow}\end{aligned}$$

$$N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = N \Rightarrow N \cdot M_S \cdot V = M_S \text{ (Gesamtmoment)}$$

$$N_{\uparrow} - N_{\downarrow} = M \Rightarrow M \cdot M_S \cdot V = m \text{ (resultierendes Moment)}$$

$$\Rightarrow \frac{dm}{dt} = -\Gamma_m - \Gamma' M_S$$

mit $\Gamma = \Gamma_{\uparrow} + \Gamma_{\downarrow}$ und $\Gamma' = \Gamma_{\uparrow} - \Gamma_{\downarrow}$

$$\text{Lösung: } m = M_S \left(1 + \frac{\Gamma'}{\Gamma}\right) \exp(-\Gamma t) - \frac{\Gamma' M_S}{\Gamma} \text{ mit } \frac{\Gamma'}{\Gamma} = \frac{\Gamma_{\uparrow} - \Gamma_{\downarrow}}{\Gamma_{\uparrow} + \Gamma_{\downarrow}}$$

$$t = 0 \Rightarrow m = M_S \text{ (Ausgangszustand)}$$

$$t = \infty \Rightarrow m \rightarrow -\frac{\Gamma' M_S}{\Gamma} \text{ (Gleichgewichtszustand)}$$

(a) Gleichgewichtszustand: $m = M_S \frac{\Gamma'}{\Gamma}$.

Zunächst $\frac{\Gamma'}{\Gamma}$ auswerten:

$$\begin{aligned}\Gamma_{\uparrow} &= \Gamma_0 \exp\left(-\frac{KV}{k_B T}\right) \left(1 + \frac{H}{H_a}\right)^2 \\ \Gamma_{\downarrow} &= \Gamma_0 \exp\left(-\frac{KV}{k_B T}\right) \left(1 - \frac{H}{H_a}\right)^2 \\ \frac{\Gamma_{\uparrow}}{\Gamma_{\downarrow}} &= \exp\left(\frac{4KV}{k_B T} \frac{H}{H_a}\right) = \exp(2x) \\ \rightarrow \frac{\Gamma'}{\Gamma} &= \frac{\exp(2x) - 1}{\exp(2x) + 1} = \tanh x \\ m = m_{\text{eq}} &= M_S \tanh\left(\frac{M_S H V}{k_B T}\right) \quad (\text{Dies gilt für } J = \frac{1}{2}) \\ \text{Im Allgemeinen: Heisenberg} &\rightarrow m_{\text{eq}} = M_S B_J \left(\frac{M_S H V}{k_B T}\right) \\ J \rightarrow \infty : m_{\text{eq}} &= M_S \mathcal{L}\left(\frac{M_S H V}{k_B T}\right) \quad \text{mit} \quad \mathcal{L}(x) = \coth x - \frac{1}{x}\end{aligned}$$

$$x = \frac{M_S H V}{k_B T} \ll 1 : m_{\text{eq}} = \frac{x M_S}{3} = \frac{M_S^2 H V}{3 k_B T}$$

Suszeptibilität: $\chi_{eq} = \frac{C}{T}$ (analog Paramagnetismus)

(b) Nicht-Gleichgewicht: $m_{\text{out}} = M_S (1 + \frac{\Gamma'}{\Gamma}) \exp(-\Gamma t) = (M_S - m_{\text{eq}}) \exp(-\Gamma t)$

$$\begin{aligned}\text{mit } \Gamma &= \Gamma_{\uparrow} + \Gamma_{\downarrow} = \Gamma_0 \left(\exp\left(-\frac{KV}{k_B T} \left(1 + \frac{H}{H_a}\right)^2\right) + \exp\left(-\frac{KV}{k_B T} \left(1 - \frac{H}{H_a}\right)^2\right) \right) \\ \bullet \frac{KVH}{k_B TH_a} &\gg 1 \rightarrow \Gamma = 2\Gamma_0 \exp\left(-\frac{KV}{k_B T} \left(1 - \frac{H}{H_a}\right)^2\right) \\ \bullet H \approx 0 &\rightarrow \Gamma = 2\Gamma_0 \exp\left(-\frac{KV}{k_B T}\right)\end{aligned}$$

(c) Übergang vom Gleichgewicht zum Nicht-Gleichgewicht:

$t_{\text{meas}} \gg \Gamma^{-1} \rightarrow$ Gleichgewicht

$t_{\text{meas}} \ll \Gamma^{-1} \rightarrow$ Nicht-Gleichgewicht

$\rightarrow \Gamma t_{\text{meas}} = 1 \rightarrow$ definiert Blocking-Temperatur T_B

$$2\Gamma_0 t_{\text{meas}} \exp\left(-\frac{KV}{k_B T_B} \left(1 - \frac{H}{H_a}\right)^2\right) \approx 1$$

$$T_B \approx \frac{KV \left(1 - \frac{H}{H_a}\right)^2}{k_B \ln(2\Gamma_0 t_{\text{meas}})}$$

4 Exchange Bias Effekt

Dieser Abschnitt ist entnommen aus:

Prof. Gross: *Lecture Notes on the Lecture on Spintronics.*
<http://www.wmi.badw.de/teaching/Lecturenotes/>

4.1 Austausch-Anisotropie

Die Austausch-Anisotropie wurde bereits in den 50er Jahren entdeckt (oxidierten Co-Teilchen, Durchmesser etwa 20 nm). Im Jahr 1956 berichteten MEIKLEJOHN und BEAN:

A new type of magnetic anisotropy has been discovered which is best described as an exchange anisotropy. This anisotropy is the result of an interaction between an antiferromagnetic material and a ferromagnetic material.

Allerdings hat man erst seit Mitte der 1980er Jahre ein verbessertes Verständnis der Austausch-Anisotropie entwickelt.

4.1.1 Phänomenologische Beschreibung der Austausch-Anisotropie

Die verschobene Kurve (1) wurde nach Abkühlen in 10 kOe gemessen, die symmetrische Kurve (2) nach Abkühlen im Nullfeld. Phänomenologisch können wir dieses Verhalten damit erklären, dass die antiferromagnetische CoO-Oberflächenschicht durch einen direkten Austausch mit dem darunterliegenden Co gekoppelt ist. Wird nun das Material im Magnetfeld von 300 auf 77 K abgekühlt, so beobachtete man bei dieser Temperatur eine auf der Feldachse um das so genannte Austauschfeld H_e verschobene Magnetisierungskurve. Diese Verschiebung konnte mit einer unidirektionalen magnetischen Anisotropie gleichgesetzt werden. Die Tatsache, dass die unidirektionale Anisotropie oberhalb der Neel-Temperatur von CoO ($T_N = 293$ K) verschwindet, stützte die Annahme, dass die Spins im Antiferromagneten beim Abkühlen unter T_N durch die direkte Austauschkopplung an den gesättigten Ferromagneten in einer bestimmten Richtung eingefroren werden und von da an umgekehrt die Grenzflächen spins im Ferromagneten festhalten, solange $T < T_N$ ist. Dazu trägt die große ma-

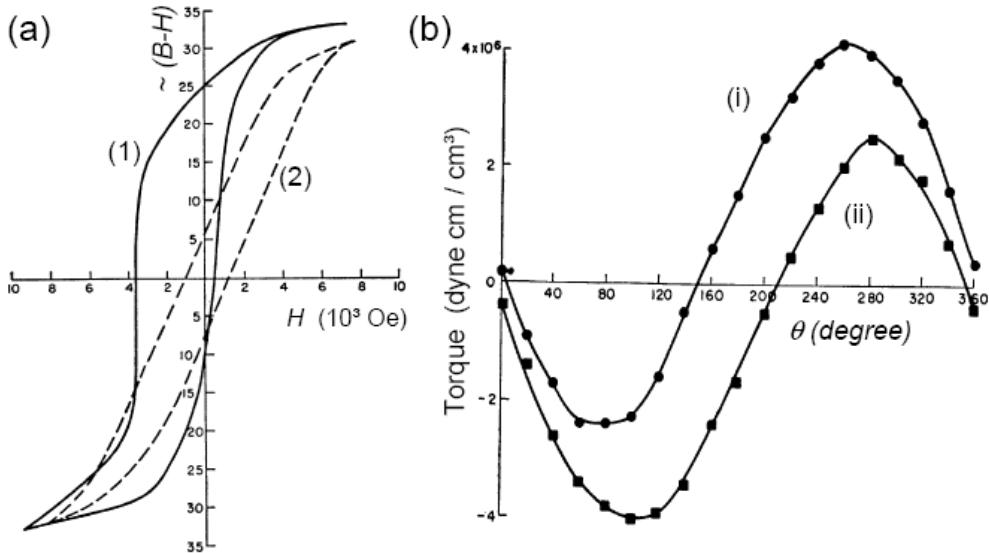


Abbildung 4.1: (a) Magnetisierungskurve oxidierten Co-Teilchen mit einem Durchmesser von etwa 20 nm bei 77 K. Die gestrichelte Kurve wurde nach dem Abkühlen im Nullfeld, die durchgezogene nach Abkühlen im Sättigungsfeld erhalten. (b) Torsionsmagnetometerkurven der gleichen Probe bei 77 K und $H = 7,5$ kOe nach Abkühlen in $H = 20$ kOe. Die Kurven (i) und (ii) wurden bei abnehmendem und zunehmendem Winkel aufgenommen. (Aus W. H. MEIKLEJOHN *et al.*, *Phys. Rev.* **102** (1956) 1413; *Phys. Rev.* **105** (1957) 904.)

gnetische Anisotropie im Antiferromagneten bei. Das heißt, die Magnetisierung des ferromagnetischen Co ist genau in die Richtung vorgespannt, die sie beim Abkühlen unter die Néel-Temperatur des antiferromagnetischen CoO hatte. Um eine intuitive Vorstellung zu bekommen, betrachten wir die schematische Darstellung einer Ferromagnet/Antiferromagnet (FM/AFM) Doppelschicht in Abbildung 4.2. Zunächst wird für $T_N < T < T_C$ ein Magnetfeld angelegt, wodurch die Spins im FM in eine Richtung ausgerichtet werden, während die Spins im AFM statistisch verteilt bleiben (i). Wird nun das Material im Magnetfeld auf $T < T_N$ abgekühlt, werden durch die Wechselwirkung an der FM/AFM Grenzfläche die Spins im AFM parallel zu denen im FM ausgerichtet (ii). Die weiteren Spins im AFM sind antiferromagnetisch ausgerichtet und liefern eine verschwindende Nettomagnetisierung. Wird nun das Feld umgepolzt, beginnen die Spins im FM zu rotieren (iii).

Eine schematische Darstellung des Effekts der Austauschkopplung für ein Schichtsystem aus einem Ferromagneten (F) und einem Antiferromagneten (AF) ist in Abbildung 4.3 zu sehen.

Die mikroskopische Anordnung der Spinnmomente ist vielmehr durch die in Abbildung 4.4 gezeigte Konfiguration gegeben.

Die Austauschkopplung über die Grenzfläche ist genau so, dass beim Herunterkühl-

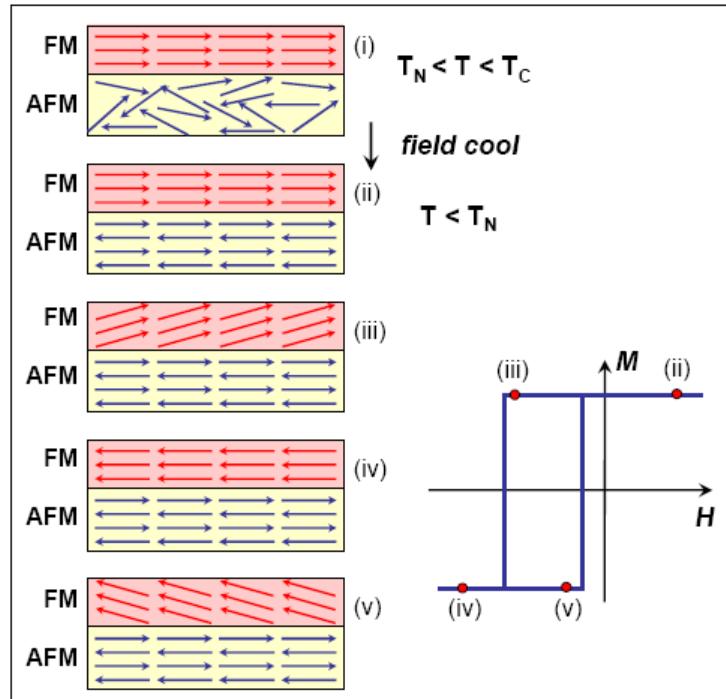


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Spinkonfiguration einer FM/AFM-Doppelschicht in verschiedenen Bereichen der Hystereseschleife.

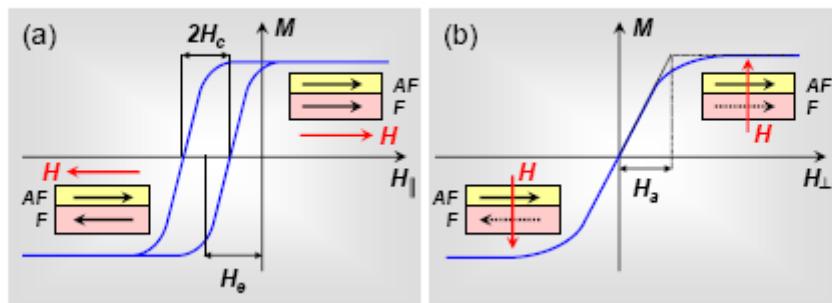


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Effekts der Austauschkopplung für ein Schichtsystem aus Ferromagneten (F) und einem Antiferromagneten (AF). Der Pfeil im Antiferromagneten gibt die Richtung des Austauschfeldes und nicht die der Untergittermagnetisierungsrichtung an. (a) Definition des Koerzitivfeldes H_c und des Austauschfeldes H_e für die leichte Richtung ($H_{||}$). (b) Definition des Anisotropiefeldes H_a für die schwere Richtung (H_{\perp}).

len unter T_N die Momente im Antiferromagneten entlang einer Richtung ausgerichtet sind, die senkrecht zur Magnetisierungsrichtung im Ferromagneten ist. Diese Konfiguration ist energetisch günstiger als die in Abbildung 4.2 gezeigte Konfiguration, da es einfacher ist, die Momente im Antiferromagneten in die Richtung eines orthogona-

len Feldes (der Magnetisierungsrichtung des Ferromagneten) zu verkanten als in die Richtung eines parallelen Feldes (für einen Antiferromagneten gilt $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$). Kühlen wir in einem angelegten Feld unter T_N ab, so gibt die in Abbildung 4.4 gezeigte Spin-Konfiguration Anlass zu einem Austauschfeld parallel zur Magnetisierungsrichtung des Ferromagneten.

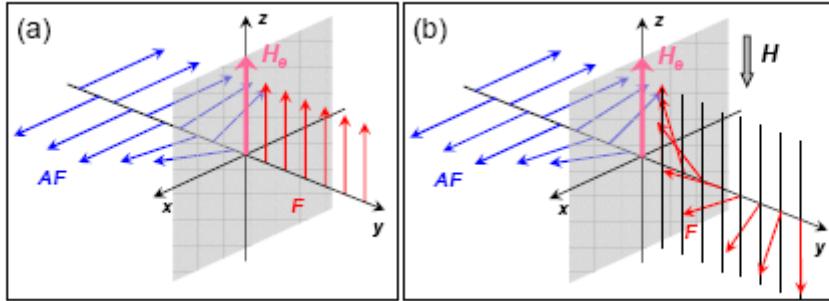


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Ausrichtung der Momente bei der Austauschkopplung einer weichmagnetischen ferromagnetischen Schicht und einer antiferromagnetischen Schicht. (a) Spin-Konfiguration an der Grenzfläche nach Abhkühlen durch T_N . (b) Spinkonfiguration für $T < T_N$ nach Anlegen eines externen Feldes, dass gegen das Austauschfeld H_e gerichtet ist.

4.1.2 Theoretische Modelle zur Austausch-Anisotropie

4.1.2.1 Ideale Grenzflächen - phänomenologisches Modell

In dem oben gegebenen intuitiven Modell kann die Energie pro Einheitsfläche eines austauschgekoppelten Systems bei Annahme einer kohärenten Rotation der Magnetisierung wie folgt ausgedrückt werden:

$$E = \underbrace{-\mu_0 H M_F d_F \cos(\theta - \beta)}_{\text{Feld auf FM}} + \underbrace{K_F d_F \sin^2 \beta}_{\text{Anisotropie FM}} + \underbrace{K_{AF} d_{AF} \sin^2 \alpha}_{\text{Anisotropie AF}} - \overbrace{J_{int} \cos(\beta - \alpha)}^{\text{Grenzflächen-Wechselwirkung}} \quad (4.1)$$

Hierbei ist H das angelegte Magnetfeld, M_F , und d_F die Sättigungsmagnetisierung und Dicke der ferromagnetischen Schicht, d_{AF} die Dicke der antiferromagnetischen Schicht, K_F die uniaxiale Anisotropie des F, K_{AF} die uniaxiale Anisotropie des AF und J_{int} die Austauschkopplungskonstante an der Grenzfläche. β , α und θ sind die Winkel zwischen der Magnetisierung und der Anisotropieachse des FM, der Untergittermagnetisierung (M_{AF}) und der Anisotropieachse des Antiferromagneten, sowie zwischen dem angelegten Feld und der Anisotropieachse (siehe Abbildung 4.5). Die

Anisotropieachsen des FM und AFM wurden als kollinear angenommen. Der erste Term in Equation (4.1) resultiert aus dem Effekt des angelegten Magnetfeldes auf den ferromagnetischen Film, der zweite aus der Anisotropie des FM, der dritte berücksichtigt die Anisotropie des AFM und der letzte die Grenzflächenwechselwirkung. Wichtig ist, dass dieser einfache Ansatz die Abwesenheit von Domänen im FM oder AFM, eine parallele Ausrichtung der Anisotropieachsen des FM und AFM und eine ferromagnetische Grenzflächenkopplung annimmt. Ferner wird eine ideal glatte Grenzfläche vorausgesetzt.

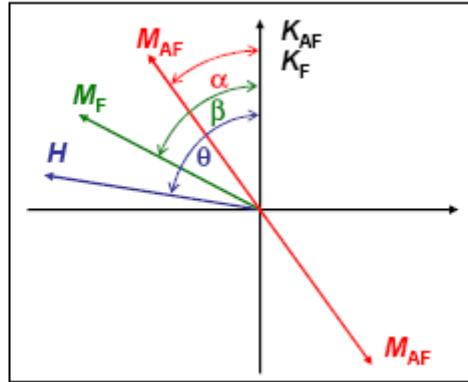


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der relevanten Winkel für die Diskussion der Austausch-Anisotropie. Die Anisotropieachsen des F und AF sind als parallel angenommen. Die Untergittermagnetisierungen M_{AF} des Antiferromagneten haben entgegengesetzte Richtungen.

Die Konfiguration der Magnetisierungsrichtungen erhalten wir durch Minimierung der Energie. Wir wollen im Folgenden einige spezielle Fälle diskutieren:

1. Schwacher Antiferromagnet: $K_{AF} d_{AF} \ll J_{int}$:

In diesem Fall dominiert die Austauschkopplung. Es ist deshalb am günstigsten, $(\beta - \alpha)$ klein zu halten, das heißt, die Spins des F und AF rotieren gemeinsam. In anderen Worten, die Spins im AF folgen denen des F und es kann deshalb keine Verschiebung der Hystereseschleife beobachtet werden. In diesem Fall können wir keine Austausch-Anisotropie beobachten. Es resultiert nur eine Vergrößerung des Koerzitivfeldes. Das Koerzitivfeld wird durch den härteren der beiden folgenden Prozesse bestimmt: (i) Kohärente Rotation von M_F gegen die Anisotropie K_F des F oder (ii) kohärente Rotation von M_{AF} gegen die Anisotropie K_{AF} des AF.

2. Starker Antiferromagnet: $K_{AF} d_{AF} \gg J_{int}$:

Wir wollen hier zwei Unterfälle unterscheiden. Im einfachsten Fall ist die Anisotropie des FM viel kleiner als die des Antiferromagneten ($K_F d_F \ll K_{AF} d_{AF}$), was experimentell in der Tat oft gegeben ist, und wir erhalten

$$E = -\mu_0 H M_F d_F \cos(\theta - \beta) + K_{AF} d_{AF} \sin^2 \alpha - J_{int} \cos(\beta - \alpha) \quad (4.2)$$

Minimieren wir diese Energie bezüglich α und β erhalten wir das Austauschfeld:

$$H_e = \frac{J_{int}}{\mu_0 M_F d_F} \quad (4.3)$$

4.1.2.2 Ideale Grenzflächen - mikroskopisches Modell

Einen ähnlichen Ausdruck für das Austauschfeld erhalten wir, wenn wir eine ideale, völlig unkompensierte Grenzfläche annehmen und die Energien betrachten, die bei einer Drehung der Spins des F relevant sind. Das Austauschfeld ist dabei der minimale Feldwert, der eine vollkommene Drehung der Spins des F zulässt. Man erhält diesen Minimalwert aus der Gleichsetzung zweier Energien (jeweils pro Flächeneinheit). Die erste Energie ist die Heisenbergsche Austauschenergie innerhalb einer Fläche A zwischen einem Spin \vec{S}_F im Ferromagneten und

$$E_{ex} = -\frac{J_{ex}}{a^2} \vec{S}_F \cdot \vec{S}_{AF} \quad (4.4)$$

Hierbei ist a die Ausdehnung einer Einheitszelle und J_{ex} die HEISENBERGSche Austauschkopplung zwischen den Spins, die nicht mit der phänomenologischen Größe J_{int} (Grenzflächenaustauschenergiedichte) verwechselt werden sollte. Die zweite Energie ist die ZEEMAN-Energie im äußeren Feld

$$E_M = -\mu_0 M_F \cdot \vec{H} d_F \quad (4.5)$$

Hierbei ist d_F die Dicke des Ferromagneten. Daraus ergibt sich für das Austauschfeld:

$$H_e = \frac{2 n J_{ex} S_F S_{AF}}{\mu_0 a^2 M_F d_F} \quad (4.6)$$

Hierbei ist n die Zahl der wirksamen Austauschbindungen pro 2D-Gitterzelle. Wir erkennen sofort, dass die Gleichungen aus dem phänomenologischen Modell und dem mikroskopischen Modell äquivalent sind. Ebenfalls zeigen die Formeln, dass das Austauschfeld proportional zu $\frac{1}{d_F}$ abnehmen sollte. Dies wird, wie Abbildung 4.6 zeigt, experimentell auch beobachtet.

Die von diesem einfachen Modell vorhergesagten absoluten Werte der Austauschfelder hängen vom Wert für J_{int} ab. Wird für J_{int} ein Wert ähnlich zum ferromagnetischen Austausch angenommen, so ist das vorhergesagte Austauschfeld um mehrere Größenordnungen höher als die ermittelten experimentellen Werte. Um dieser Discrepanz Rechnung zu tragen, wurden verschiedene Erweiterungen dieses einfachen

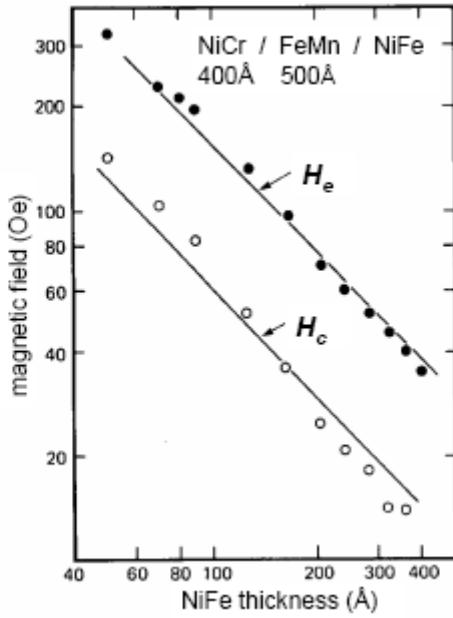


Abbildung 4.6: Schichtdickenabhängigkeit des Austauschfeldes (nach D. Mauri, E. Kay, D. Scholl, and J. K. Howard, *J. Appl. Phys.* **62** (1987) 2929).

Modells vorgenommen, die wichtige Effekte berücksichtigen, die in der bisherigen Betrachtung nicht enthalten sind. Insbesondere wurde die Bildung von Domänen, das Vorhandensein einer Korngrößenverteilung, nicht-kollineare Spins im F und AF oder das Vorhandensein von unkompenzierten Oberflächenspins diskutiert. Einige Erweiterungen und offene Fragestellungen sollen im Folgenden kurz diskutiert werden.

4.1.2.3 Grenzflächeneffekte vs. langreichweite Wechselwirkung

In den meisten Arbeiten zur Austausch-Anisotropie wird davon ausgegangen, dass die unidirektionale Austausch-Anisotropie durch eine direkte Austauschkopplung der Spins des Ferromagneten mit denen des Antiferromagneten an der Grenzfläche zwischen beiden Materialien verursacht wird. Dass es sich tatsächlich um einen Grenzflächeneffekt handelt, wurde aus der experimentellen Tatsache geschlossen, dass das gemessene Austauschfeld H_e mit der inversen Schichtdicke des Ferromagneten skaliert.

Um diesen Sachverhalt näher zu prüfen, wurden vor kurzem Experimente an Mehrlagenstrukturen aus 30 nm $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ und 30 nm CoO untersucht. Zwischen diese Schichten wurde dabei eine dünne nicht-magnetische Schicht aus Ag, Au oder Cu eingebracht, die eine Dicke zwischen 0,3 und 6 nm hatte. Trotz der kontinuierlichen nicht-magnetischen Zwischenschichten zwischen den antiferromagnetischen und ferromagnetischen Lagen wurde eine deutliche Austausch-Anisotropie gefunden, wie in

Abbildung 4.7a gezeigt ist. Das gemessene Austauschfeld nimmt mit zunehmender nicht-magnetischer Zwischenschicht ab und verschwindet erst bei einer Schichtdicke von etwa 3 – 5 nm (vergleiche Abbildung 4.7b).

Aus den in Abbildung 4.7 gezeigten Ergebnissen können wir schließen, dass die Austausch-Anisotropie auch durch langreichweite Wechselwirkungen (kein oszillorisches Verhalten) vermittelt werden kann, die vermutlich durch die Leitungselektronen bewirkt werden.

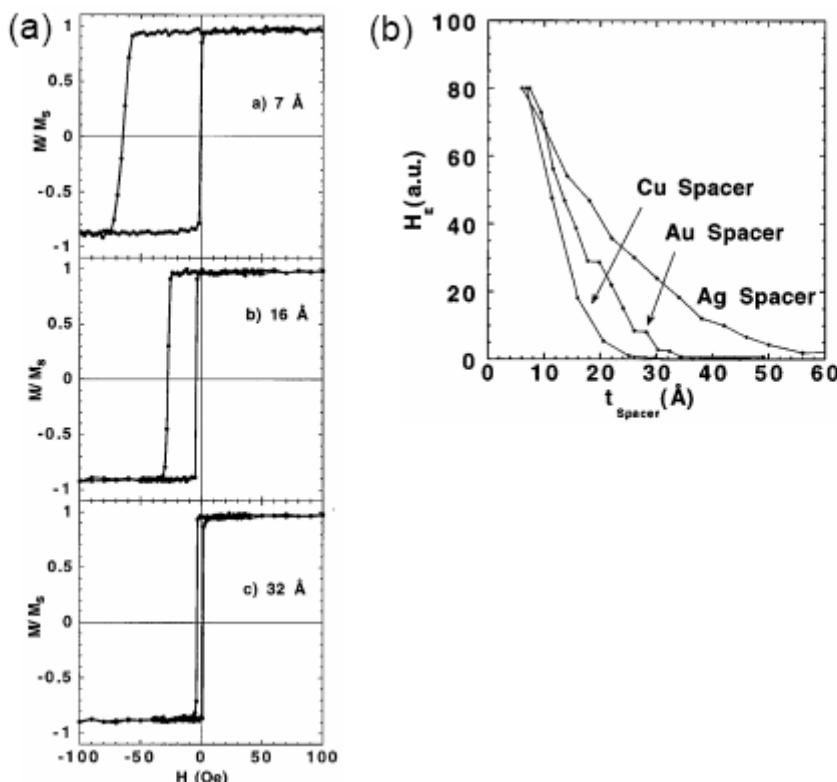


Abbildung 4.7: (a) Magnetisierungskurven von Ni₈₁Fe₁₉ (30 nm) / Au / CoO (30 nm) Mehrlagenstrukturen für verschiedene Dicken der Au-Zwischenschicht bei 80 K. (b) Austauschfeld H_e als Funktion der Dicke der nichtmagnetischen Zwischenschicht für Ni₈₁Fe₁₉ (30 nm) / Au / CoO (30 nm) Mehrlagenstrukturen und Au-, Cu-, und Ag-Zwischenschichten (aus Gökemeijer *et al.*, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 4999).

5 Der Magnetwiderstand

Änderung des elektrischen Widerstandes im Magnetfeld:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)}$$

1. Festkörpereigenschaft (nicht im freien Elektronengas)
2. Topologie der FERMIOberfläche wichtig (offene Bahn oder geschlossene Bahnen)
3. Entdeckt 1856 von William THOMSON (Lord KELVIN) an Eisen

Dabei gibt es ganz verschiedene Effekte:

1. transversaler Magnetwiderstand → Metalle
2. anisotroper Magnetwiderstand (AMR) → Ferromagnete
3. Riesenmagnetwiderstand (GMR) → Multischichten
4. Tunnelmagnetwiderstand (TMR) → Tunnelbarrieren
5. Kolloaler Magnetwiderstand (CMR) → Mangan
6. Außerordentlicher Magnetwiderstand (EMR) → Halbleiter
7. Ballistischer Magnetwiderstand (BMR) → Nanokontakte

5.1 Transversaler Magnetwiderstand

$\Delta \rho$ immer positiv, $\Delta \rho$ sättigt bei hohen Magnetfeldstärken (geschlossene Bahnen!). Offene Bahnen sättigen nicht, also auch Magnetwiderstand in diesen kristallinen Richtungen.

⇒ Warum nicht negativer Magnetwiderstand?

ohne H : Elektron sucht sich Weg des geringsten Widerandes

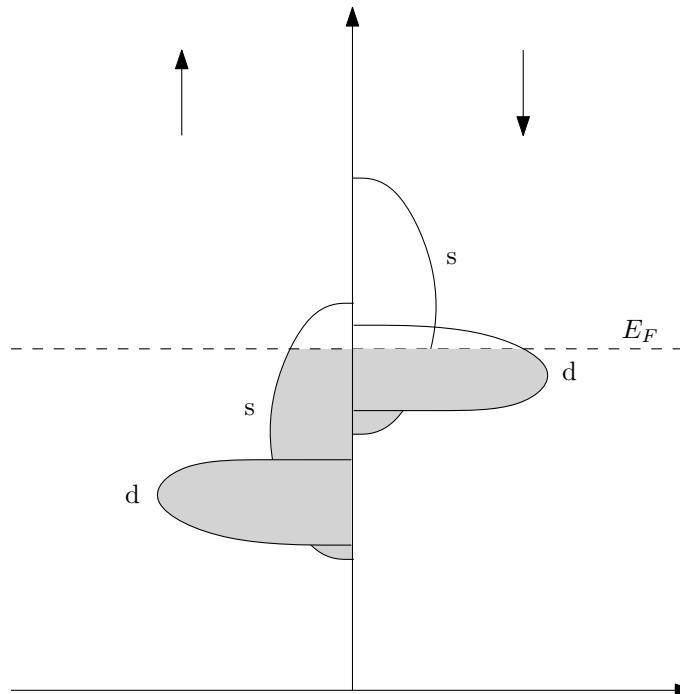
mit H : Elektron wird abgelenkt → andere Bahn

erwarten daher im allgemeinen einen positiven Magnetwiderstand

Ausnahmen zum Beispiel möglich für dünne Schichten, wenn die Schicht dünner ist als die freie Weglänge.

⇒ Aber in massiven Ferromagneten?

Bandschema (Nickel, vereinfacht):



$\text{Ni}(3d^8 4s^2)$ möglich (etwas höhere Energie), $3d^9 4s^1$ oder $3d^{10}$ (Nickel im Allgemeinen $3d^{9.4} 4s^{0.6}$)

d-Band des Nickels sehr schmal (Strom), $g(E_F)$ groß

s-Band mit freien Elektronen → kleine effektive Masse

$$\text{Leitfähigkeit: } \sigma = \frac{n_s e^2 \tau_s}{m_s^*} + \frac{n_d e^2 \tau_d}{m_d^*}$$

$\tau_s \approx \tau_d$, also ist der erste Term dominant, Strom wird damit durch das s-Band getragen.

Erklärung des Widerstandes durch s-d-Streuung:

$T < T_C$: nur d-Halbband steht zur Verfügung, $\frac{1}{2}$ der s-Elektronen kann gestreut werden.

$T > T_C$: keine d-Aufspaltung, alle s können streuen.

→ Widerstand sinkt bei magnetischer Ordnung

→ ext. Feld kann Spinaufspaltung vergrößern

Sind hierbei von Spinentartung ausgegangen!

1. Spin-Flip-Streuung möglich durch Spin-Orbit-Kopplung

2. Spinsystem hat sehr viel längere Relaxationszeit
3. $T \ll T_C$: Spin-Flip-Streuung schwach: Zweistrommodell
4. spinabhängige Impurity-Streuung
5. $T \approx T_C$: Streuung an Spinwellen, spin-mixing.

5.2 Anisotroper Magnetwiderstand (AMR)

→ Vortragsaufgabe

Drehen der Ladungsverteilung im äußeren Magnetfeld, stärkerer bzw. geringerer Überlapp der Wellenfunktion.

→ die Orbitale sind an die Kristallstruktur gebunden, daher keine Drehung, aber Umbesetzung der Orbitale

Der AMR ist zum Bau kleiner Magnetfeldsensoren gut geeignet. Für Leseköpfe in Festplatten allerdings seit 1998 überholt durch den Riesenmagnetwiderstand.

5.3 Colossal Magnetoresistance (CMR)

gemischvalente Magnanoxide (gesehen zuerst von SANTEN und JONKER 1950 an $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$).

Bemerkung zur Chemie: vierwertiges Mangan: Magnanat, dreiwertiges Mangan: Manganit.

Fassen aber alles (Oxidationsstufen 1-7) unter dem Begriff Magnanat zusammen.

allgemein: perowskitische Manganate ($\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$). Dabei ist A ein Selten-Erd-Ion und A' ein Erdalkali- oder Blei-Ion. Diese besitzen eine kubische Struktur (Mn-Kationen auf den Ecken, RE-Kationen in der Mitte und O-Anionen auf den Kantenpositionen).

Es gibt paramagnetische Isolatoren, ferromagnetische Isolatoren und ferromagnetische Metalle.

Einbau anderer Kationen verspannt die Kristallstruktur, verkippt den Sauerstoff-Oktaeder und verändert den Mangan-Sauerstoff-Mangan Bindungswinkel.

5.3.1 JAHN-TELLER-Effekt

4. Elektron kann in eines der beiden (entarteten) e_g Orbitale → Instabilität gegenüber Verzerrung des Kristallgitters

JAHN-TELLER-Theorem: Jedes nicht-lineare Molekülsystem ist in einem entarteten elektronischen Zustand instabil und spaltet den entarteten Zustand durch Erniedrigung der Symmetrie auf.

Anordnung langer und kurzer Achsen kann geordnet sein (kooperativer JAHN-TELLER-Effekt).

alternierend: antiferrodistorsiv

parallel: ferrodistorsiv

Nebenbemerkung: Übergangsmetallocide oft starker JAHN-TELLER-Effekt. Sehr stark bis Cu^{2+} .

LaMnO_3 stuktureller Phasenübergang bei 800 K durch kooperativen JAHN-TELLER-Effekt.

Dotierung mit Sr^{2+} : Mn^{4+} nur 3d-Elektronen: in t_{2g} , kein JAHN-TELLER-Ion → stuktureller Phasenübergang verschiebt sich zu tieferen Temperaturen.

magnetische Struktur:

reines LaMnO_3 : antiferromagnetisch

reines SrMnO_3 : antiferromagnetisch

reines $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$: ferromagnetisch

Austauschwechselwirkung über Sauerstoff (GOODENOUGH-KANAMORI-ANDERSON):

1. GKA-Regel: 180° Austausch zwischen gefüllten od. leeren Orbitalen stark und antiferromagnetisch
2. GKA-Regel: 180° Austausch zwischen einem gefüllten und einem leeren Orbital: schwach und ferromagnetisch
3. GKA-Regel: 90° Austausch zwischen gefüllten Orbital ist schwach und ferromagnetisch.

5.3.2 Doppelaustausch

Solange alle Mn-Ionen gleiche Wertigkeiten hatten, führte Elektronentransfer zu Doppelbesetzung → Isolatoren.

e_g -Elektron des Mn^{3+} kann aber ohne Anregungsenergie in das (leere) d_{z^2} des benachbarten Mn^{4+} springen, vorausgesetzt, dessen t_{2g} sind parallel (HUNDSche Regel).

magnetisch ungeordnet: e_g -Elektronen können nicht frei durchlaufen (ca. 1,5 eV) → schlechter Leiter.

ferromagnetisch geordnet: e_g -Elektronen frei beweglich → metallischer Leiter.

In der Nähe der CURIE-Temperatur kann ein starkes äußeres Magnetfeld die Spins parallel ausrichten → Isolator-Metall-Übergang

Abbildung 5.1 zeigt ein vereinfachtes Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

⇒ CMR

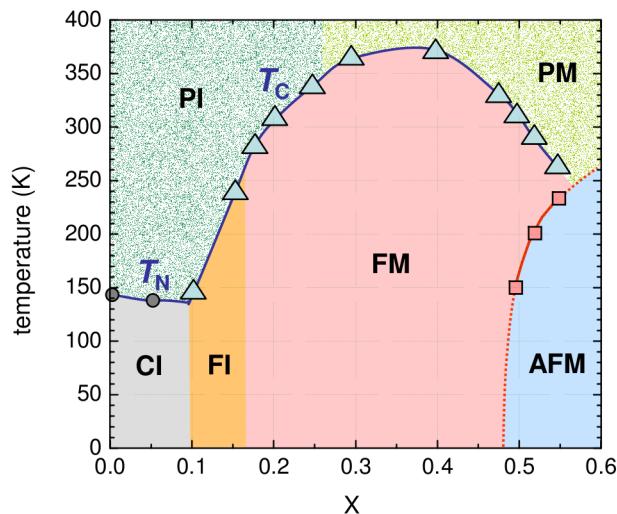


Abbildung 5.1: Vereinfachtes Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ als Funktion der Dotierung x (nach Y. Tokura and Y. Tomioka, *J. Magn. Magn. Mater.* **200** (1999) 1). FM: ferromagnetisches Metall, FI: Ferromagnetische Isolator, PM: Paramagnetisches Metall, PI: Paramagnetischer Isolator, AFM: Antiferromagnet, CI: Isolator mit gekanteter Spinstruktur, T_N : NÉEL-Temperatur, T_C : CURIE-Temperatur. (aus: Prof. Gross: *Lecture Notes on the Lecture on Spintronics*, Kap. 2, <http://www.wmi.badw.de/teaching/Lecturenotes>)

5.3.2.1 Grenzen des Doppelaustauschmodells

Haben nun antiferromagnetische Isolatoren und ferromagnetische Metalle.

Es gibt in den Manganaten aber auch ferromagnetische Isolatoren, antiferromagnetische Metalle und Paramagneten.

Ebenfalls ändert sich in $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ die CURIE-Temperatur um 20 K, wenn man ^{16}O durch ^{18}O ersetzt.

Im Doppelaustauschmodell:

1. Absolutwert des Widerstands um Größenordnungen falsch

2. zu schwache Dotierungsabhängigkeit
3. falsches Widerstandsverhalten unterhalb von T_C , bzw. im Magnetfeld

⇒ Gerade das Sauerstoff-Isotopen-Experiment deutet auf starke Elektronen-Phononen-Wechselwirkung hin. Dies kann auch starke Änderung der Metall-Isolator-Übergangstemperatur durch epitaktische Verspannung erklären.

JAHN-TELLER-Effekt noch gar nicht berücksichtigt, der das obige Doppelaustauschmodell erheblich stört: Mn⁴⁺ kein JAHN-TELLER-Ion, folglich gibt es den e_g-Zustand in dieser Form gar nicht.

Undortiertes LaMnO₃ reines JAHN-TELLER-System, ordnet makroskopisch, durch Dotierung mit Erdalkaliatomen wird langreichweitige Ordnung gestört, nur noch lokale Verzerrungen.

e_g-Elektronen im gemischt-valenten System itinerant, führen aber JAHN-TELLER-Verzerrung mit ⇒ JAHN-TELLER-Polaron.

Polaron: Ladungsträger, der mit irgendetwas umgeben ist:

1. JAHN-TELLER-Verzerrung: JAHN-TELLER-Polaron
2. kleiner Ionenradius des Mn⁴⁺: dielektrisches Polaron
3. lokale Magnetisierung: Spin-Polaron
4. orbitale Ladungswolke: orbitales Polaron

CMR-Effekt: umschalten zwischen metallischen, ferromagnetischen und nichtmetallischen Verhalten.

Bei tiefen Temperaturen und einigen Tesla: ≈ 100 000 %.

Allerdings nur in einem begrenzten Bereich nahe der CURIE-Temperatur. Bei Raumtemperatur bis zu 100 % erreicht, aber erst bei Feldern oberhalb eines Tesla.

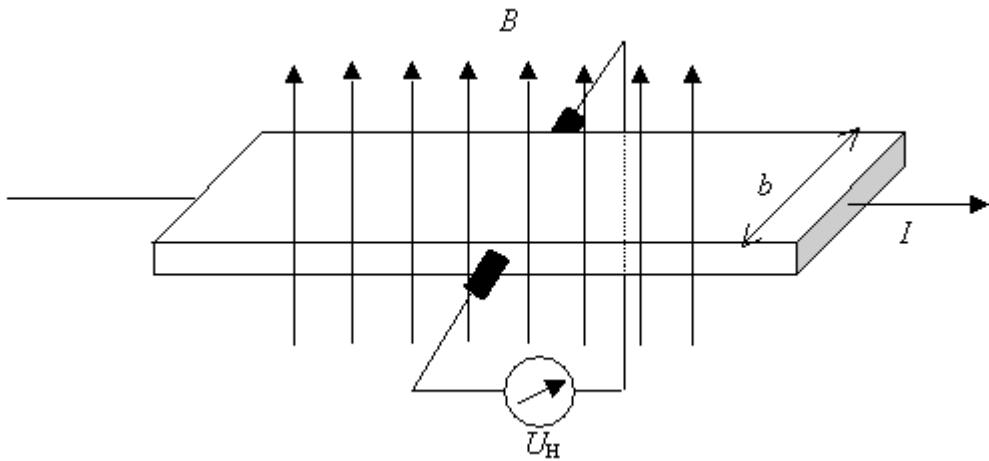
⇒ Empfindlichkeit für Anwendungen zu gering.

Manganate haben aber noch andere interessante Eigenschaften: Naherzu 100 % Spin-polarisation.

5.4 HALL-Effekt

üblicherweise zur Charakterisierung von Halbleitern für Magnetfeldsensoren benutzt.

→ ähnliche Geometrien auch für EMR-Devices.



Beim HALL-Effekt wird Strom durch einen Leiter im Magnetfeld geschickt. Ladungsträger werden dabei abgelenkt, es baut sich eine Spannung U_H quer über dem Leiter auf.

Im Gleichgewicht (stromlose Messung) kompensiert die HALL-Spannung genau die LORENTZ-Kraft:

$$F_y = -e(\vec{v} \times \vec{B})_y - eE_y = 0$$

dabei ist $E_y = \frac{U_H}{b}$ das HALL-Feld.

Für reine Elektronenleitung gilt:

$$j_x = \frac{I}{b d} = -n e v_x$$

mit b Breite, d Dicke, μ Beweglichkeit, p, n Ladungsträgerkonzentrationen.

Damit ist:

$$E = \frac{U_H}{b} = -\frac{1}{n e b d} I B$$

und $R_H = -\frac{1}{n e}$ die HALL-Konstante.

Vorzeichen der HALL-Konstante: negativ für Elektronen
Größe der HALL-Konstante: Ladungsträgerkonzentration

Für gemischte Elektronen- und Löcherleitung:

$$R_H = \frac{p \mu_p^2 - n \mu_n^2}{e(p \mu_p + n \mu_n)^2}$$

Im ferromagnetischen Stoffen gibt es einen zusätzlichen Effekt: der anomale HALL-Effekt.

Achtung: nicht einfach M -Beitrag zu normalem HALL-Effekt, da der bereits enthalten ist ($B = \mu_0(M + H)$).

Nur noch ein Teilband: Ni bei $T = T_C$: 1 Elektron pro Platz, $T > T_C$ 0,3 Elektronen pro Platz \Rightarrow hoher HALL-Koeffizient.

$$\rho_H = R_0 B + \mu_0 R_e M$$

mit der normalen HALL-Konstante R_0 (temperaturunabhängig) und der außerordentlichen HALL-Konstante R_e (temperaturabhängig).

Erfordert nur lokalisierte Momente, Antiferromagnete und Paramagnete zeigen auch den anomalen HALL-Effekt.

Mechanismus:

1. Spin-Bahn-Wechselwirkung
2. Elektronen haben gegenüber Streuzentren ein Bahnmoment, dessen Vorzeichen von der Seite, auf der sich das Streuzentrum befindet, abhängt.
3. Bahnmoment wechselwirkt mit Elektronen. Also gibt es eine bevorzugte Seite, ein Streuzentrum zu passieren. Damit gibt es eine asymmetrische Streuung, und ein transversalen Strom.
 - a) *intrinsic deflection*
 - b) *side jump*: Ein bewegtes Elektron trägt ein elektrisches Dipolmoment \vec{p}_{el} (dies folgt aus der LORENTZ-Transformation)

$$\vec{p}_{el} = -\lambda_{LS} \vec{k} \times \vec{s}$$

λ_{LS} : Spin-Orbit-Kopplungsparameter

Das Dipolmoment hat Energie im elektrischen Feld. Diese ändert sich bei einem Streuprozess schlagartig, da das Dipolmoment nach dem Streuprozess in der „falschen Richtung“ zum Feld steht.

- c) *skew scattering*

Im realen System sind alle drin

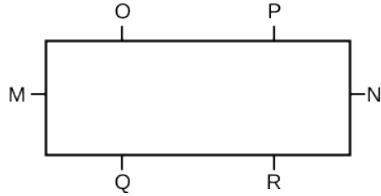
Weiterhin sind Wechselwirkungen von Spin-polarisierten Elektronen mit magnetischen Streuzentren möglich:

- Elektronen-Spin — Spin des Streuzentrums
- Elektronen-Bahn — Spin des Streuzentrums

Diese Effekte können sich teilweise gegenseitig kompensieren.

Meßgeometrien:

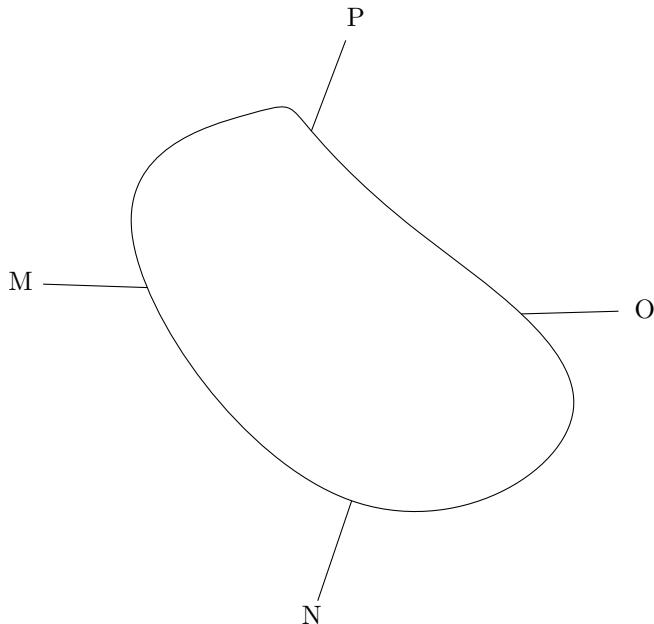
1. klassischer Balken:



$$U_{OP} \rightarrow R, U_{OQ} \rightarrow U_{Hall}$$

2. Brückenstruktur

3. VAN DER PAUW: ebene Lamelle, im Prinzip beliebige Form, mit 4 Kontakten.



$$R_{MN,OP} = \frac{V_P - V_O}{i_{MN}}$$

$$R_{NO,PM} = \frac{V_M - V_P}{i_{NO}}$$

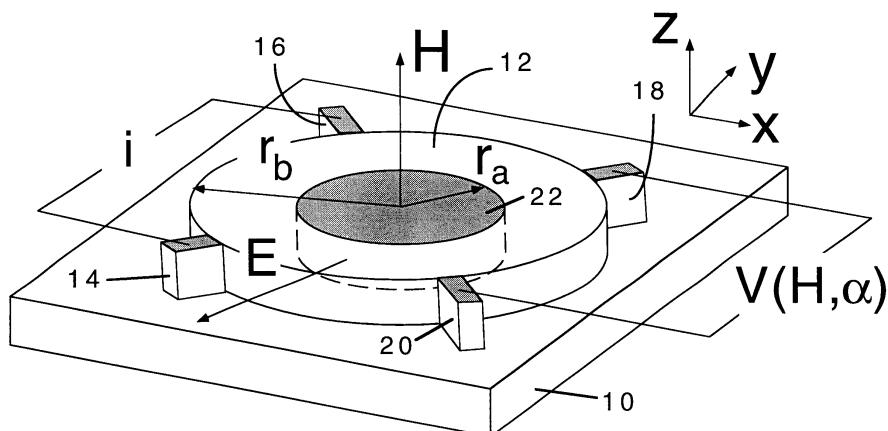
$$\exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} R_{MN,OP}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} R_{NO,PM}\right) = 1$$

mathematische Behandlung nimmt punktförmige Kontakte an. Fehler durch ausgedehnte Kontakte durch Kleeblatt-Struktur zu vermeiden. im Fall einer symmetrischen Struktur nur eine Messung notwendig.

5.5 Extraordinary Magnetoresistance (EMR)

1. Alle größeren Magnetowiderstände, die wir bisher behandelt haben, benutzen magnetische Materialien
2. Außer physikalischen Komponenten des Magnetwiderstandes gibt es auch eine geometrische (nach obengesagtem kann der Strompfad durch die Probe sich durch ein angelegtes Magnetfeld ändern, was wiederum den Widerstand beeinflusst)
3. Geometrische Magnetwiderstände sind stets positiv (ohne Feld kann sich das Elektron den günstigsten Pfad aussuchen)
4. Bei kleinen Feldern: Geometrischer Magnetwiderstand steigt quadratisch mit Magnetfeld und Ladungsträgerbeweglichkeit

→ Suche einen Halbleiter mit hoher Beweglichkeit und kleiner Bandlücke (InSb, HgCdTe), Solin *et al.*, *Science* **289** (2000) 1530



Scheibe aus InSb, $1,3 \mu\text{m}$ dick, ungefähr 1 mm Durchmesser, zentrales Loch mit Gold gefüllt.

1. Zwischen InSb und Gold kleiner SCHOTTKY-Kontakt
2. VAN-DER-PAUW-Geometrie (für $\alpha = 0$), da symmetrisch nur eine Messung notwendig
3. Nullfeld-Leitfähigkeit nimmt stark mit α zu, da Leitfähigkeit der Goldscheibe endlich.

$$\alpha = \frac{12}{16} : \text{MR bei } 113\% \text{ bei } 0,05 \text{ T}$$

$$\alpha = \frac{13}{16} : \text{MR bei } 9100\% \text{ bei } 0,25 \text{ T und bei } 750\,000\% \text{ bei } 4 \text{ T.}$$

Mechanismen:

1. im Nullfeld: Goldscheibe effektiv Kurzschluss (und Äquipotentialfläche) (Abbildung 5.2c)
2. im hohen Feld: Nichtdiagonalelemente des Magnet-Leitfähigkeitstensors überwiegen (\vec{J} nicht parallel zu \vec{E}) oder HALL-Winkel bei 90° .
⇒ Strom fließt tangential zur Goldscheibe durch den Halbleiter (Abbildung 5.2d)

α darf weder zu groß noch zu klein sein, da der physikalische MR von Gold nahe 0 ist.

Erstes Demonstrationsmodell makroskopisch groß, aber das Prinzip ist skalierbar.

1. Lesekopfstruktur für Felder von 0,05 T bei Raumtemperatur sollten ausreichend MR aufweisen.
2. ähnliche Sensoren könnten auch mit HALL-Sonden konkurrieren.

Zentrale Goldscheibe keineswegs einzige mögliche Geometrie. Es kann gezeigt werden, dass HALL-Elemente mit kreisförmiger Begrenzung mit Radius 1 in die obere Halbebene abgebildet werden können (Zhou *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 667).

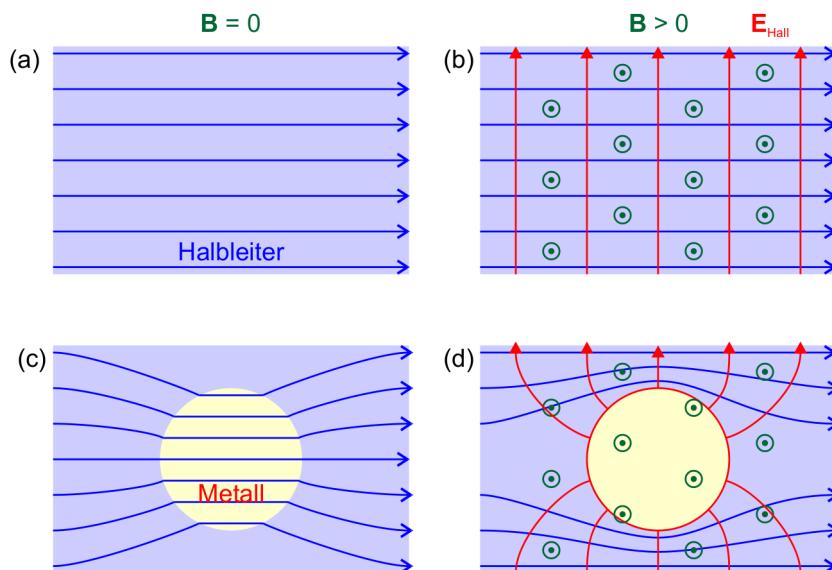


Abbildung 5.2: Illustration zum EMR-Effekt (aus: Prof. Gross: *Lecture Notes on the Lecture on Spintronics*, Kap. 2, <http://www.wmi.badw.de/teaching/Lecturenotes>)

5.6 Riesenmagnetwiderstand (GMR)

Der GMR tritt auf in Schichtsystemen aus ferromagnetischen Metallen (FM), die durch dünne nicht-magnetische Metalle (N) voneinander getrennt sind.

Beispiele: Co/Au/Co oder Fe/Cr/Fe

Eine antiparallele Ausrichtung der Magnetisierung der FM-Schichten (Magnetisierung in der Schichtebene) wird durch Anlegen eines Magnetfeldes in eine parallele Ausrichtung überführt

⇒ starker Abfall des Widerstands

für Strom in der Schichtebene (*current in plane* – CIP-Geometrie)

für Strom senkrecht zur Schichtebene (*current perpendicular to plane* – CPP-Geometrie)

(unabhängig von der relativen Orientierung zwischen Strom und Magnetfeld - anderer Mechanismus als bei AMR)

Gebräuchliche Definition des GMR-Effektes:

$$GMR = \frac{R_a - R_p}{R_p}$$

Dabei ist R_a der Widerstand bei antiparalleler Magnetisierung und R_p der Widerstand bei paralleler Magnetisierung

Rekordwerte in Multilagensystemen: > 200 % bei 4,2 K und bis zu 80 % bei Raumtemperatur

GMR in antiferromagnetisch gekoppelten Schichten

Die im Nullfeld antiferromagnetisch gekoppelten Fe-Schichten klappen bei Anlegen eines Magnetfeldes in eine ferromagnetische Anordnung der Magnetisierung um.

Der Widerstand bei dem Wechsel von antiferromagnetischer zu ferromagnetischer Anordnung sinkt stark ab.

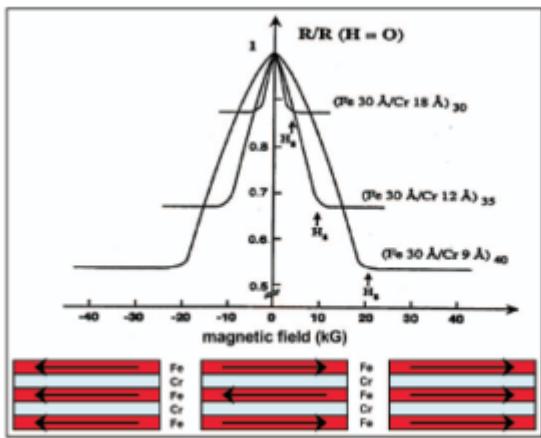


Abb. 5.104: Magnetwiderstand von Fe/Cr-Schichtstrukturen bei 4.2 K. Es wird ein maximaler Magnetwiderstand bei einer Cr-Schichtdicke von 0.9 nm beobachtet. Für diese Schichtdicke liegt im feldfreien Fall eine antiparallele Kopplung der Magnetisierungen vor (aus M.N. Baibich et al., Phys. Rev. Lett. 61, 2472 (1988)).

anschauliche Erklärung im 2-Kanal-Modell:

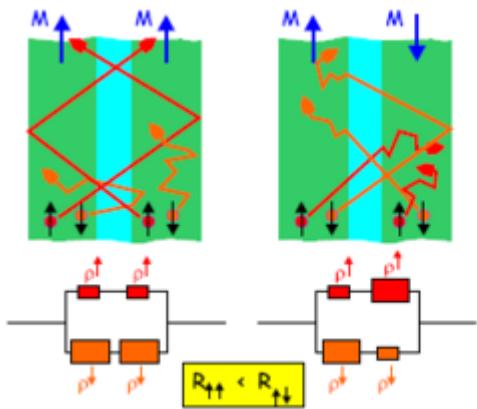


Abb. 5.105: GMR-Effekt im 2-Kanal-Modell.

1. parallele Magnetisierung: dominanter Beitrag der höheren Leitfähigkeit der Majoritätsladungsträger (in allen FM-Schichten)
2. antiparallele Magnetisierung: gleichwertiger (geringerer) Beitrag beider Spinsorten zur Leitfähigkeit

5.6.1 Zwischenschichtkopplung

Mehrlagige Schichtsysteme aus FM/N/FM zeigen antiparallele Ausrichtung der Magnetisierung (in der Ebene) benachbarter FM-Schichten, falls die N-Schicht eine bestimmte Dicke besitzt (sehr dünn!)

Von Peter GRÜNBERG 1986 am FZ Jülich (IFF) entdeckt in Fe/Cr/Fe-Schichten mit Cr-Schichtdicke von ca. 1 nm

Analogie: alternierende Spinpolarisation der Leitungselektronen um magnetische Verunreinigungen (RKKY-Wechselwirkung, KONDO-Effekt)

Messungen an keilförmigen Proben

- systematische Untersuchungen zur Zwischenschichtkopplung
- Dicke der magnetischen Schicht (hier: $d_{\text{Fe}} = \text{const}$)
- Dicke der nicht-magnetischen Schicht (hier: d_{Cr} kontinuierlich variiert)
- Strukturierung mehrerer Messstege senkrecht zum Keilverlauf (typische mehrere 10 µm breit)
- Experimente an einzelnen Stegen mit wohldefinierter Zwischenschichtdicke

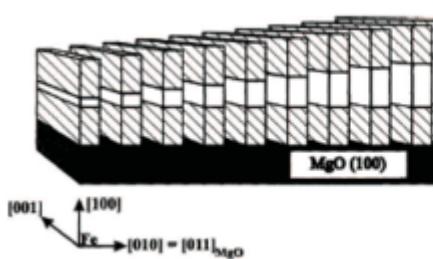


Abb. 5.96: Schematische Darstellung einer keilförmigen Fe/Cr/Fe-Mehrlagenstruktur aus magnetischen (Fe) und nichtmagnetischen (Cr) Schichten zur Untersuchung der Zwischenschichtkopplung. Die Messstege (80 µm breit, 30 µm Abstand) verlaufen horizontal, die Cr-Schichtdicke nimmt von links nach rechts zu [aus C.D. Potter et al., Phys. Rev. B 49, 16055 (1994)].

Vorteil der Keilstruktur: viele Strukturen auf einem Substrat herstellbar (in einem Herstellungsprozess → reduziert präparationsbedingte Schwankungen)

Messungen:

1. elektrischer Transport ($R(H)$)
 - ⇒ MR-Effekt
 - ⇒ Sättigungsfeld H_S (aus Sättigung des MR)
2. magneto-optischer Kerr-Effekt (MOKE):
 - Drehung der Polarisationsebene des reflektierten Lichts liefert direktes Maß für die Magnetisierung (als lokale Netto-Magnetisierung der FM-Lagen)
 - ⇒ Abbildung magnetischer Domänen
 - ⇒ Sättigungsfeld H_S (aus Sättigung des MOKE-Signals)

Messergebnisse an keilförmigen Fe/Cr/Fe-Schichten (Abbildung 5.3)

Maxima in der Sättigungsfeldstärke H_S und in der feldinduzierten Widerstandsabnahme für Zwischenschichtdicken $d_{\text{Cr}} = 4, 6, 8, 10$ Cr-Monolagen ($a_{\text{Cr}} \approx 0,15$ nm).

diese Maxima entsprechen einer antiferromagnetischen (AF) Kopplung zwischen den Fe-Lagen
 → größerer Widerstand im Nullfeld
 → größeres Feld erforderlich für ferromagnetische Ausrichtung

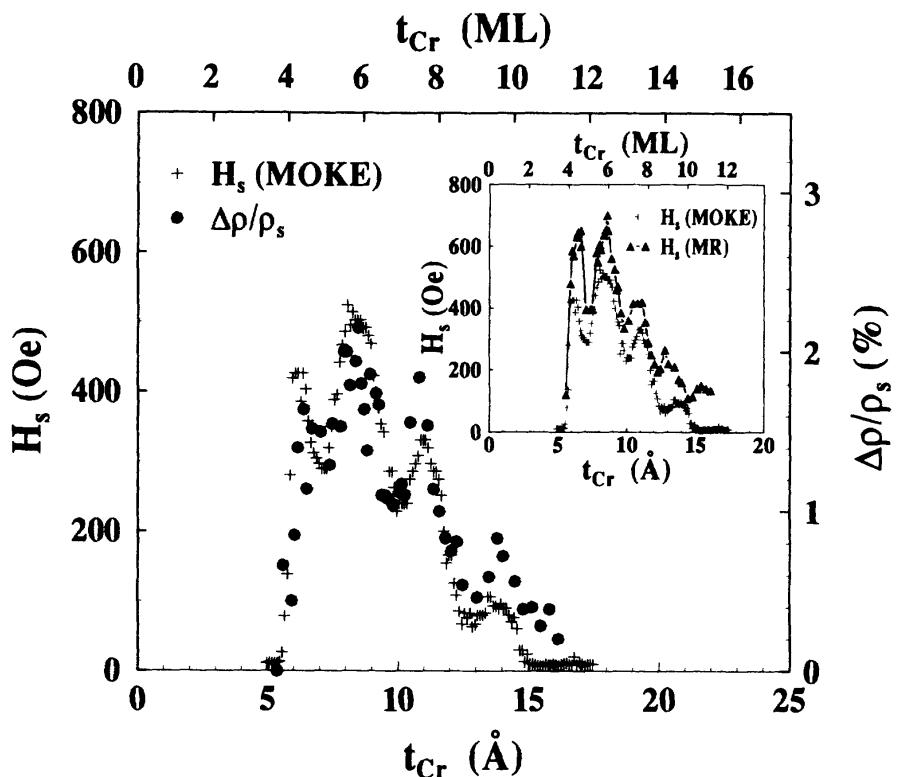


Abbildung 5.3: Sättigungsmagnetisierung und relative Widerstandsänderung $\frac{\Delta\rho}{\rho_s}$ für epitaktische Fe/Cr/Fe-Mehrlagenstrukturen auf [001] MgO-Strukturen als Funktion der Dicke der Cr-Zwischenschicht. ρ_s ist der spezifische Widerstand oberhalb der Sättigung, d.h. bei ferromagnetischer Ausrichtung der Fe-Schichten [aus C.D. Potter *et al.*, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 16055].

Die Zwischenschichtkopplung führt in Abhängigkeit der Dicke d_{Cr} der nicht-magnetischen Zwischenschicht alternierend zu ferromagnetischer (F) und antiferromagnetischer (AF) Ausrichtung der Magnetisierung der ferromagnetischen Schichten.

Beim Übergang von F- zu AF-Ausrichtung wurde auch 90°-Kopplung beobachtet
 → Magnetisierung der benachbarten FM-Schichten steht senkrecht aufeinander (immer in der Filmebene)

Der Wechsel der magnetischen Struktur infolge der Zwischenschichtkopplung führt zu charakteristischen Domänenstrukturen, die mittels MOKE beobachtet werden können.

Mikroskopisches Modell der Zwischenschichtkopplung – Quantum-Well-Zustände
 Austauschaufspaltung $\pm E_A$ im FM-Zustand ⇒ Verschiebung der Zustandsdichte nach unten (\uparrow Majoritätsladungsträger), bzw. nach oben (\downarrow Minoritätsladungsträger)

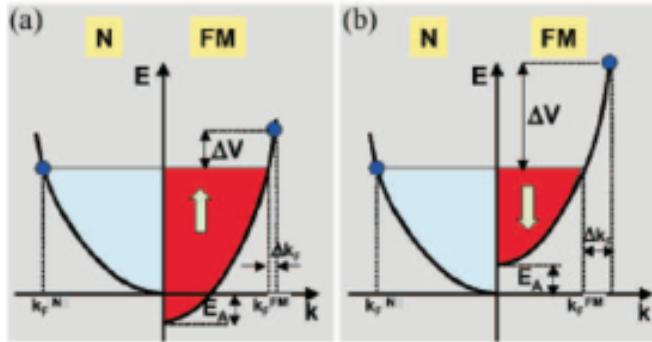


Abb. 5.99: Schematischer Verlauf des 3d-Bandes in einem nicht-magnetischen und magnetischen Übergangsmetall. Für das FM-Metall ist das Majoritäts- (\uparrow) und Minoritätsband (\downarrow) durch die Austauschkopplung nach unten bzw. oben verschoben. Für die Elektronen am Fermi-Niveau ergibt sich eine mehr (b) oder weniger (a) starke Fehlanpassung des Fermi-Wellenvektors an der Grenzfläche der N- und FM-Schicht, die sich formal in einen Potentialunterschied ΔV umrechnen lässt.

- $\Rightarrow k_F^{\uparrow, \text{FM}} \neq k_F^{\downarrow, \text{FM}}$
- \Rightarrow Unterschied Δk_F in den FERMI-Wellenvektoren beim Übergang N \rightarrow FM
- \Rightarrow Potentialsprung ΔV (folgt in der 1. Näherung aus Energieunterschied für gleiche k)
- \Rightarrow unterschiedliche Potentialsprünge für Spin- \uparrow und Spin- \downarrow Elektronen, jeweils für parallele und antiparallele Ausrichtung der Magnetisierung in FM-Schichten

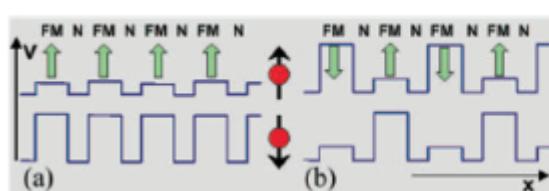


Abb. 5.100: Potential (\perp zu Lagenstruktur) für Majoritäts- (\uparrow , oben) und Minoritätsladungsträger (\downarrow , unten): (a) parallele, (b) antiparallele Magnetisierungsrichtung der magnetischen Schichten.

1. Parallele Ausrichtung der Magnetisierung
 - a) geringe Potentialsprünge für Majoritätsladungsträger
 - b) hohe Potentialbarrieren für Minoritätsladungsträger beim Übergang N \rightarrow FM
 - \Rightarrow Reflexion an den Potentialbarrieren führt zu stehenden Elektronenwellen
2. Antiparallele Ausrichtung der Magnetisierung

Minoritätsladungsträger und Majoritätsladungsträger sehen gleichermaßen abwechselnd hohe und niedrige Potentialbarrieren beim Übergang N \rightarrow FM

Quantum-Well-Zustände bei paralleler Magnetisierungsausrichtung

Potentialmulden der Breite d_N (Zwischenschicht-Dicke)

→ stehende Wellen mit quantisierten Wellenzahlen $k_z = \frac{n\pi}{d_N}$ (z -Richtung ist senkrecht zu den Schichten)

In x - und y -Richtung liegt quasi-kontinuierliches Spektrum vor, da laterale Probenabmessung $L \gg d$.

Energie eines Spin-down-Elektronen in der Zwischenschicht ist

$$E = V + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{d_N} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2)$$

⇒ Aufspaltung des quasi-kontinuierlichen Energiespektrums des FERMI-Körpers in einer geschichteten Struktur in k_z -Richtung

Energie des Elektronensystems in der Zwischenschicht

⇒ Gesamtenergie der besetzten Zustände nimmt zunächst mit steigendem d_N ab, springt aber wieder auf höheren Wert, sobald ein bislang unbesetztes Niveau unter die FERMI-Energie E_F absinkt und daher besetzt wird.

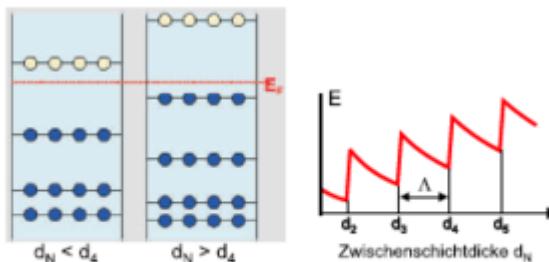


Abb. 5.101: Änderung der Energieniveaus der Elektronenzustände in der Zwischenschicht und der Gesamtenergie der Elektronen (nur k_x -Beiträge) als Funktion der Dicke d_N der nicht-magnetischen Zwischenschicht.

Dieser Vorgang wiederholt sich bei weiterer Erhöhung von d_N periodisch

→ parallele (FM) Magnetisierungsausrichtung liefert Minima in der Gesamtenergie vs. Zwischenschichtdicke d_N

⇒ ferromagnetische Kopplung ist begünstigt für bestimmte d_N

Periodenlänge Λ folgt aus charakteristischer Wellenlänge der Elektronen und wird durch die FERMI-Energie bestimmt:

Bedingung für Sprung der Gesamtenergie:

$$\frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{d_N} \right)^2$$

d.h. $d_N = d_n = \frac{n\pi}{k_F}$ mit $n = 1, 2, 3, \dots$

Daraus folgt für die Periodenlänge:

$$\Lambda = d_{n+1} - d_n = \frac{\lambda_F}{2}$$

Anschaulich: stehende Wellen, falls Wellenlänge der Elektronen in den Potentialtopf passt, d.h. für $d_N = \frac{n\pi}{k_F}$

analoge Überlegung für antiparallele Magnetisierung

⇒ ebenfalls Oszillation der Gesamtenergie vs d_N

⇒ Oszillation zwischen AFM- und FM-Kopplung vs. d_N

Fazit

oszillierende Zwischenschichtkopplung beruht auf der Wellennatur der Elektronen und dem Potentialverlauf senkrecht zur Schichtstruktur

→ Bildung von stehenden Wellen

RKKY-Wechselwirkung

Alternative Modellvorstellung zur Zwischenschichtkopplung beruht nicht auf der Variation der Gesamtenergie des Elektronensystems, sondern auf der alternierenden Spinpolarisation des Elektronengases in der Umgebung von ferromagnetischen Verunreinigungen

In den hier betrachteten N/FM-Multilagen ist die Verunreinigung natürlich die gesamte magnetischen Schicht.

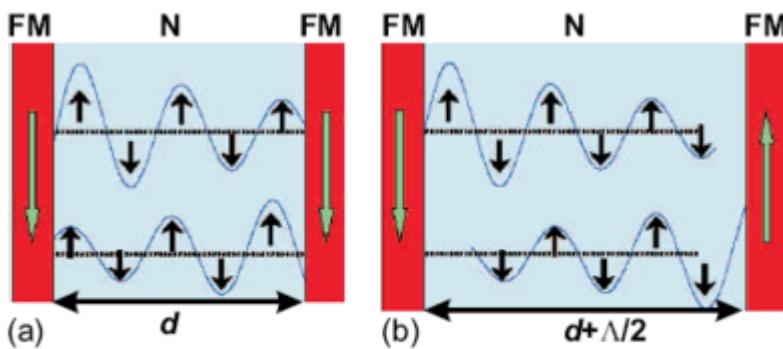


Abb. 5.102: Schematische Darstellung einer ferromagnetischen (a) und antiferromagnetischen (b) Kopplung über die Polarisationswolken in der nicht-magnetischen Zwischenschicht. Die Pfeile geben die lokale Spinrichtung an.

RKKY-Wechselwirkung zwischen den benachbarten magnetischen Schichten – über die umgebenden Polarisationswolken – kann je nach Dicke d_N der nicht-magnetischen Schicht zu einer ferromagnetischen oder antiferromagnetischen Kopplung führen.

Experimentelle Bestimmung der Modulationsperiode der Zwischenschichtkopplung – Alias-Effekt

Für Cu erwartet man mit $k_F = 1,36 \cdot 10^{-10} \text{ m}^{-1}$ eine Modulationsperiode $\Lambda = 0,23 \text{ nm}$.
 → sehr kleiner Wert - vergleichbar mit der Dicke einer Monolage ($\approx 0,15 \text{ nm}$).

Aber experimenteller Befund: viel größeres $\Lambda = 0,4 \text{ nm}$

Erklärung: d_N ist nicht fein genug und nicht kontinuierlich veriierbar (limitiert durch Dicke einer Monolage)

⇒ Alias-Effekt

Wellenzahl der oszillierenden Kopplungsstärke $q_1 = \frac{2\pi}{\Lambda} = 2 k_F$

Wellenzahl der Gitterperiodizität $q_2 = \frac{2\pi}{a}$ (mit Gitterkonstante a)

⇒ Schwebung mit der Wellenlänge $\tilde{\Lambda} = \frac{2\pi}{q_2 - q_1}$ liefert $\tilde{\Lambda} = 0,43 \text{ nm}$, in guter Übereinstimmung mit Experimenten.

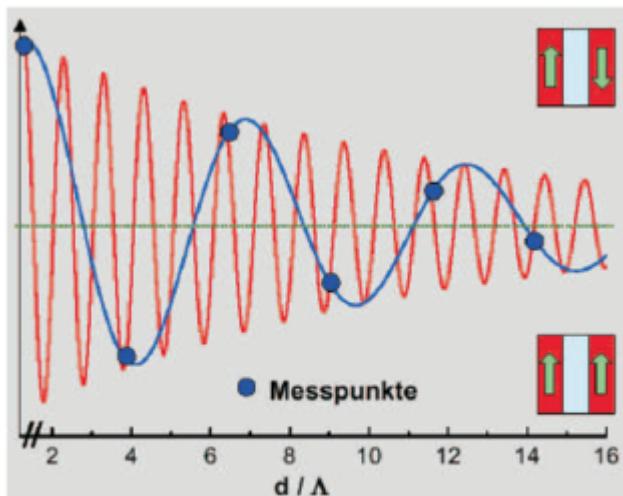


Abb. 5.103: Gemessene und tatsächliche Modulationsperiode der Zwischenschichtkopplung aufgrund von so genannten Alias-Effekten. Die blauen Punkte stellen die gemessene Zwischenschichtkopplung dar. Legt man durch diese Punkte eine periodische Funktion, so erhält man die blaue Kurve mit einer zu großen Modulationsperiode.

5.7 GMR-Effekt in Spin Valves

Die antiferromagnetische Zwischenschichtkopplung (im Nullfeld) ist keine notwendige Voraussetzung für das Auftreten des GMR-Effekts.

Entscheidend ist:

Variation des angelegten Magnetfeldes ermöglicht Schalten zwischen paralleler und antiparalleler Ausrichtung der Magnetisierung benachbarter Schichten.

Mögliche Realisierung:

Kombination von Schichten mit unterschiedlichen Koerzitivfeldstärken wie z.B. Co/Au/Ni₈₀Fe₂₀

H_C der Co-Schicht auf [110] GaAs-Substrat ist größer wegen stärkerer Verspannung im Vergleich zur Co-Schicht, Au-Film.

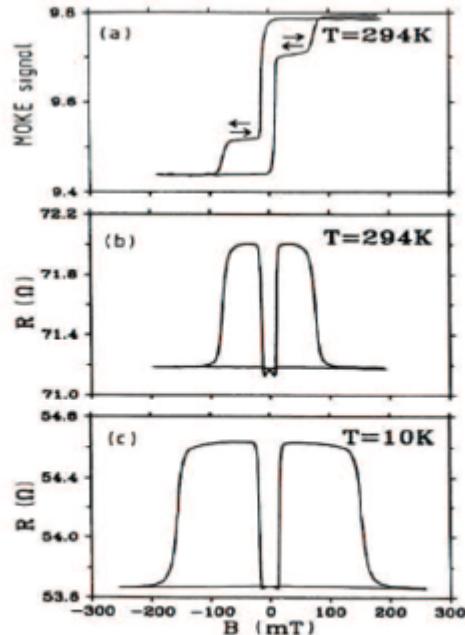


Abb. 5.106: MOKE-Signal – magnetooptischer Kerr-Effekt (a) und Magnetfeldabhängigkeit des Widerstands einer Co/Au/Co-Schichtstruktur ($d_{Co} = 10\text{nm}$, $d_{Au} = 6\text{nm}$) bei 294 K (b) und bei 10 K (c) [aus J. Barnas et al., Phys. Rev. B 42, 8110 (1990)].

Spin-Valves basierend auf Austauschanisotropie

für technische Anwendungen heute weit verbreitet sind Spin-Valve-Strukturen:

1. weichmagnetische Schicht (FM, free)
2. getrennt durch nicht-magnetische Schicht (NM)
3. zweite gepinnte magnetische Schicht (FM, pinned)

Pinning der Magnetisierung der (zweiten) FM-Schicht durch Kopplung an antiferromagnetische Schicht (AFM) mittels Austauschanisotropie (Exchange Bias) – verschiebt die $M(H)$ -Kurve entlang der H -Achse

Materialien sind z.B. NiFe (FM) / Cu (NM) / NiFe (FM) / FeMn (AFM)

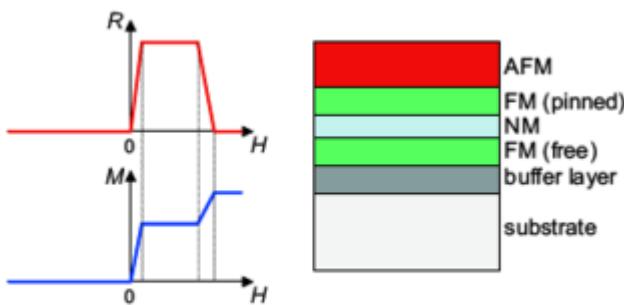


Abb. 5.107: Schematische Darstellung der Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung und des Widerstands (links) sowie prinzipieller Schichtaufbau einer Spin-Valve Struktur (rechts).

$R(H)$ und $M(H)$:

1. Erhöhung von H von negativen zu positiven Werten
 - nahe $H = 0$ schaltet die erste, weichmagnetische Schicht (FM, free); Magnetisierung der zweiten FM-Schicht bleibt unverändert
 - ⇒ steiler Anstieg des Widerstandes, da Magnetisierungsrichtung beider FM-Schichten nun antiparallel
2. weitere Erhöhung von H : R bleibt solange hoch, bis das äußere Feld so groß ist, dass die Austauschkopplung (FM/AFM) überwunden wird
 - Magnetisierung der zweiten FM-Schicht klappt um
 - ⇒ Widerstand fällt

Vorteile der Spin-Valves:

1. einfache Technologie (dickere NM-Schichten möglich)
 2. große Steigung von $R(H)$ bei kleinen Feldern (typisch $> 3\%/\text{Oe}$)
 3. gute Linearität und Hysterese-Freiheit
- Nutzung für viele Niederfeldanwendungen (H -Sensoren, Leseköpfe für Festplatten)

5.7.1 GMR in granularen Legierungen

1. mehrlagige Schichtstruktur ist keine notwendige Voraussetzung für das Auftreten des GMR
2. Alternativ: granulare Legierungen mit ferromagnetischen (FM) Ausscheidungen, eingebettet in nicht-magnetische, metallische (NM) Matrix
3. Herstellung: Clusterquellen erzeugen einen Atomstrahl FM-Cluster mit wohldefinierter Größe (typisch einige nm Durchmessen). Diese werden mit NM Material (Matrix) auf ein Substrat gebracht

4. Verhalten im Magnetfeld: $H = 0 \rightarrow$ statistische Ausrichtung der Magnetisierung der einzelnen Cluster. Genügend großes Feld richtet Magnetisierung aller Cluster parallel aus

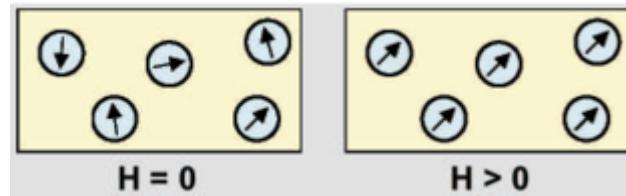


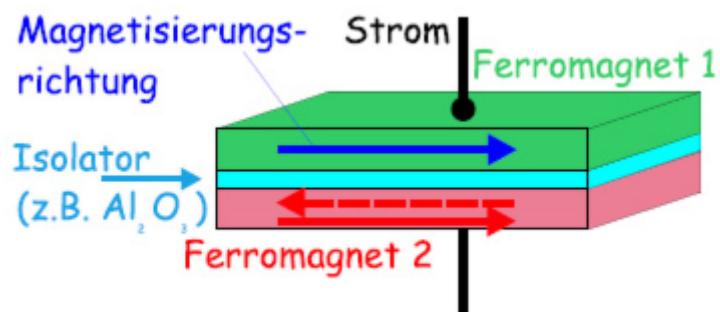
Abbildung 5.4: Zum Riesenmagnetwiderstand in granularen magnetischen Materialien. Ein äußeres Magnetfeld bewirkt eine einheitliche Ausrichtung der Magnetisierungsrichtung.

1. Größe des GMR: Da in granularen Legierungen von zufälliger in parallele Ausrichtung der Magnetisierung umgeschaltet wird, ist die erreichbare Widerstandsänderung typischerweise nur halb so groß wie in Schichtsystemen
2. Vorteile der granularen Systeme: Hysterese-frei, im Vergleich zu GMR Schichtsystemen einfacher und billiger herstellbar (z.B. auch als dicke Bänder durch Rascherstarrungsverfahren)
3. Nachteil: Geringe Sensitivität (meist hohe Ummagnetisierungsfelder erforderlich)

Anmerkung: Viele Experimente zum GMR-Effekt zeigen, dass dieser immer dann auftritt, wenn ferromagnetische Bereiche (FM) durch dünne, nicht-magnetische Bereiche (NM) getrennt sind. (Dünn heißt: Leitungselektronen können NM-Bereich ohne Streuprozesse durchqueren.)

5.8 Tunnelmagnetwiderstand (TMR)

Wir betrachten Schichtsysteme aus ferromagnetischen (FM) Materialien, welche durch eine sehr dünne isolierende (I) Schicht voneinander getrennt sind:



Falls die Dicke dieser isolierenden Schicht klein genug ist, besteht eine endliche Wahrscheinlichkeit für das quantenmechanische Tunneln von Ladungsträgern durch die isolierende Tunnelbarriere - in sogenannten FM/I/FM-Tunnelkontakte. Basierend auf grundlegenden experimentellen Arbeiten zur Spinerhaltung beim Tunnelprozess der Elektronen und zur Spinpolarisation der Leitungselektronen in Ferromagneten zu Beginn der 70er Jahre entwickelte JULLIÈRE im Jahr 1975 ein quantitatives Modell welches voraussagt, dass Tunneln in FM/I/FM-Kontakten zu einem sehr hohen magnetoresistiven Effekt führen sollte, dem sogenannten Tunnelmagnetowiderstand (*tunneling magnetoresistance*, TMR), bzw. *junction magnetoresistance* (JMR).

Der TMR beruht auf der Tatsache, dass der Tunnelstrom von der relativen Orientierung der Magnetisierungsrichtung in den beiden FM-Elektroden abhängt.

Definition für TMR-Effekt:

$$TMR = \frac{R_a - R_p}{R_p}$$

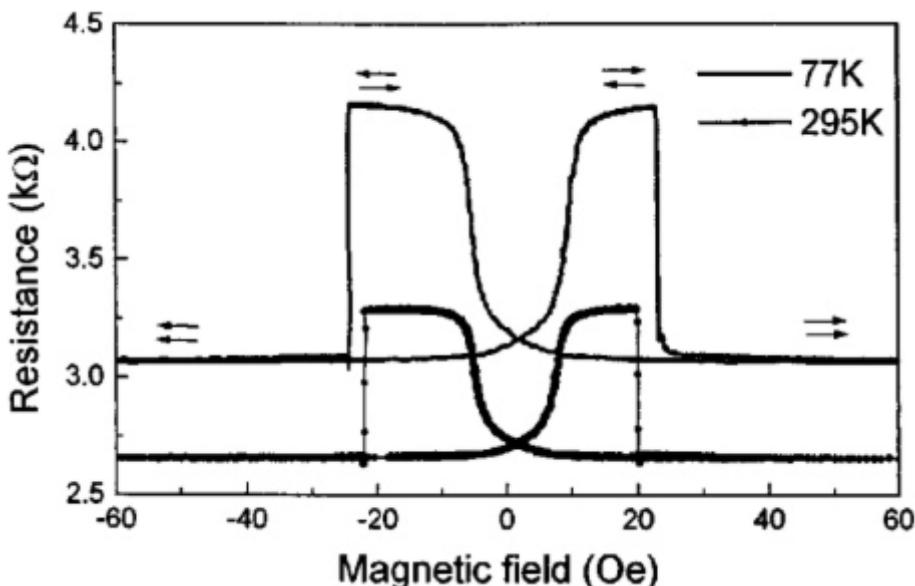
TMR positiv falls $R_a > R_p$. Dabei ist R_a der Widerstand bei antiparalleler Magnetisierungsrichtung der FM-Elektroden und R_p der bei paralleler Magnetisierungsrichtung.

alternativ häufig verwendet:

$$JMR = \frac{R_a - R_p}{R_a}$$

Erst Mitte der 90er Jahre gelang im experimentellen Bereich der Durchbruch, und inzwischen konnten TMR-Werte $\approx 1000\%$ bei Raumtemperatur realisiert werden.

Siehe hierzu das Beispiel für FM-Elektroden ($i = 1, 2$) mit unterschiedlichen Koerzitivfeldern (H_C):



Diese Abbildung beschreibt die Magnetfeldabhängigkeit des Widerstands für einen Co/Al₂O₃/Permalloy(Ni₈₀Fe₂₀)-Tunnelkontakt. Die Pfeile geben die Magnetisierungsrichtung der Elektroden in den jeweiligen Bereichen an.

1. Start bei großem negativem Feld $|H| > |H_{C,i}|$: p-Konfiguration (parallel zum angelegten Feld) → niedriger Widerstand
2. Erhöhung des Feldes bis $H = H_{C,1}$: Umklappen der Magnetisierung von Elektrode 1 in Feldrichtung → a-Konfiguration → starker Widerstandsanstieg
3. weitere Erhöhung des Feldes bis $H = H_{C,2}$: Umklappen der Magnetisierung von Elektrode 2 in Feldrichtung → p-Konfiguration → starker Abfall des Widerstands

Beim Zurückfahren des Feldes bis zum Ausgangsfeld folgt hysteretisches Verhalten.

5.9 Eigenschaften von Tunnelkontakte bestehend aus N/I/N, FM/I/FM, und FM/I/SL

5.9.1 Allgemeine Abhängigkeit des Tunnelstroms von der angelegten Spannung

Meßgrößen in Tunnelexperimenten:

1. Tunnelstrom $I(V)$
2. differentielle Tunnelleitfähigkeit $G(V) = \frac{dI}{dV}$
3. differentieller Tunnelwiderstand $\frac{dV}{dI}$

(in Abhängigkeit der über die Barriere abfallenden Spannung V)

Falls $V = 0 \rightarrow$ FERMI-Energie E_F der beiden Elektroden ist gleich

Falls $V > 0 \rightarrow$ Energiedifferenz eV zwischen den FERMI-Energien der beiden Elektroden

Für den Tunnelstrom I_{12} von Elektrode (1) zu Elektrode (2) gilt:

Zahl der tunnelnden Elektronen \propto Zahl der besetzten Zustände in (1) \times Zahl der unbesetzten Zustände in (2) \times Tunnelmatrixelement $|T|^2$

und umgekehrt für den Strom I_{21} von (2) nach (1).

⇒ Messung der Tunnelkennlinie $I(V)$ kann wichtige Informationen über die elektronische Struktur der Elektrodenmaterialien und der Barriere liefern.

→ ermöglicht insbesondere Aussagen über die Zustandsdichten $D(E)$

Im folgenden betrachten wir nur elastische Tunnelprozesse (Energie der Ladungsträger bleibt beim Tunnelprozess erhalten).

Konvention: positive Spannung V senkt rechte Elektrode (2) gegenüber der linken Elektrode (1) um die Energie eV ab.

Dann gilt für den Tunnelstrom von linker Elektrode zur rechten Elektrode:

$$I_{12} \propto \int_{-\infty}^{\infty} |T(E)|^2 \times D_1(E - eV) f(E - eV) \times D_2(E) (1 - f(E)) dE$$

und für den Tunnelstrom von rechter Elektrode zur linken:

$$I_{21} \propto \int_{-\infty}^{\infty} |T(E)|^2 \times D_2(E) f(E) \times D_1(E - eV) (1 - f(E - eV)) dE$$

mit der Energie E bzgl. $E_F \rightarrow$ Integration geht von $-\infty$ bis ∞ , $f(E)$ ist die FERMI-Verteilung:

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) + 1}$$

Die Differenz liefert dann den Nettotunnelstrom:

$$I = I_{12} - I_{21} \propto \int_{-\infty}^{\infty} |T(E)|^2 \times D_1(E - eV) D_2(E) \times (f(E - eV) - f(E)) dE$$

Die bisherigen Beschreibung gilt allgemein für beliebige Zustandsdichten.

5.9.2 N/I/N-Kontakte

Beide Elektroden sollen normalleitend sein.

Wir machen folgende Annahmen:

1. die Energieabhängigkeit der Zustandsdichte D in der Nähe des FERMI-Niveaus sei vernachlässigbar (freies Elektronengas: $D(E) = \sqrt{E} \approx \text{const}$)
2. Das Tunnelmatrixelement $|T|^2$ sei unabhängig von der Energie E (eV klein gegenüber Barrierenhöhe)

Damit folgt:

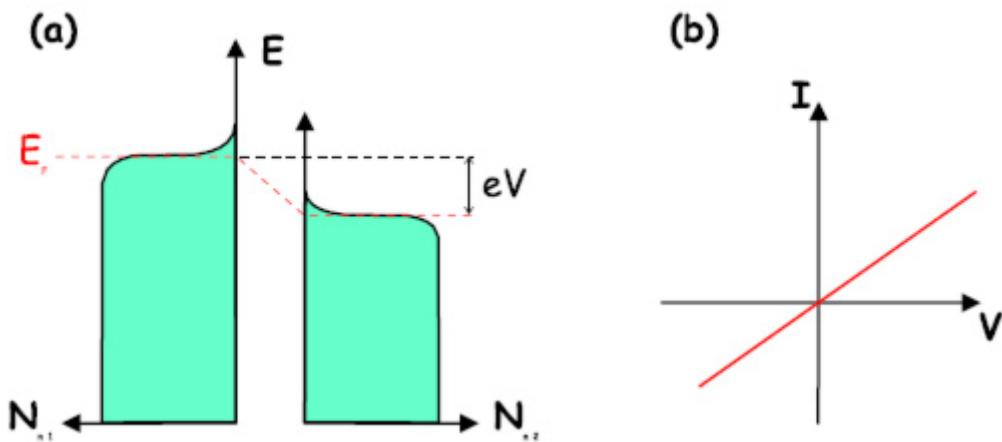
$$I \propto D_{N1} D_{N2} |T|^2 \int_{-\infty}^{\infty} (f(E - eV) - f(E)) dE$$

⇒ lineare Tunnelkennlinie $I \propto V$

⇒ spannungsunabhängige Tunnelleitfähigkeit $(dI/dV)_{N/I/N} = G_{N/I/N} \propto D_{N1} D_{N2} \propto const.$

(gilt genau genommen für den Fall, dass die Temperatur $T = 0$, oder - falls V nicht zu groß wird - auch im Fall endlicher Temperatur $T > 0$)

Veranschaulichung anhand der schematischen Darstellung unten.



→ Zahl der besetzten Zustände in Elektrode (1), welchen freie Zustände in Elektrode (2) zur Verfügung stehen, wächst linear mit V .

5.9.3 FM/I/FM-Kontakte - Das JULLIÈRE-Modell

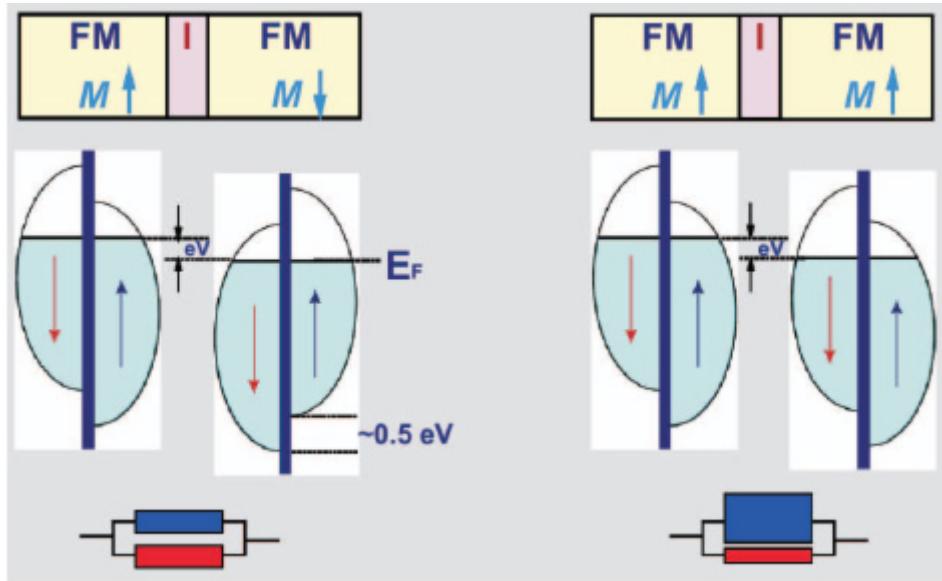
→ einfaches Modell zur Tunnelleitfähigkeit von FM/I/FM-Kontakten (TMR-Effekt)

→ zur Analyse des von JULLIÈRE erstmals experimentell beobachteten magnetoresistiven Effekts in solchen Kontakten (damals Fe/Ge/Co)

Das JULLIÈRE-Modell macht folgende Annahmen:

1. Spin-Erhaltung beim Tunnelprozess
2. die Tunnelleitfähigkeit für jede Spinrichtung ist proportional zur Zustandsdichte der jeweiligen Spinrichtung in beiden Elektroden

Im einfachen Bandschema der 3d-Elektronen für Übergangsmetalle ist der TMR leicht zu verstehen:



wesentlich:

1. FM Austauschaufspaltung $\Rightarrow D_{\downarrow} = D_{\text{Minor}} \neq D_{\text{Major}} = D_{\uparrow}$
2. endliche Spnnung $V \Rightarrow$ Tunneln von links (besetzte Zustände) nach rechts (freie Zustände)

Diskussion:

antiparallele Ausrichtung von M:

hohe Zahl besetzter Minoritäts-Spin (\downarrow , links) tunneln in
 → kleine Zahl freier Majoritäts-Spins (\downarrow , rechts)

kleine Zahl besetzter Majoritäts-Spins (\uparrow , links) tunneln in
 → hohe Zahl freier Minoritäts-Spins (\uparrow , rechts)

⇒ parallele Tunnelkanäle mit mittlerem Widerstand

parallele Ausrichtung von M

hohe Zahl besetzter Minoritäts-Spin (\downarrow , links) tunneln in
 → hohe Zahl freier Majoritäts-Spins (\downarrow , rechts)
 → kleiner Widerstand

kleine Zahl besetzter Majoritäts-Spins (\uparrow , links) tunneln in
 → kleine Zahl freier Minoritäts-Spins (\uparrow , rechts)
 → großer Widerstand

⇒ parallele Tunnelkanäle mit kleinem Widerstand und großem Widerstand

⇒ Tunnelwiderstand ist bei antiparalleler Ausrichtung größer als der Tunnelwiderstand bei paralleler Ausrichtung!

Im Fall von 100 % Spinpolarisation sollte in diesem Bild die Tunnelleitfähigkeit für antiparallele Orientierung der Magnetisierung sogar gegen Null, bzw. der Tunnelwiderstand gegen Unendlich gehen.

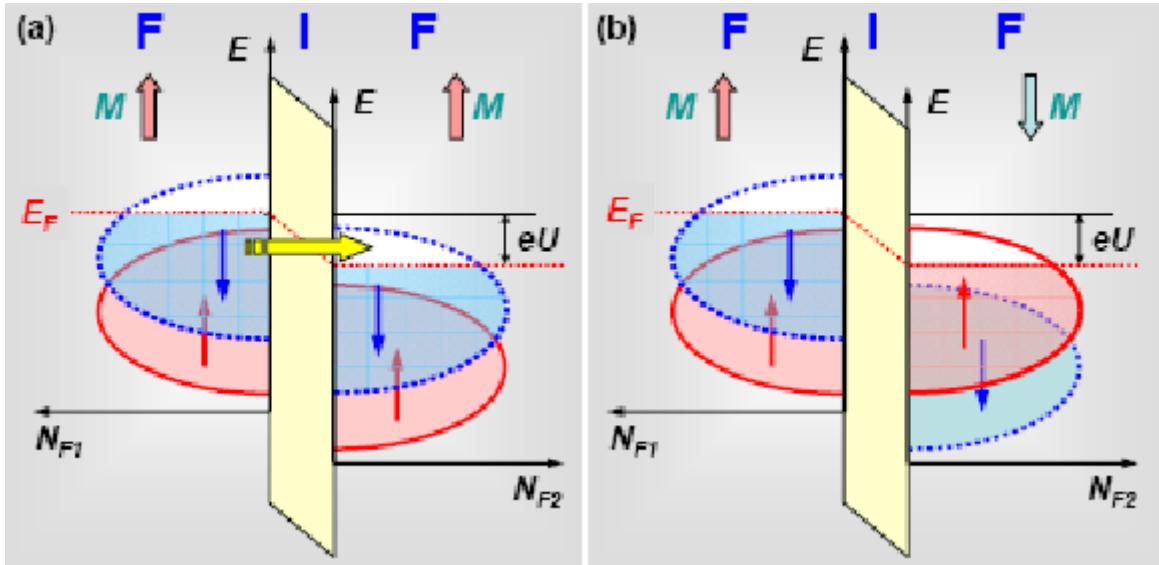


Abbildung 5.5: Schematisches Banschema eines Ferromagneten mit vollständiger Spinpolarisation zur Ableitung des Tunnelmagnetowiderstandes nach JULLIÈRE-Modell:
(a) Parallele und (b) antiparallele Magnetisierungsrichtung. Das Spin- \downarrow -Band ist gepunktet, das Spin- \uparrow -Band durchgezogen gezeichnet. Nur bei paralleler Magnetisierungsorientierung kann ein endlicher Tunnelstrom fließen

5.9.3.1 Quantitative Analyse von JULLIÈRE

Nach der Definition der Spinpolarisation P_i der Elektroden $i = 1, 2$

$$P_i = \frac{N_{i\uparrow} - N_{i\downarrow}}{N_{i\uparrow} + N_{i\downarrow}} = a_i - (1 - a_i) = 2a_i - 1$$

gilt:

$$\text{Bruchteil der Majoritätsladungsträger: } a_i = \frac{N_{i\uparrow}}{N_{i\uparrow} + N_{i\downarrow}} = \frac{1+P_i}{2}$$

$$\text{Bruchteil der Minoritätsladungsträger: } 1 - a_i = \frac{N_{i\downarrow}}{N_{i\uparrow} + N_{i\downarrow}} = \frac{1-P_i}{2}$$

Damit folgt für die Tunnelleitfähigkeit G_p bei paralleler Magnetisierungsrichtung:

$$G_p \propto N_{1\uparrow} \cdot N_{2\uparrow} + N_{1\downarrow} \cdot N_{2\downarrow} = a_1 a_2 + (1 - a_1)(1 - a_2) = \frac{1}{2} (1 + P_1 P_2)$$

und für die Tunnelleitfähigkeit G_a bei antiparalleler Magnetisierungsrichtung:

$$G_a \propto N_{1\uparrow} \cdot N_{2\downarrow} + N_{1\downarrow} \cdot N_{2\uparrow} = a_1(1-a_2) + (1-a_1)a_2 = \frac{1}{2}(1 - P_1 P_2)$$

JULLIÈRE definierte die relative Änderung der Tunnelleitfähigkeit zu

$$\frac{\Delta G}{G} = \frac{G_p - G_a}{G_p} .$$

Damit gilt:

$$\frac{G_p - G_a}{G_p} = \frac{2P_1 P_2}{1 + P_1 P_2}$$

Mit der Definition für den JMR als Differenz der Tunnelwiderstände normiert auf den Tunnelwiderstand bei antiparalleler Ausrichtung folgt:

$$JMR = \frac{R_a - R_p}{R_a} = \left(\frac{1}{G_a} - \frac{1}{G_p} \right) G_a = \frac{2P_1 P_2}{1 + P_1 P_2}$$

Die in der Literatur häufig gebräuchliche Normierung auf den Tunnelwiderstand bei paralleler Ausrichtung liefert in der Nomenklatur nach MOODERA *et al.* den TMR:

$$TMR = \frac{R_a - R_p}{R_p} = \left(\frac{1}{G_a} - \frac{1}{G_p} \right) G_p = \frac{2P_1 P_2}{1 - P_1 P_2}$$

Für identische Elektroden mit 100 % Spinpolarisation folgt somit:

$$P_1 = P_2 = 1 \Rightarrow JMR = 1 \quad \text{und} \quad TMR = \infty$$

5.9.4 Diskussion des Models

Qualitativ hochwertige FM/I/FM-Kontakte auf der Basis von ferromagnetischen Übergangsmetallen mit Al_2O_3 -Barrieren:

→ sehr gute Übereinstimmung mit JULLIÈRE-Modell bei tiefen Temperaturen und kleinen Spannungen.

Das JULLIÈRE-Modell liefert TMR-Werte die lediglich von den Eigenschaften (der Polarisierung) der beiden ferromagnetischen Elektroden abhängen.

Dieses Modell scheint gut gerechtfertigt zu sein, wenn eine sehr hohe Potentialbarriere vorliegt → sehr schwache Kopplung zwischen beiden Elektroden.

Schwächen des JULLIÈRE-Modells:

1. liefert keine Abhängigkeit des TMR von der Barrierendicke und -höhe.
2. keine Berücksichtigung von Unordnung an der FM/I-Grenzfläche und Verunreinigungen in der Tunnelbarriere

⇒ Abweichungen von JULLIÈRE-Modell:

1. insbesondere bei höheren Temperaturen und endlichen Spannungen;
2. werden auf verschiedene Effekte zurückgeführt (Spin-Flip-Streuung an Grenzflächen und in der Barriere, Spin-unabhängige Anteile zur Tunnelleitfähigkeit, z.B. bei resonantem Tunneln über Zwischenzustände in der Barriere) und derzeit noch kontrovers diskutiert

Neuere theoretische Konzepte zur Beschreibung des TMR:

1. berücksichtigen auch Barrieren- und Grenzflächeneigenschaften
2. berücksichtigen Überlapp der Wellenfunktionen aus beiden Elektroden über den gesamten Kontaktbereich
3. ermöglichen besseres Verständnis der experimentell beobachteten Abhängigkeit des TMR von der Temperatur T und der Spannung V

5.9.5 N/I/S Kontakt (S: Supraleiter)

⇒ BSC-Zustandsdichte im supraleitenden Zustand zeigt Energielücke Δ für Einelektronenzustände auf beiden Seiten des FERMI-Niveaus

⇒ Singularität in $D_S(E)$ für $E = \pm\Delta$

$$D_S(E) = \frac{D_N(E) \cdot |E|}{\sqrt{(E^2 - \Delta^2)}} \quad \text{für } |E| \geq \Delta$$

und

$$D_S(E) = 0 \quad \text{für } |E| < \Delta.$$

⇒ Einsetzen von $D_S(E)$ in den Ausdruck für den Tunnelstrom:

$$I \propto D_N \int_{-\infty}^{\infty} D_S(E) (f(E - eV) - f(E)) dE$$

Für $eV < \Delta$ verschwindet der Tunnelstrom, da keine freien Zustände für tunnelnde Elektronen vorhanden sind (im Supraleiter).

⇒ gemessen wird die differentielle Leitfähigkeit G_{NIS} :

$$G_{NIS} \propto \int_{-\infty}^{\infty} D_S(E) K(E - eV) dE$$

K ist der sogenannte Kernel, d. h. die Ableitung der FERMI-Funktion $f(E - eV)$ nach der Spannung V .

Es gilt:

$$K = \beta \frac{\exp(\beta(E + eV))}{(1 + \exp(\beta(E + eV)))^2}$$

⇒ Der Kernel K zeigt bei $E = eV$ ein scharfes Maximum. Für $T \rightarrow 0$ nähert sich K einer δ -Funktion an. In diesem Grenzfall besitzt G_{NIS} den selben funktionalen Verlauf wie $D_S(E)$, d. h. Messung der Tunnelkennlinie liefert die Zustandsdichte des Supraleiters.

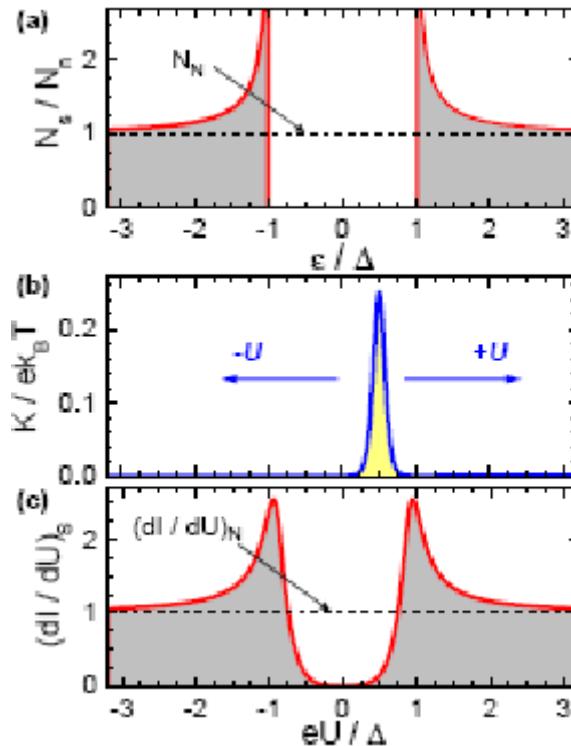


Abbildung 5.6: NIS-Tunnelkontakt: (a) Zustandsdichte vs eV/Δ , (b) Funktion K und (c) Tunnelleitfähigkeit.

Metall/Isolator/Supraleiter im äußeren Magnetfeld

⇒ ZEEMAN-Aufspaltung der BCS-Zustandsdichte im äußeren Feld (Abbildung 5.7)

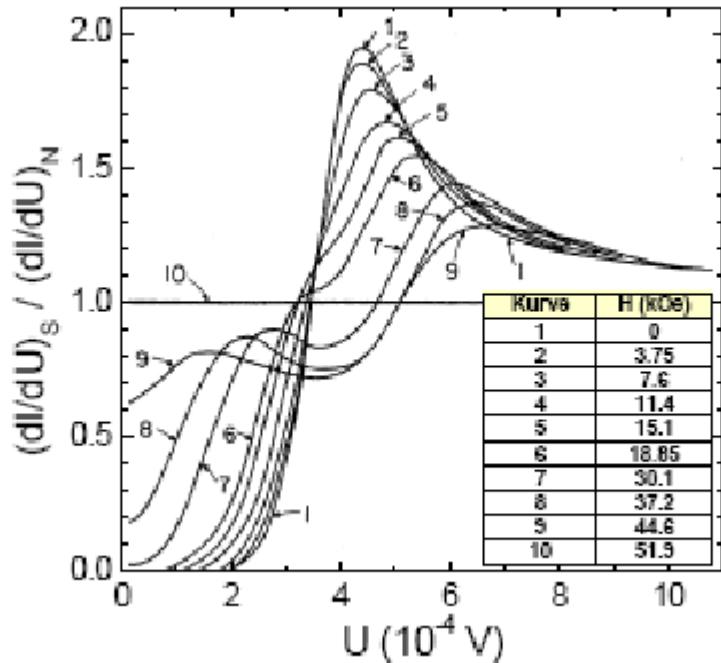


Abbildung 5.7: Differentielle Tunnelleitfähigkeit $G = dI/dU$ vs Spannung U eines Al/Al₂O₃/Ag-Tunnelkontakte für verschiedene Magnetfelder (in der Filmbene) a: 0 T, b: 1,5 T, c: 2,24 T, d: 2,99 T, e: 3,72 T, f: 4,31 T (nach R. Meserve, P.M. Tedrow, P. Fulde, *Phys. Rev. Lett.* **25** (1970) 1270).

⇒ Divergenzen in der Zustandsdichte spalten um $2 \mu \cdot B$ auf

$$D_S(E) = D_{S\uparrow}(E) + D_{S\downarrow}(E) = \frac{1}{2} [D_S(E + \mu B) + D_S(E - \mu B)]$$

⇒ Tunnelkennlinie dI/dV zeigt für $B \neq 0$ vier Maxima

⇒ Leitfähigkeit:

$$\frac{dI}{dV} \propto \int_{-\infty}^{\infty} D_S(E + \mu B) K(E + eV) dE + \int_{-\infty}^{\infty} D_S(E - \mu B) K(E + eV) dE$$

Dabei steht das erste Integral für den Spin-up-Anteil und das zweite für den Spin-down-Anteil.

⇒ Da die verwendete Metallelektrode nicht spinpolarisiert ist ($P=0$) resultiert eine um $V=0$ symmetrische Tunnelkennlinie

⇒ $P \neq 0$ lässt eine Asymmetrie erwarten (Abbildung 5.8)

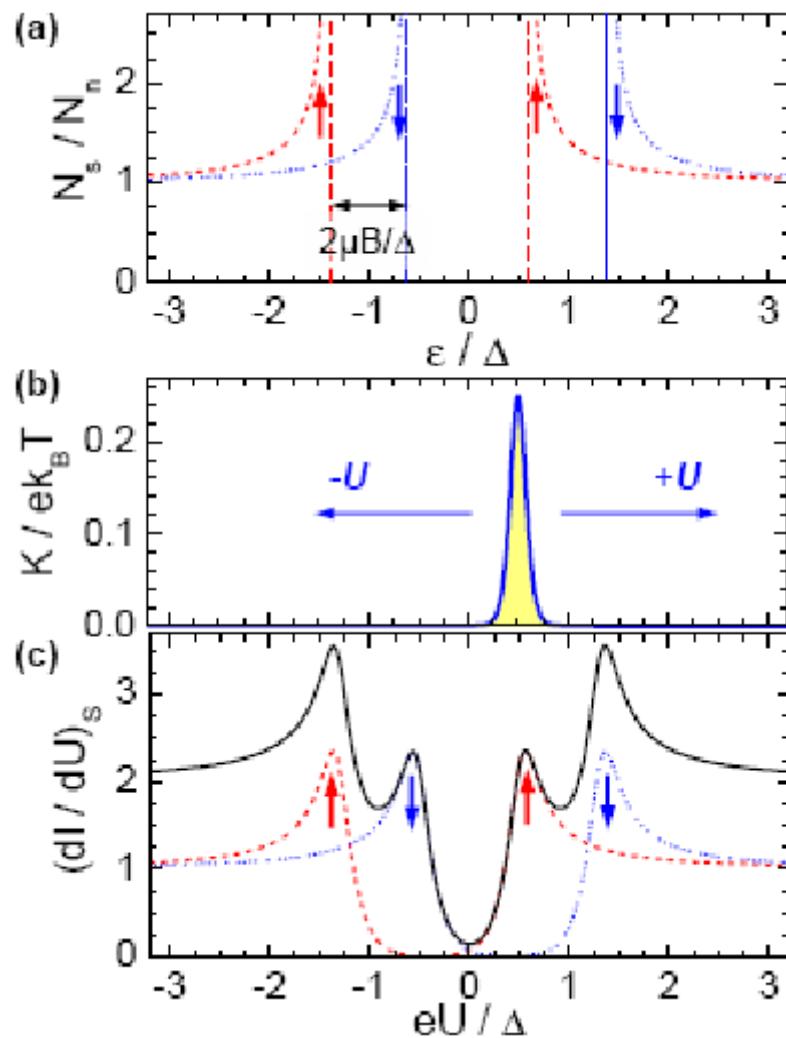


Abbildung 5.8: (a) ZEEMAN-Aufspaltung der Quasiteilchenzustandsdichte eines Supraleiters in Spin- \uparrow (gestrichelte Linie) und Spin- \downarrow (gepunktete Linie) Zustandsdichten. (b) Spin- und temperaturabhängige Funktion K im Integral für die Tunnelleitfähigkeit. (c) Spin- \uparrow -Leitfähigkeit (gestrichelt), Spin- \downarrow -Leitfähigkeit (gepunktet) und gesamte Leitfähigkeit (durchgezogen).

Ferromagnet/Isolator/Supraleiter im äußeren Magnetfeld

⇒ erste Experimente an Al(5 nm)/Al₂O₂/Ni(50 nm)

⇒ Warum Ni?

1. gefülltes 3d_↑-Band
2. partiell gefülltes 3d_↓-Band
3. hohe Zustandsdichte um E_F

⇒ a ist der Bruchteil der Elektronen mit magnetischem Moment parallel zum äußeren Feld.

⇒ Die totale differentielle Leitfähigkeit ergibt sich aus der Summe der Beiträge von Spin-up und Spin-down Elektronen:

$$G_{F/I/S}^B \propto \int_{-\infty}^{\infty} a D_S(E + \mu B) K(E - eV) dE + \int_{-\infty}^{\infty} (1-a) D_S(E - \mu B) K(E - eV) dE$$

Dabei entspricht der erste Teil dem Spin-up-Anteil und der zweite Teil dem Spin-down-Anteil (Abbildung 5.9).

⇒ Berechnung der Spinpolarisation P aus der experimentell bestimmten $G_{F/I/S}^B$ -Kurve:

Annahme: Für $B = 0$ symmetrische BCS-Zustandsdichte um $V = 0$, keine Spin-Bahn-Streuung (Spin-Flip-Tunnelprozesse)

$g(x)$ ist die nicht-ZEEMAN-aufgespaltene Tunnelleitfähigkeitsfunktion. Dann ist $a g(V-h)$ der Beitrag der Spin-up-Elektronen zur Leitfähigkeit, der in der Spannung und dem ZEEMAN-Term h verschoben ist. Hierbei ist a der Anteil der Spin-up-Elektronen zum Tunnelstrom. Der Spin-down-Anteil der Leitfähigkeit ist dann $(1-a) g(V+h)$. Die Gesamtleitfähigkeit G ist dann die Summe beider Beiträge, die dann gemessen wird. ($g(x)$ ist eine gerade Funktion: $g(x) = g(-x)$)

⇒ Betrachte Leitfähigkeit a an den Punkten: $-V-h, -V+h, V-h, V+h$ mit $h = \frac{\mu B}{e}$ und drücke dies durch g aus.

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= G(-V-h) = a g(-V) + (1-a) g(-V-2h) \\ \sigma_2 &= G(-V+h) = a g(-V+2h) + (1-a) g(-V) \\ \sigma_3 &= G(V-h) = a g(V) + (1-a) g(V-2h) \\ \sigma_4 &= G(V+h) = a g(V+2h) + (1-a) g(V)\end{aligned}$$

⇒ Lösen des Gleichungssystems liefert die sogenannte Tunnel-Spinpolarisation:

$$P_T = 2a - 1 = \frac{(\sigma_4 - \sigma_2) - (\sigma_1 - \sigma_3)}{(\sigma_4 - \sigma_2) + (\sigma_1 - \sigma_3)}$$

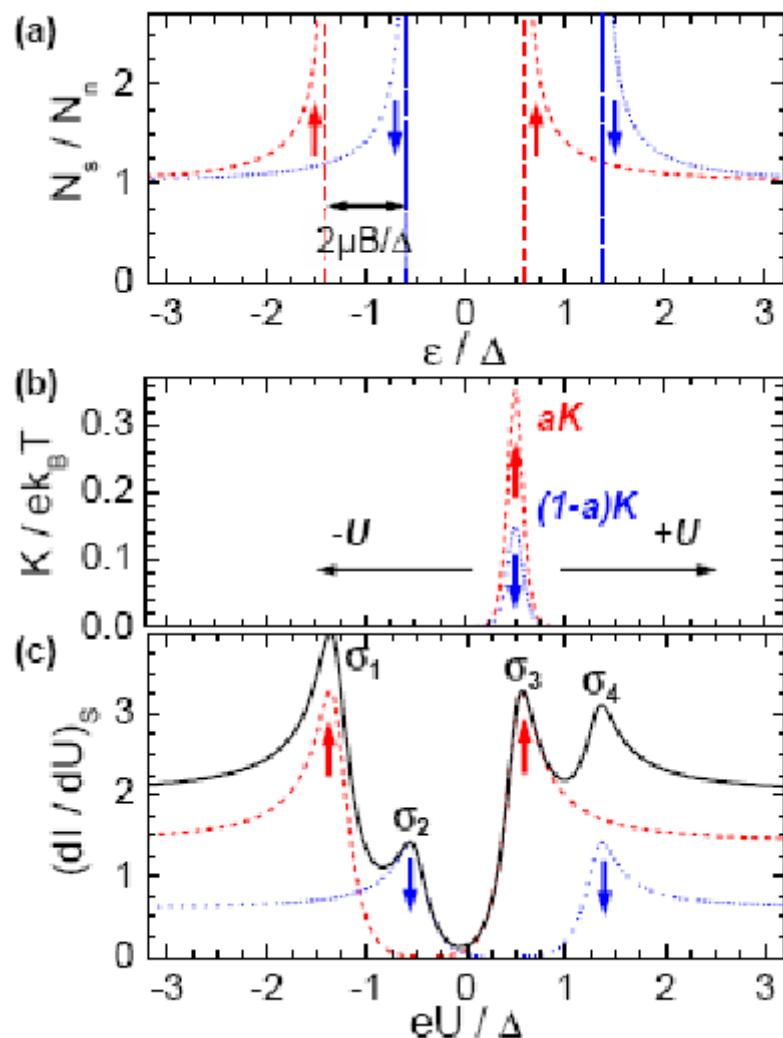


Abbildung 5.9: F/I/S-Tunnelkontakte: (a) ZEEMAN-Aufspaltung der Quasiteilchenzustände in der Al-elektrode in Spin- \uparrow - (gestrichelte Linie) und Spin- \downarrow -Zustandsdichten (gepunktete Linie). (b) Spin- und temperaturabhängiger Term $a K$ (für Spin-Up) bzw. $(1 - a) K$ (für Spin-Down) im Integral für die Tunnelleitfähigkeit multipliziert mit den jeweiligen Zustandsdichten im Ferromagneten für Spin- \uparrow - und Spin- \downarrow -Elektronen. (c) Spin- \uparrow -Leitfähigkeit (gestrichelt), Spin- \downarrow -Leitfähigkeit (gepunktet) und gesamte Leitfähigkeit (durchgezogen) (nach R. Meserve, P.M. Tedrow, *Physics Reports* **238** (1994) 173).

Material	Spitze	Gegenelektrode	N	$P_T\%$	$P_C\%$
Co	Nb	Co-Folie	7	35 ± 3	42 ± 2
Fe	Nb	Fe-Film	4		42 ± 2
Fe	Ta	Fe-Film	12	40 ± 2	45 ± 2
Fe	Fe	Ta-Folie	14		46 ± 2
Fe	Fe	V-Kristall	10		45 ± 2
Ni	Nb	Ni-Folie	4	23 ± 3	$46,5 \pm 1$
Ni	Nb	Ni-Film	5		43 ± 2
NiFe	Nb	$Ni_{0,8}Fe_{0,2}$ -Film	14	25 ± 3	37 ± 5
NiMnSb	Nb	NiMnSb-Film	9		$9 \pm 2,3$
$La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$	Nb	LSMO-Film	14		78 ± 42
CrO_2	Nb	CrO_2	9		$90 \pm 3,6$

Tabelle 5.1: Vergleich experimenteller Ergebnisse zur Spinpolarisation, die mittels ANDREEV-Streuung in F/S-Kontakten (P_C) und Spin-polarisiertem Tunneln in FIS-Tunnelkontakten (P_T) gewonnen wurden. Für die Punktkontakte ist angegeben, welches Material für die Spitze und welches für die planare Gegenelektrode verwendet wurde, N gibt die Anzahl von Punktkontakt-Experimenten an. (Daten aus R.J. Soulen *et al.*, *Science* **282** (1998) 85).

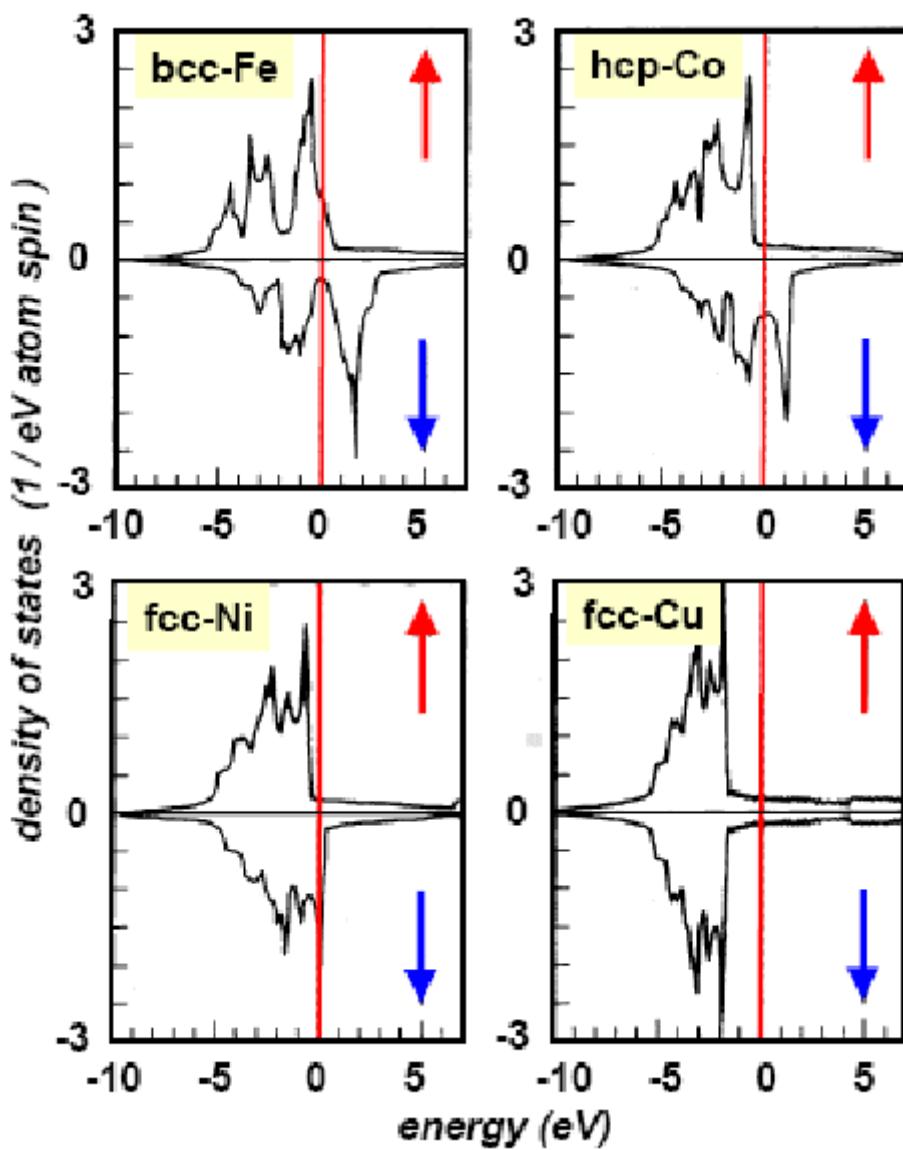


Abbildung 5.10: Zustandsdichte von Majoritäts- und Minoritäts-Elektronen in ferromagnetischen Fe, Co, Ni im Vergleich mit unmagnetischem Cu (nach S. Moodera, J. Nassar, G. Marthon, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29** (1999) 381).

5.10 Ballistischer Magnetwiderstand

Übergang zwischen Materialien verschiedener Magnetisierungen bisher: GMR (nichtmagnetische Zwischenschicht) und TMR (isolierende Zwischenschicht).

hatten schon bei TMR eine nicht-ideale Barriere diskutiert (Depolarisation am Inter-

face, endliche Höhe etc.).

Können wir auf die Barriere verzichten?

Ohne Barriere: Zwischen Schichten verschiedener Magnetisierung befindet sich eine Domänenwand (*domain wall magneto resistance*).

Beobachten beim Durchgang durch eine Domänenwand einen GMR.

Da Domänenwände normalerweise in großen Mengen vorhanden sind, ist eine Messung nur in bestimmten Geometrien sauber präparierbar (Nanodrähte oder Streifen-domänen in dünnen Co-Filmen).

Grund: Domänenwand hat endliche Breite und meistens Transversalkomponenten der Magnetisierung.

⇒ Mischung der Spinkanäle → Verringerung des Magnetwiderstandes

Können wir sowohl die Barriere als auch die Domänenwand loswerden?

⇒ Punktkontakt

Kontakte von so geringer Abmessung dass keine Streuprozesse im Kontaktbereich stattfinden → ballistischer Elektronentransport.

mögliche Realisierung:

1. Aufsetzen einer STM-Spitze
2. elektrochemisches Zusammenwachsen der Elektroden, schnelles Abstoppen
3. Bruchkontakte (Durchbiegen eines Substrates)
4. einfachste Möglichkeit: Aufeinanderpressen leicht oxidiert Metallspitzen

Punktkontakte können vergleichsweise sehr hohe Stromdichten tragen, da im Kontaktbereich keine Streuung stattfinden und die Zuleitungen sozusagen unendlich groß sind.

Wellennatur des Elektrons wird wichtig für eine Kontaktfläche kleiner als die Wellenlänge des Elektrons.

1. klassisches Teilchenbild: streuungsfreie Probe → Widerstand 0
2. Wellenbild: endliche Anzahl ausfallender Moden die mit endlicher Wahrscheinlichkeit durchkommen.

$$\text{Transmissionsmatrix } T: D = \text{Sp}[T^\top T] = \sum_{i,j} T_{i,j}^2$$

$$\text{Gesamtleitwert: } G = G_0 D \text{ mit dem Leitwertquant } G_0 = \frac{1}{12900\Omega}$$

Kontaktfläche im Angströmbereich reicht nicht, um Domänenwand in voller Dicke auszubilden. Elektronen kommen übergangslos von der einen Bandstruktur in die andere.

Interessant für verschiedene Gebiete, u.a. auch Übergänge Normalleiter-Supraleiter oder Ferromagnet-Supraleiter.

Für Ni-Ni-Kontakte beispielsweise Wechsel zwischen $1 G_0$ und $3-4 G_0$ bei Feldern von $\approx 20 \text{ Oe}$. $\rightarrow 300\%$ bei Raumtemperatur.

Müssen Möglichkeit ausschließen, dass es sich um Magnetostriktion handelt.

Wenn der Draht magnetostriktiv länger und länger würde, würde sich der Druck auf die Kontaktflächen ändern.

Möglichkeiten:

1. Magnetostriktion ist prop. zum Quadrat der Magnetisierung \rightarrow vergleichen Leitwert bei $\pm 20 \text{ Oe}$

Beobachten 300% MR, Magnetostriktion gleich groß für beide Fälle, würde also 0 liefern.

2. Ersetzen einen Draht durch Kupfer. Magnetostriktion in Nickel-Draht müsste noch ein Signal geben, ΔMR -Signal muss verschwinden. Beobachten keine Änderung mit dem Feld.

Weitere Beobachtung: ΔMR erreicht 300% nur für kleine Leitwerte ($\approx 1 G_0$), fällt für $10 G_0$ bereits auf unter 40% ab, da sich immer breitere Übergangszonen bilden.

Abhängigkeit von der Spinpolarisation an der FERMI-Kante: $r = \frac{D_\uparrow}{D_\downarrow}$.

1. Ni: $r = 12$
2. Co: $r = 10$
3. Fe: $r = 3$

ΔMR -Anwendung:

1. relativ hohe Werte bei RT
2. da Punktkontakt durch nanoskalige Proben gut skalierbar

Nachteil: Punktkontakte nur sehr schwer reproduzierbar herstellbar, I-V-Spektroskopie des Punktkontaktes häufig einzige anwendbare Untersuchungsmethode.

6 Spindynamik

6.1 Spinwellen: Anregungen in magnetischen Systemen

Anregungen des Spinsystems in einem Ferromagneten:

- ⇒ Umklappen einzelner Spins (Stoner-Anregung)
- ⇒ Anregungen reduzieren den Gesamtspin bzw. die Sättigungsmagnetisierung des Spinsystems
- ⇒ Zum Anregen bzw. Umklappen notwendige Energie ist durch die Austauschwechselwirkung gegeben

Modell: $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \rightarrow \uparrow\uparrow\downarrow\uparrow$

In diesem Modell wird eine Anregung durch ein Spin-Flip-Proßess verursacht.

⇒ gültig im Modell der lokalisierten Elektronen als auch im Bandmodell!

1. Bandmodell:

Interbandübergang von einem Elektron in das entsprechende um die Austauschaufspaltung verschobene Band (von z.B. spin-up nach spin-down).

⇒ Notwendige (minimale) Energie: Abstand der Oberkante des Bandes der Majoritätsspins von der Fermikante (entspricht der Stoner-Lücke Δ).

2. Heisenberg-Modell:

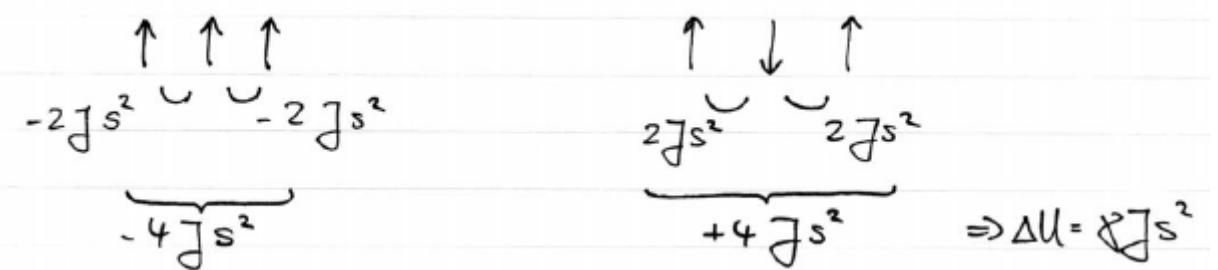
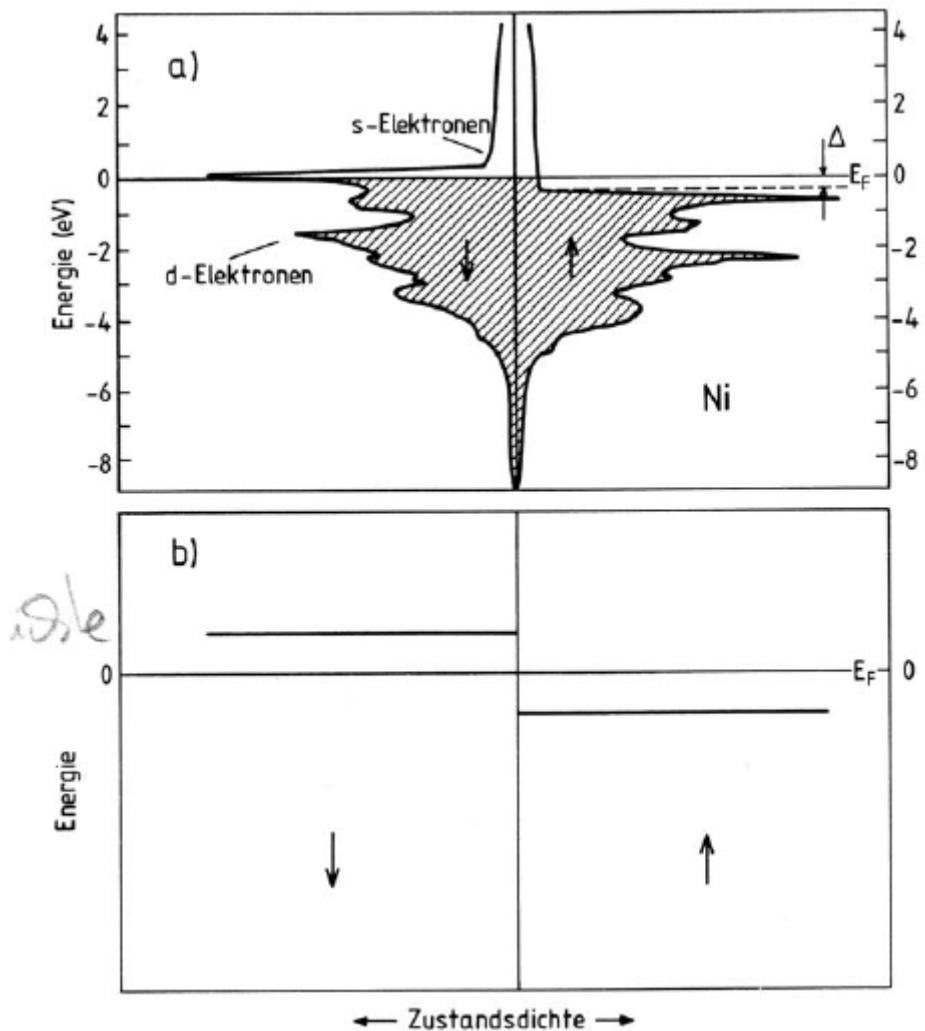
Eindim.-Spinkette: $H = - \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j = -J \sum_{i,j} S_i S_j$

Grundzustandsenergie bei reiner nächster-Nachbar-Wechselwirkung: $U = -2J \sum_{p=1}^N S_p S_{p+1}$

⇒ $\hbar \underline{S}_p$: Eigendrehimpuls des Spins am Platz p .

⇒ Behandeln Spin als klassische Vektoren: $\underline{S}_p \cdot \underline{S}_{p+1} = S^2$

⇒ Austauschenergie im Grundzustand: $U_0 = -2 J N S^2$



⇒ Angeregter Zustand bei paarweiser Wechselwirkung: $\Delta U = 8 JS^2$

⇒ Energie des angeregten Zustandes: $U_1 = U_0 + 8 JS^2$ (sehr hoch!)

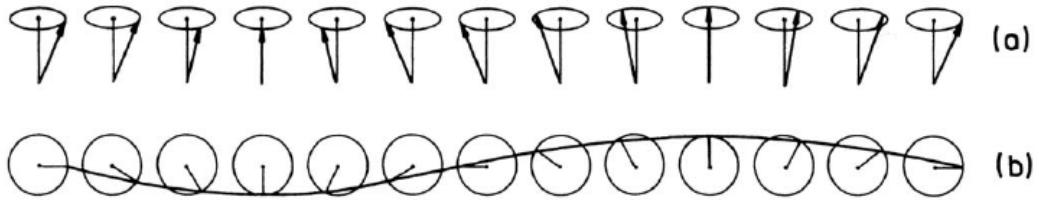
Energetisch günstiger: Anregung von Spinwellen, d.h. gleichmäßige Verteilung der Anregungsenergie auf das gesamte Spinsystem.

⇒ Bei solchen kollektiven Anregungen sind die Bewegungsabläufe benachbarter Spins miteinander gekoppelt.

Mathematische Beschreibung analog zu den Gitterschwingungen (ersetze Spinvektoren durch klassische Vektoren der Länge S):

⇒ Ziel: klassische Herleitung einer Dispersionsrelation für ferromagnetische Spinwellen.

⇒ Lineare Kette gleichartiger Atome, Beschränkung auf nächste Nachbar-Wechselwirkung



Magnetisches Moment des p-ten Atoms: $\vec{\mu}_p = -g \mu_B \vec{S}_p$

Für Spin p gilt: $U_p = -2 J (\vec{S}_{p-1} + \vec{S}_{p+1}) = -\mu_p B_p = -\mu_p B_{\text{ex}}$

$$\Rightarrow B_{\text{ex}} = -\frac{2J}{g \mu_B} (\vec{S}_{p-1} + \vec{S}_{p+1})$$

$$\vec{B}_{\text{ex}} = -\frac{2J}{g \mu_B} (\vec{S}_{p-1} + \vec{S}_{p+1})$$

⇒ Zeitliche Ableitung des Drehimpulses $\hbar \vec{S}$ entspricht dann dem am magnetischen Moment $\vec{\mu}_p$ angreifenden Drehmoment $\vec{\mu}_p \times \vec{B}_{\text{eff}}$:

$$\frac{d\vec{S}_p}{dt} = -\frac{1}{\hbar} g \mu_B \vec{S}_p \times -\frac{J}{g \mu_B} (\vec{S}_{p-1} + \vec{S}_{p+1}) = \frac{J}{\hbar} (\vec{S}_p \times \vec{S}_{p-1} + \vec{S}_p \times \vec{S}_{p+1})$$

⇒ Problem: Gleichungen in den Spinkomponenten nicht linear

⇒ Ausweg: Bei hinreichend niedrigen Temperaturen liegt entlang der z -Richtung eine annähernd vollständige Magnetisierung vor (Linearisierung!)

⇒ $|S_{p,x}|$ und $|S_{p,y}|$ viel kleiner als $|S_{p,z}|$

⇒ Produkt $S_{p,x} \cdot S_{p,y}$ vernachlässigbar

⇒ Setze $S_{p,z} = S$, d.h. die Magnetisierung ist entlang der z -Richtung ausgerichtet

⇒ Es ergeben sich folgende Komponentengleichungen:

$$\begin{aligned}\frac{dS_{p,x}}{dt} &= \frac{2JS}{\hbar}(2\vec{S}_{p,y} - \vec{S}_{(p-1),y} - \vec{S}_{(p+1),y}) \\ \frac{dS_{p,y}}{dt} &= -\frac{2JS}{\hbar}(2\vec{S}_{p,x} - \vec{S}_{(p-1),x} - \vec{S}_{(p+1),x}) \\ \frac{dS_{p,z}}{dt} &= 0\end{aligned}$$

Lösungsansatz in Form von propagierenden Wellen: $S_{p,x} = S_x \exp(i(pka - \omega t))$ und $S_{p,y} = S_y \exp(i(pka - \omega t))$.

Dabei ist a der Abstand der Atome in der linearen Kette.

Nach dem Einsetzen des Lösungsansatzes in die Ausgangsgleichung kommt man auf folgende Dispersionsrelation:

$$-i\omega u = \frac{2JS}{\hbar} (2 - \exp(-ik a) - \exp(ik a)) = \frac{4JS}{\hbar}(1 - \cos(ka)) v$$

⇒ wie bei der Gitterdynamik Beschränkung auf die 1. BZ.

Interpretation:

Ausnutzen von $\omega^2 = \beta^2$ ergibt: $S_y = iS_x$

⇒ $S_{p,x}$ und $S_{p,y}$ sind dem Betrag nach gleich groß

⇒ $S_{p,y}$ hat gegenüber $S_{p,x}$ eine Phasenverschiebung von $\pi/2$, d.h. die einzelnen Spins führen eine zirkulare Präzession um die z-Achse aus.

⇒ Von Atom zu Atom tritt eine Phasenverschiebung von ka auf, d.h. Spinorientierung längs einer Gitterkette ändert sich periodisch.

⇒ Näherung für lange Wellenlängen, d.h. um $k = 0$ ($ka \ll 1$):

$$\begin{aligned}1 - \cos(ka) &\approx \frac{1}{2}(ka)^2 \\ \omega &= \frac{2JSa^2}{\hbar} k^2 \propto k^2\end{aligned}$$

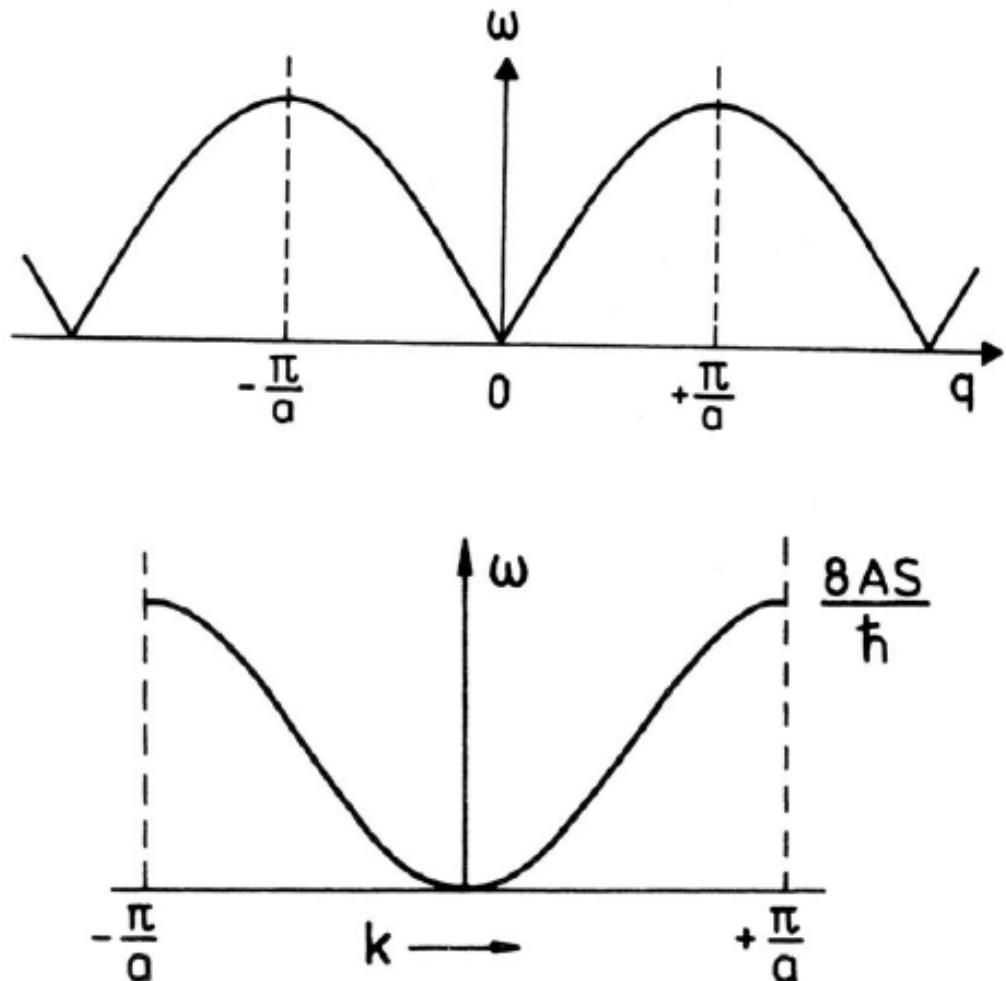
Kreisfrequenz der Spinwellen ist proportional zu k^2 (zum Vergleich: akustische Gitterschwingungen $\omega \propto k$).

Quantisierung der Spinwellen:

⇒ analoge Vorgehensweise wie bei Photonen und Phononen

⇒ Betrachte Energie einer Grundschwingung der Frequency $\omega(\vec{k})$ mit der Anzahl $w_{\vec{k}}$ von angeregten Magnonen mit Wellenzahl \vec{k} :

$$E_k = \hbar \omega_k (n_k + \frac{1}{2})$$



Die Anregung eines Magnons entspricht dem Umklappen eines Spins $S = \frac{1}{2}$ bzw. der Erniedrigung der z -Komponente der totalen Spinquantenzahl N_S des Grundzustandes um 1, d.h. zu $(N-1)S \rightarrow$ Boson ($S = 1$ Teilchen)

⇒ Bei endlichen Temperaturen ist der Mittelwert von n_k im thermischen Gleichgewicht durch die Bose-Einstein-Verteilung gegeben:

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1\right)}$$

⇒ Gesamtzahl der bei T angeregten Magnonen:

$$\sum n_k = \int_0^{k \leq \frac{\pi}{a}} dk D(k) \langle n(k) \rangle$$

Dabei ist $D(k)$ die Anzahl der Magnonen pro Frequenzintervall (Zustandsdichte).

⇒ Zustandsdichte von Magnonen

Gesamtanzahl N mit Wellenzahl $\leq k$:

$$N = \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{\left(\frac{2\pi}{\hbar}\right)^2} = \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi}{3} k^3$$

$$D(k) = \frac{dN}{dk} = \frac{V}{8\pi^3} 4\pi k^2 \frac{dk}{d\omega}$$

Mit der Magnonendispersionsrelation folgt dann:

$$\frac{d\omega}{dk} = \frac{2}{\hbar} (2JSa^2) k$$

Somit folgt schließlich für die Zustandsdichte:

$$D(\omega) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{\hbar}{2JSa^2}\right)^{\frac{3}{2}} \omega^{\frac{1}{2}}$$

Die Gesamtzahl thermisch angeregter Magnonen (pro Volumeneinheit) ist also:

$$\sum_k n_k = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{\hbar}{2JSa^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty d\omega \frac{\sqrt{\omega}}{\exp \frac{\hbar\omega}{kT} - 1}$$

Also

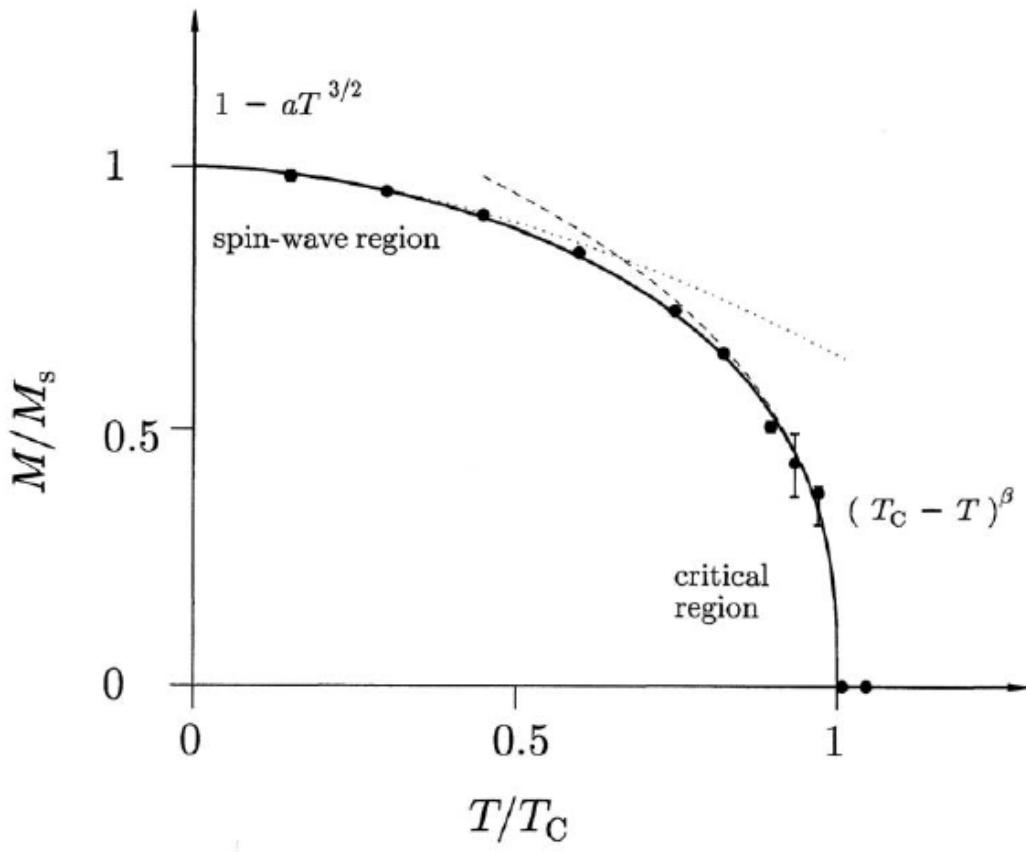
$$\sum_k n_k 0.0587 \left(\frac{kT}{2JSa^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Das Blochsche $T^{\frac{3}{2}}$ -Gesetz beschreibt die T-Abhängigkeit der Magnetisierung bei thermischer Anregung von Magnonen.

⇒ Relative Änderung der Magnetisierung bei einer Erhöhung der Temperatur über den absoluten Nullpunkt auf den Wert T:

$$\frac{\Delta M}{M_S(0)} = \frac{\sum_k n_k}{NS}$$

Dabei entspricht $N = \frac{q}{a^3}$ der Anzahl der Atome pro Einheitsvolumen ($q = 1$ für sc, $q = 2$ für bcc, und $q = 3$ für fcc).



6.1.1 Inelastische Streuung von Neutronen bzw. Photonen an Magnonen

Die Dispersionsrelation für Spinwellen lässt sich mit inelastischer Neutronenstreuung bzw. inelastischer Lichtstreuung an entsprechenden ferromagnetischen Materialien experimentell bestimmen.

⇒ Erhaltungssätze für Energie und Impuls müssen erfüllt sein.

allgemein:

$$\vec{k}_s = \vec{k}_i + \vec{G}_{hkl} \pm \vec{k} \text{ (Impuls)}$$

$$E_s = E_i \pm \hbar\omega_k \text{ (Energie)}$$

Dabei ist k der Wellenvektor der Spinwelle, \pm erzeugte oder vernichtete Spinwellen, \vec{k}_s der Wellenvektor vom gestreuten Neutron (Photon) und \vec{k}_i der Wellenvektor vom einlaufenden Neutron (Photon). G_{hkl} ist der reziproke Gittervektor.

Es gilt für die Energie vom gestreuten Neutron:

$$E_s = \frac{\hbar^2 k_s^2}{2m_w}$$

Und für die Energie vom einlaufenden Neutron:

$$E_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_i}$$

