

Bandmagnetismus: Oberflächen, ultradünne Filme, Hyperfeinfelder

S. Blügel

Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich

1 Bandmagnetismus von Oberflächen und ultradünnen Filmen

1.1 Einleitung

Im Vortrag “Magnetische Wechselwirkung: Homogenes Elektronengas” haben wir die Austauschwechselwirkung (= Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen unter Berücksichtigung des Pauliprinzip) als Ursache für den itineranten Magnetismus in Metallen identifiziert. Die energetische Balance zwischen dem Gewinn der Austauschenergie durch Parallelstellung der Elektronenspins und dem Anstieg der kinetischen Energie durch die Aufgabe der Doppelbesetzung aller $\mathbf{k}$ -Zustände innerhalb der Fermikugel wurde in der Hartree-Fock-Näherung für das Modellsystem des homogenen Elektronengases (Jelliummodell) diskutiert. Qualitativ beinhaltet das Modell zwar die richtige Physik, quantitativ führte es aber zu falschen Ergebnissen. Insbesondere ist man mit diesem Modell delokalisierter Elektronen nicht in der Lage den Magnetismus von Fe, Co oder Ni mit ihren lokalisierten 3d-Elektronen zu beschreiben. Das im Vortrag “Bandstrukturmagnetismus: Bulk” vorgestellte *Stonermodell* berücksichtigt sowohl Bandstruktureffekte, als auch den Grad der Lokalisierung der Valenzelektronen und

führt zur korrekten Vorhersage des ferromagnetischen Grundzustandes von bcc-Fe, Co und Ni. Ziel dieses Beitrages sind die Anwendung des Stonermodells und deren Konsequenzen auf niedrigdimensionale Systeme, wie z. B. Oberflächen und ultradünne Filme.

1.2 Magnetismus von Oberflächen und dünnen Filmen im Tight-Binding Modell

Die Ableitung des Stonermodells (siehe Vortrag R. Zeller) führte zu einem Instabilitätskriterium für das Auftreten einer magnetischen Ordnung mit dem Wellenvektor $\mathbf{q}$, dem Stonerkriterium:

$$I \cdot \chi_o(\mathbf{q}) > 1 \quad \text{mit} \quad \chi_o(\mathbf{q}) = X_o(\mathbf{q})/2\mu_B, \quad (1)$$

wobei $X_o(\mathbf{q})$ die Spinsuszeptibilität zum Wellenvektor $\mathbf{q}$ des unmagnetischen Falles darstellt. Für den ferromagnetischen Fall $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ ist $\chi_o(\mathbf{0}) = n^o(\epsilon_F)$, wobei $n^o(\epsilon_F)$ die paramagnetische Zustandsdichte an der Fermienergie ϵ_F ist. Das Stonerkriterium für die ferromagnetische Instabilität lautet damit:

$$I \cdot n^o(\epsilon_F) > 1. \quad (2)$$

Offensichtlich setzt sich das Stonerkriterium (2)[†] aus zwei Größen zusammen: zum einen aus dem Austauschintegral I , als ein Maß für die Stärke der Austauschwechselwirkung und zum zweiten aus der Zustandsdichte der $n^o(\epsilon_F)$ als ein Maß für die kinetische Energie. Damit enthält das Stonerkriterium gerade die zwei Größen, deren Balance schon im Falle des homogenen Elektronengases den Phasenübergang zum Ferromagnetismus bestimmte. i) Das Austauschintegral I ist elementspezifisch, in erster Näherung eine intraatomare Größe, und damit in einfachster Näherung unabhängig von der lokalen Umgebung des betrachteten Atoms, z. B. als Oberflächenatom oder Volumenatom. Ein großes Austauschintegral begünstigt Magnetismus. Nach [1] ergibt sich

$$I_{3d} > I_{4d} > I_{5d} \quad (3)$$

als globaler Trend für die Übergangsmetalle der 3d-, 4d- und 5d-Metalle. ii) Da das Integral $\int_W n_\ell^o(\epsilon) d\epsilon = 2\ell + 1$ der Zustandsdichte zur Quantenzahl ℓ auf die $2\ell + 1$ Zustände

[†]Zur Diskussion für die Fälle $\mathbf{q} \neq \mathbf{0}$ wird auf das Kapitel 1.5.2 verwiesen.

normiert ist, kann man in einfachster Näherung annehmen, daß die Zustandsdichte umgekehrt proportional zur Bandbreite W skaliert:

$$n^o(\epsilon_F) \sim \frac{1}{W} \quad (4)$$

D. h. je höher im unmagnetischen Fall die Zustandsdichte $n^o(\epsilon_F)$ ist, d. h. je geringer die Bandbreite ist, desto weniger steigt der Aufwand der kinetischen Energie durch Parallelstellung der Spins und Magnetismus wird begünstigt. In Übergangsmetallen setzen sich die Zustandsdichten zusammen aus den Beiträgen der Elektronen in s, p, d und f Zuständen. Der größte Beitrag zur Zustandsdichte in Übergangsmetallen wird durch die d–d Hybridisierung der d–Elektronen (Elektronen in d–Zuständen) geliefert. Wir schreiben deshalb in einfacher Näherung

$$n^o(\epsilon_F) \approx n_d^o(\epsilon_F) \sim \frac{1}{W_d} \quad (5)$$

Die mittlere lokale Bandbreite $\overline{W}_d(\mathbf{R}_i)$ für ein Atom i mit der Position $\mathbf{R}_i$ wurde im Vortrag von Herrn Sturm (siehe Gl. IV.16) im Modell der stark gebundenen Elektronen (*tight-binding Modell*), relevant für die stark lokalisierten d–Elektronen des Festkörpers, in der Nächste–Nachbar–Wechselwirkung abgeschätzt. Man erhält:

$$\overline{W}_d(\mathbf{R}_i) = 2 \sqrt{N_{nn}(\mathbf{R}_i)} h_d(R_{nn}) \quad (6)$$

Nach (6) hängt die Bandbreite von zwei Größen ab: i) vom Hüpfmatrixelement $h_d(R_{nn})$ der d–Elektronen zwischen dem Gitterpunkt $\mathbf{R}_i$ und dessen nächsten Nachbarn. Das Hüpfmatrixelement ist abhängig von der Art des Übergangsmetallatoms und skaliert reziprok zur Lokalisierung der Wellenfunktion. Es gilt der folgende Trend für die Übergangsmetallatome der 3d–, 4d–, 5d–Reihe.

$$h_{3d} < h_{4d} < h_{5d} \implies W_{3d} < W_{4d} < W_{5d} \implies n_{3d} > n_{4d} > n_{5d} \quad (7)$$

Ferner ist h_d , wegen der unvollständigen Abschirmung des Kernpotentials durch die d–Elektronen, am Beginn einer jeder Übergangsmetallreihe größer als am Ende der Reihe. $h_d(R_{nn})$ hängt umgekehrt proportional vom Abstand zu den nächsten Nachbaratomen ab. Im atomaren Limes ist $h_d = 0$. ii) Von der Anzahl der nächsten Nachbarn (Koordinationszahl) $N_{nn}(\mathbf{R}_i)$ des Gitterpunktes $\mathbf{R}_i$. Je geringer die Koordinationszahl ist, desto geringer ist die d–d Hybridisierung und je geringer ist die Bandbreite. Betrachten

wir zum Beispiel die Koordinationszahlen der Atome eines fcc[‡]–Kristalls, $N_{fcc} = 12$; der Atome in dessen (001)[§]–Oberfläche, $N_{(001)} = 8$ und der Atome in einem zweidimensionalen monoatomaren (001)–Film, $N_{ML} = 4$ bei fest vorgegebenen Nächste–Nachbarabstand R_{nn} und unveränderter Bindungsstärke ($h_d = \text{konstant}$), dann erhalten wir für das Verhältnis der Bandbreiten bzw. Zustandsdichten:

$$\overline{W}_d^{ML} : \overline{W}_d^{(001)} : \overline{W}_d^{fcc} = 0.58 : 0.82 : 1$$

bzw.

$$n_d^{oML} : n_d^{o(001)} : n_d^{ofcc} = 1.73 : 1.22 : 1$$

(8)

Nach den Aussagen von (8) führt die Reduktion der Koordinationszahl zur Verringerung der d–d Hybridisierung und damit zur *Bandverengung*. Sie ist die Ursache, daß der Drang zum Magnetismus an Oberflächen größer sein sollte als im Volumen und noch größer für zweidimensionale Monolagensysteme. Nach diesen Argumenten erwarten wir, daß die magnetischen Momente magnetischer Materialien an Oberflächen vergrößert werden. Es kann sogar Metalle geben, die als Volumenmaterial unmagnetisch, aber an der Oberfläche magnetisch sind, bzw. erst als Monolage magnetisch werden. Oberflächen und ultradünne Filme bieten damit die Möglichkeit vollkommen neuer magnetischer Materialien. Diese neuen Möglichkeiten und deren Anwendung begründen das große Interesse an diesem Gebiet.

Die Verstärkung des Magnetismus ist abhängig von der Orientierung der Oberfläche. Es ändert sich mit der Orientierung sowohl die Koordinationszahl N_{nn} (siehe Tab. 1) als auch der Nächste–Nachbarabstand $R_{||}$ zwischen den Oberflächenatomen, sowie $R_{\perp}$ zwischen Oberflächenatomen und Atomen der nächsten Lage. Für den fcc–Kristall ist die (111)–Oberfläche die dichtest gepackte Oberfläche, und wir erwarten für sie die geringste Erhöhung der magnetischen Momente. Innerhalb der 3 niedrig indizierten Oberflächen mit der Orientierung (100), (110) und (111) führt die (110)–Orientierung zur offensten Oberfläche. Wir erwarten für diese die größten magnetischen Momente. Für Oberflächen von bcc[¶]–Kristallen dreht sich der Trend genau um. Die dichteste Oberfläche ist die (110)–Oberfläche, für die wir die kleinste Erhöhung der magnetischen Momente erwarten und die offenste Oberfläche ist die (111)–Oberfläche, die schon fast gestuft ist.

[‡]fcc (engl.) face centered cubic = kubisch flächenzentriert.

[§]Kristall normal zur z –Richtung der einfach kubischen Achsen geschnitten.

[¶]bcc (engl.) body centered cubic = kubisch raumzentriert.

Tabelle 1: Koordinationszahl N_{nn} , Interlagenabstand d , Punktsymmetrie S und Packungsdichte ρ (Bruchteil der Fläche der Oberflächeneinheit, der ausgefüllt wird mit Atomen mit dem Atomradius sich berührender Volumenatome) für das Beispiel des fcc-Kristalls. Nur die 3 niedrig indizierten Oberflächen (100), (110) und (111) werden berücksichtigt. a ist die Kantenlänge der kubischen Zelle.

	N_{nn}	S	d/a	ρ
(111)	9	C_{3v}	0.5774	0.9068
(100)	8	C_{4v}	0.5000	0.7854
(110)	7	C_{2v}	0.3536	0.5554

Als einfache Konsequenz aus dem Tight-Binding Modell berücksichtigten wir bisher nur die Bandverengung an Oberflächen. Die Oberfläche bzw. der dünne Film bedeutet aber auch eine *Symmetrierniedrigung* für die lokale Umgebung des Atoms. Dies führt zu einer veränderten Zustandsdichte, die ebenfalls im Tight-Binding Modell beschrieben wird. Zum Verständnis der veränderten Zustandsdichte diskutieren wir das Beispiel der t_{2g} Zustände eines fcc-Kristalls, da diese für die hohen Zustandsdichten an der Fermienergie von Ni und Pd verantwortlich sind. Der t_{2g} Zustand ist dreifach entartet und die dazugehörigen Wellenfunktionen haben xy , xz und yz Charakter. Betrachten wir die (100)-Oberfläche so liegt der Hauptanteil der Ladungsdichte des yz Orbitals in der Fläche, während für die Ladungsdichte der xy und xz Orbitale zwei der vier "Kleeblätter" aus der Oberfläche herausweisen. Dadurch wird die dreifache Entartung an der Oberfläche aufgehoben in eine zweifache und eine einfache. Die aus der Oberfläche herausweisenden Orbitale haben ihre Bindungspartner verloren und können relaxieren. Sie bilden sogenannte Splitt-off-Zustände, deren Energie abgesenkt wird. Durch diesen Effekt kann sich die Zustandsdichte an der Fermienergie und somit die Neigung zum Magnetismus verringern.

1.3 Magnetismus von Oberflächen und dünnen Filmen jenseits des Tight-Binding Modells

Das oben vorgestellte Modell zur Vergrößerung der magnetischen Momente an Oberflächen, Grenzflächen und dünnen Filmen durch Bandverengung aufgrund der reduzierten d-d Hybridisierung ist sehr einfach aber nicht die ganze Wahrheit. Betrachten wir zum Beispiel die Konsequenzen der Bandverengung im Nächste-Nachbar d-Tight-Binding Modell für die Ni(100) Oberfläche an Hand von Abb. 1. Da das Majoritätsband von Ni voll ist, kann die Bandverengung die Zahl der Majoritätselektronen $N_d^\downarrow$ nicht verändern. Dagegen erhöht die Bandverengung die Anzahl der Minoritätselektronen $N_d^\uparrow$, so daß man eine Reduktion der unbesetzten d-Löcher $10 - N_d^\downarrow - N_d^\uparrow$ bzw. des magnetischen Momentes $M = (-\mu_B)(N_d^\uparrow - N_d^\downarrow)$ erwartet.

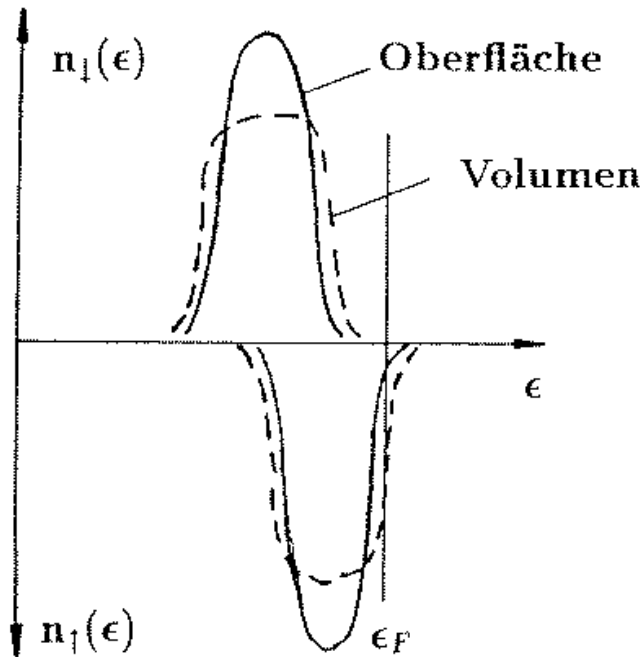


Abb. 1: Lokale Zustandsdichten von Ni im Tight-binding Modell (schematisch).

Tatsächlich hat es etwa 10 Jahre gedauert bis man theoretisch in der Lage war zu entscheiden, ob die magnetischen Momente der Ni(100) Oberfläche erhöht oder erniedrigt sind. In der Tat ging man lange Zeit davon aus, daß die Oberfläche mit magnetisch toten Oberflächenatomen belegt ist. Es entstand der Ausdruck der *dead layers*. Die Situation wurde durch Experimente von Lieberman et al. [2] zusätzlich verwirrt, der die magnetisch toten Oberflächen von Ni und Fe experimentell bestätigte.

Tatsächlich ist die Anzahl der d-Elektronen N_d bzw. die Anzahl der Majoritätselektronen $N_d^\downarrow$ und der Minoritätselektronen $N_d^\uparrow$ keine Konstanten. Sie sind, durch drei in kom-

plexer Weise miteinander verwobenen Teileffekte, abhängig von der lokalen Umgebung. Diese drei Teileffekte sind:

i) Verschiebung des d-Niveaus relativ zum sp-Band

Verglichen zum freien Atom ist die d-Ladungsdichte im Festkörper ziemlich komprimiert, dadurch liegt das Niveau der d-Elektronen im Festkörper viel höher als im Atom und zwar höher als der Boden des sp-Bandes. An der Oberfläche kann die d-Ladungsdichte etwas relaxieren und die Energieniveaus der d-Elektronen werden energetisch abgesenkt. Sie liegen daher näher am Boden des sp-Bandes und die Anzahl der d-Elektronen erhöht sich. Im Falle von Ni verringert dies den Magnetismus.

ii) sp-d Dehybridisierung

Für das Atom wissen wir, daß die Anzahl der Elektronen mit s, p und d Quantenzahlen natürliche Zahlen sind. Im Festkörper ist das nicht der Fall, und so hängt die Anzahl der d-Elektronen von der Hybridisierung mit den sp-Elektronen ab. Durch die Hybridisierung der d-Elektronen mit den sp-Elektronen werden d-Zustände unterhalb der Fermienergie in unbesetzte Zustände, also Zustände überhalb der Fermienergie, hybridisiert, die die Anzahl der d-Elektronen im Vergleich zum Atom reduzieren. An der Oberfläche wird die sp-d Hybridisierung verringert und damit die Anzahl der d-Elektronen wieder erhöht. Im Falle von Ni erhöht dies den Magnetismus.

iii) Ladungsneutralität

Die Ladungsneutralität muß wegen den sonst auftretenden starken Coulombkräften stets erfüllt werden. Sie führt in Kombination mit i) dazu, daß das abgesenkte d-Niveau wieder an die Fermienergie geschoben wird, bis Ladungsneutralität herrscht. Dabei wird das sp-Niveau rigide mitgeschoben, was die Anzahl der sp-Elektronen verringert. Außerdem wird wegen ii) die Anzahl der Majoritätselektronen $N_d^\downarrow$ erhöht, jedoch um die Ladungsneutralität zu gewährleisten wird die Anzahl der Minoritätselektronen verringert und somit wird das magnetische Moment an der Oberfläche erhöht.

Zusammen mit der d-Bandverengung und der Aufhebung der Symmetrieentartung sind die drei Effekte in komplizierter Weise miteinander verwoben und können nur beschränkt mittels Modellrechnungen behandelt werden. Die in den letzten Jahren durchgeführten Rechnungen auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie (siehe Vortrag von Herrn Zeller) berücksichtigen alle diese Teilaspekte. In einer Art Computerexperiment haben wir das magnetische Moment für Ni(100) als Funktion der Koordinationszahl

Tabelle 2: Berechnete magnetische Momente [in μ_B] von Ni(100) als isolierte Monolage (Koordinationszahl $N_{nn} = 4$) als Funktion verschiedener Gitterkonstanten mit $a_{Ag} = 7.79a_B$, $a_{Pd} = 7.42a_B$, $a_{Cu} = 6.76a_B$ und $a_{Ni} = 6.55a_B$. $N_{nn} = 8$ indiziert das Moment der Ni(100) Oberfläche und $N_{nn} = 12$ den Volumenwert.

N_{nn}	Gitterkonstanten			
	Ag	Pd	Cu	Ni
4	1.02	0.96	0.87	0.85
8	–	–	–	0.72
12	–	–	–	0.59

und für verschiedene Gitterabstände studiert (Tab. 2). Man sieht, daß mit abnehmender Koordinationszahl und zunehmender Gitterkonstante das magnetische Moment steigt, wobei das Majoritätsband stets gefüllt ist. In Übereinstimmung mit neueren Experimenten [3] haben die Rechnungen gezeigt, daß der Magnetismus an Oberflächen recht *lebendig* ist. Im Falle von Ni ergibt sich eine Erhöhung des magnetischen Momentes (siehe Tab. 3). Ergebnisse solcher Rechnungen zum Magnetismus von Oberflächen und ultradünnen Filmen werden in den nächsten zwei Kapitel vorgestellt.

1.4 Magnetismus von Oberflächen

Die lokalen magnetischen Spinmomente der (100) und einiger (110)–Oberflächen von Cr, Fe, Co und Ni sind gemeinsam mit deren Volumenwerten in Tab. 3 zusammengefaßt. Man sieht, daß für alle Systeme die Oberflächenmomente größer sind als deren Volumenmomente; für Cr und Fe(100) sogar um einen Faktor 4.25 bzw. 1.35. Die Erhöhung im Falle von Co und Ni ist verhältnismäßig klein. Für eine große Erhöhung ist zwar eine starke Elektron–Elektron Wechselwirkung im Verhältnis zur Bandbreite notwendig, aber ohne das Vorhandensein von unbesetzten d–Löchern kann das magnetische Moment nur geringfügig zunehmen. Dies ist der Fall von Ni und Co. Deren Majoritätsband ist besetzt und beide sind starke Ferromagnete (magnetische Momente sind nur schwer zu ändern). Alle verfügbaren Löcher sind im Minoritätsband. Diese können nur durch die Änderung der Anzahl der sp–Elektronen bzw. der Anzahl der Minoritätselektronen

geändert werden. Bulk Fe, Cr sind schwache Magnete (magnetische Momente sind leicht zu ändern) und haben dagegen ein bzw. vier unmagnetisierte d-Löcher, die an der Oberfläche mit dem günstigeren Verhältnis von Elektron–Elektron Wechselwirkung zur Bandbreite noch zusätzlich zur Magnetisierung beitragen können.

Tabelle 3: Lokale magnetische Spinnmomente $M_S^{(100)}$ und $M_S^{(110)}$ für die (100)– und (110)–Oberflächen im Vergleich zu den magnetischen Momenten M_B im Volumen für die Systeme Cr, Fe, fcc–Co und Ni. Diese Ergebnisse sind berechnet in der lokalen Spindichtenäherung. Orbitalbeiträge wurden vernachlässigt. † Ergebnis nach [4].

		Cr	Fe	Co	Ni
$M_S^{(100)}$	$[\mu_B/\text{Atom}]$	2.55	2.88	1.85	0.68†
$M_S^{(110)}$	$[\mu_B/\text{Atom}]$	–	2.43	–	0.74
M_B	$[\mu_B/\text{Atom}]$	$\sim \pm 0.60$	2.13	1.62	0.61

Das magnetische Oberflächenmoment eines Oberflächenatoms der Ni(110)–Oberfläche ist höher als für ein Atom der Ni(100)–Oberfläche. Für Fe ist es gerade umgekehrt. Diese Ergebnisse bestätigen den vermuteten Trend, daß im Falle von fcc–Ni die (110)–Oberfläche die offenere Oberfläche ist und daher die magnetischen Momente stärker ansteigen. Für bcc–Fe ist es gerade umgekehrt, die (110)–Oberfläche ist die geschlosseneren Oberfläche und die magnetischen Momente sind kleiner als für die (100)–Oberfläche.

Abbildung 2: Entwicklung der lokalen magnetischen Momente von der Oberfläche zum Volumen als Funktion des Lagenabstandes für Fe(100) und Fe(110) nach [5].

Im allgemeinen ist die Abschirmung der Oberfläche durch die d-Elektronen sehr effizient. Die durch Oberflächen induzierte Störung der magnetischen Momente[†] dringt nicht weit in das Volumen ein. Co z. B. [6] erreicht praktisch schon nach der ersten Oberflächenlage seinen Volumenwert. In bcc-(100)-Oberflächen, wie z. B. für Fe oder Cr dringt die magnetische Störung sehr tief ins Volumen ein. Dies erklärt sich dadurch, daß für bcc-Metalle mit halber d-Bandfüllung das bcc-Pseudogap in der Zustandsdichte für eine schlechte Abschirmung der Oberflächenstörung sorgt und Oberflächenzustände tief eindringen können. Ein Vergleich der lagenabhängigen magnetischen Momente für Fe(100) und Fe(110) ist in Abb. 2 angegeben.

Abb. 3: Die lagenweise antiferromagnetische Struktur (LAF). Die Darstellung der Spins senkrecht zur Oberfläche hat ihre Ursache in der graphischen Übersichtlichkeit. Die $p(1 \times 1)$ Oberflächeneinheit zelle ist als gestrichelte Linie eingezeichnet. Die Pfeile der Oberflächenmomente sind dicker als die der Volumenmomente um deren größeren Betrag darzustellen.

Wir wissen schon aus dem Vortrag von Herrn Zeller, daß Cr ein Antiferromagnet entlang der [100]-Richtung ist. Für den Magnetismus der (100)-Oberfläche von Cr bedeutet das, daß in der Oberfläche und in jeder (100)-Ebene parallel zur Oberfläche alle magnetischen Momente parallel sind, aber je zwei aufeinanderfolgende Ebenen antiparallel sind. Eine solche Struktur bezeichnet man auch als lagenweise antiferromagnetische Struktur (siehe Abb. 3). Die magnetischen Momente der Oberflächenlage sind stark erhöht und dringen alternierend und abklingend in das Volumen ein.

Die experimentelle Untersuchung einer lagenweise antiferromagnetischen Struktur gestaltet sich besonders schwierig. Jede realistische Oberfläche besteht aus Terrassen, getrennt durch Stufen. Der überwiegende Anteil der Stufen zwischen den Terrassen hat

[†]Wir betrachten hier nur die durch die d-Elektronen verursachten magnetischen Momente. Die magnetische Störung dringt über die sp-Elektronen tiefer in das Volumen ein. Dies ist auf der hier diskutierten Skala der magnetischen Momente vernachlässigbar.

eine einatomare Stufenhöhe. Daraus resultiert für die realistische Cr(100) Oberfläche das Modell des *topologischen Antiferromagnetismus* [7] (Abb. 4). In jeder Terrasse sind die Spins parallel, aber von Terrasse zu Terrasse sind die Spins antiparallel. Die typische Größenordnung einer Terrasse beträgt etwa 1000 rA. In üblichen spektroskopischen Untersuchungen wird wegen der Größe des Lichtflecks über viele Terrassen und damit über die magnetische Information gemittelt. Jüngste Ergebnisse mittels spinpolarisiertem STM [8] scheinen das Modell des topologischen Antiferromagnetismus zu bestätigen.

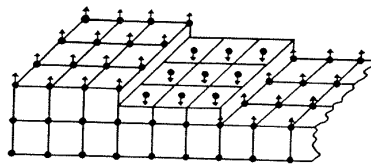


Abbildung 4: Topologischer Antiferromagnetismus einer Cr(001) Oberfläche mit Terrassen, getrennt durch einatomare Stufen. Unterschiedliche Terrassen sind in entgegengesetzte Richtungen magnetisiert. Nur Oberflächenspins sind dargestellt.

Wir haben auch die V(100) Oberfläche untersucht. Im Volumen ist V unmagnetisch. An der Oberfläche könnte V allerdings wegen der auftretenden Bandverengung magnetisch werden. Unsere Rechnungen bestätigen diese Vermutung nicht. Suszeptibilitätsrechnungen zeigen, daß die wahrscheinlichste magnetische Lösung ebenfalls die lagenweise antiferromagnetische Struktur wäre, mit dem topologischen Antiferromagnetismus als globale Struktur. Die Stufenatome haben allerdings eine geringere Koordinationszahl als die Terrassenatome. Daher ist an der Stufenkante die Bandverengung viel größer als an einer Terrasse und die treibende Kraft zum Magnetismus größer. Ob V an Stufenkanten magnetisch ist, ist bisher noch eine offene Frage.

Ein weiterer vielversprechender Kandidat für Oberflächenmagnetismus ist Pd, obwohl auch Pd im Volumen unmagnetisch ist. Pd zeigt als Volumeneigenschaft eine sehr große, austauschverstärkte Suszeptibilität. Man ist geneigt zu vermuten, daß bereits eine geringe Bandverengung an der Oberfläche ausreicht, um den Übergang zum Ferromagnetismus zu erreichen. Unsere Ergebnisse bestätigen auch diese Vermutung nicht. Die hohe Zustandsdichte von Bulk Pd ist die Folge eines sehr flachen d-Bandes mit t_{2g} Charakter. Die Symmetrierniedrigung und Potentialveränderung an der Oberfläche führt zu den in Kapitel 1.2 diskutierten Splitt-off Zuständen des d-Bandes, die die Zu-

standsdichte an der Fermienergie etwas verbreitert, was durch die Bandverengung nicht mehr kompensiert werden kann. Somit bleibt Pd an der Oberfläche unmagnetisch.

1.5 Magnetismus Monoatomarer Überlagen

Die Vielfalt der magnetischen Möglichkeiten an Oberflächen ist im wesentlichen proportional zur Anzahl der verschiedenen magnetischen Metalle Z ; für Überlagensysteme ist es jedoch proportional $Z(Z-1)$. Berücksichtigt man zusätzlich noch die möglichen Oberflächenorientierungen so eröffnet sich ein Raum der Möglichkeiten der im Rahmen dieser Vorlesung nicht umfassend diskutiert werden kann. Nicht berücksichtigt werden kann zum Beispiel der Einfluß der geordneten sp-Atomadsorbate auf magnetische Substrate (z. B. S-c(2×2)-Fe(100), O-c(2×2)-Co(100), S-c(2×2)-Ni(110)), magnetische Überlagen auf Halbleitersubstrate oder Ionenkristallen, sowie auf magnetische Oberflächenlegierungen. Wir beschränken uns hier auf monoatomare Metallfilme (Monolagen) adsorbiert auf Metallsubstrate und einschränkend nur auf nichtmagnetische (100)-orientierte Substrate, d. h. so interessante Systeme wie CrFe, FeCr oder PdFe müssen aus Zeitgründen entfallen. Für die Überlagenatome setzen wir eine Struktur pseudomorph[†] zur Substratstruktur voraus.

Um die Bandbreite des d-Bandes in der Monolage abzuschätzen benutzen wir Gl. (6). Übersetzen wir diese auf den hier vorliegenden Fall der Überlagensysteme, so müssen wir zum einen die Koordinationszahl $N_{\parallel}$ und das Hüpfmatrixelement $h_{d\parallel}$ für die Hybridisierung der d-Elektronen in der Monolagenebene berücksichtigen, zum anderen $N_{\perp}$ bzw. $h_{d\perp}$ für die d-d Hybridisierung zwischen Monolage und Substrat. Ist $h_{d\parallel} \gg h_{d\perp}$ so kann man näherungsweise von einer zweidimensionalen Monolage sprechen. Ohne Substrat ist $N_{\perp} = h_{d\perp} = 0$ und wir sind im Limes der isolierten Monolage für die wir schon in (8) maximale Bandverengung abgeschätzt haben. Falls die Atomsorte von Substrat und Monolage gleich sind ($N_{\perp} = N_{\parallel}$ und $h_{d\perp} = h_{d\parallel}$) liegt gerade der Fall der Oberfläche vor. Damit ist klar, daß durch geschickte Wahl des Substrats die Bandbreite der Monolage und damit der Magnetismus der Monolage erheblich beeinflußt werden kann. Für die folgende Diskussion greifen wir die Substrate Ag(100) und

[†]pseudomorph bedeutet: Die Netzebene der Monolagenatome hat die gleiche Gitterkonstante und die gleiche Symmetrie wie die Netzebene der ideal terminierten Oberfläche. Siehe Abb. 5.

Pd(100) heraus. Das d-Band von Ag liegt etwa 3eV unterhalb der Fermienergie und die d-d Hybridisierung zwischen Monolage und Substrat ($h_{d\perp}$) ist klein. Die Monolagensysteme sollten sich näherungsweise wie ideale zweidimensionale Systeme verhalten. Wegen der großen Bandverengung sollten wir eine große Klasse neuer magnetischer Materialien erhalten. Im Falle von Pd kreuzt das d-Band die Fermienergie und die Monlagen-Substrat-Hybridisierung ist substantiell. Eine Liste weiterer berechneter Monlagensysteme findet man in [9], Zitate zu experimentellen Ergebnissen in [10].

1.5.1 $p(1 \times 1)$ Ferromagnetische Monolagen

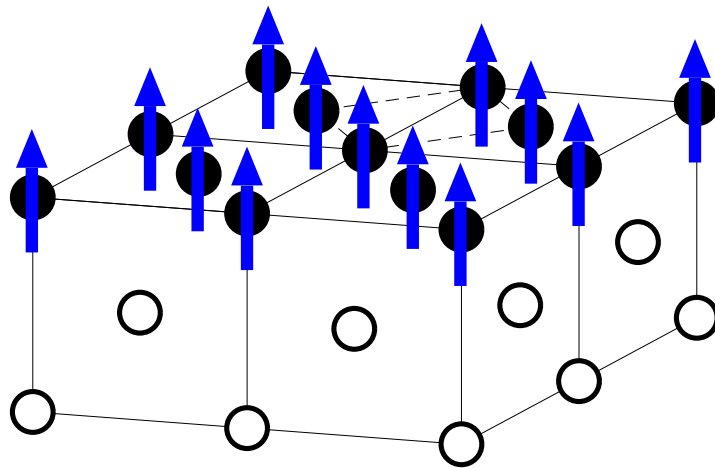


Abb. 5: $p(1 \times 1)$ ferromagnetische Monolage (voller Kreis) auf fcc (100) Substrat (offener Kreis).

Unsere Ergebnisse Abb. 6a [10] zeigen, daß die lokalen magnetischen Momente für die Überlagelatome auf Ag(100) als auch auf Pd(100) sehr groß sind, und zwar größer als die korrespondierenden Momente der Oberflächenatome. Zusätzlich sind V und im Falle von Ag ebenso Ti, beide unmagnetisch als Bulkmaterial, magnetisch. Damit führt die reduzierte Koordinationszahl der Monolagen zu neuen magnetischen Materialien. Die Rechnungen zeigen einen sehr systematischen Trend. In der Reihe von Ni bis Mn steigen die Momente von etwa $1\mu_B$ für Ni über ca. $2\mu_B$ für Co und $3\mu_B$ für Fe auf $4\mu_B$ für Mn an. Der Grund für dieses einfache Verhalten ist, daß in all diesen Fällen das lokale Majoritätsband (siehe Abb. 7) voll ist, so daß die richtige Elektronenzahl nur durch entsprechende Verringerung der Besetzung des lokalen Minoritätsbandes möglich ist, was zu dem beobachteten Anstieg der magnetischen Momente führt. Für Cr, V und Ti nehmen die magnetischen Momente wieder ab. Im Falle von V und Ti ergeben sich große Unterschiede in den magnetischen Momenten für die zwei gewählten Substrate. Hier macht sich die unterschiedliche Stärke der Hybridisierung zum Substrat bemerkbar. Maximales Moment für Mn – kleine Momente am Anfang und Ende der 3d-Reihe,

diese Abhängigkeit der magnetischen Momente als Funktion der chemischen Elemente erinnert an die erste Hund'sche Regel für freie Atome. Nach Gl. (30) aus dem Vortrag Bandmagnetismus I läßt sich die Zustandsdichte $n^o(\epsilon_F)$ aufspalten in:

$$n^o(\epsilon_F) = \chi_o(\mathbf{q} = \mathbf{0}) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \int^{\epsilon_F} G_{00}^o(\epsilon) G_{00}^o(\epsilon) d\epsilon + \frac{1}{\pi} \text{Im} \int^{\epsilon_F} \sum_{\alpha>0} G_{0\alpha}^o(\epsilon) G_{\alpha 0}^o(\epsilon) d\epsilon \quad (9)$$

i) den intraatomaren, lokalen Anteil der Suszeptibilität (erster Summand der rechten Gleichheitsseite (9)); ii) die interatomaren, nichtlokalen Beiträge zur Suszeptibilität (zweiter Summand in (9)), die das Hüpfen der d-Elektronen auf dem (100) Quadratgitter beschreiben und damit alle Bandstruktureffekte beinhalten. Offensichtlich überwiegt für die 3d-Monolagensysteme der intraatomare Anteil.

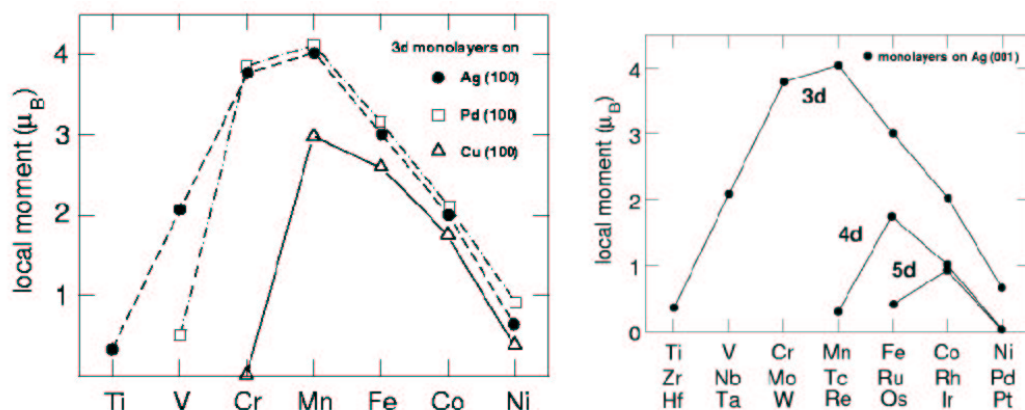


Abbildung 6: Lokale magnetische Momente berechnet für a) 3d (Ti ... Ni) Übergangsmetallmonolagen auf Ag(100) (●, gestrichelte Linie), Pd(100) (□, gestrichelte Linie) und Cu(100) (△, durchgezogene Linie) [10] und b) 3d, 4d (Zr ... Pd) und 5d (Hf ... Pt) Übergangsmetallmonolagen auf Ag(001) [11].

Nach der enormen Verstärkung des Magnetismus von 3d Metallen als Monolagen auf Ag(100) oder Pd(100) sind wir der Frage nachgegangen, ob die Bandverengung den Magnetismus von 4d oder gar 5d Metallmonolagen bewirkt. Die Ergebnisse sind in Abb. 6b zusammengefaßt. Wir finden tatsächlich, daß 4d-Metallmonolagen (Tc, Ru, Rh) und 5d-Metallmonolagen (Os, Ir) magnetisch sind.

Zusammen mit den 3d-Metallmonolagen ergibt sich ein bemerkenswerter Trend: Das Element mit dem größten magnetischen Element innerhalb der 3d-Reihe ist Mn, innerhalb der 4d-Reihe Ru, isoelektronisch zu Fe, und in der 5d-Reihe ist es Ir, isoelektronisch zu Co. Offensichtlich geht für die 4d und 5d Metallatome jeder direkte Zusammenhang mit der ersten Hund'schen Regel freier Atome verloren. Dies bedeutet,

daß aufgrund der verstärkten d–d Hybridisierung zwischen den 4d bzw. 5d–Metallen innerhalb der Monolage, der nichtlokale Anteil der Suszeptibilität in Gl. (9) ganz wichtig wird. Deshalb nennen wir diesen Magnetismus auch zweidimensionalen Bandstrukturmagnetismus. Diese Ergebnisse bestätigen sich auch für Au(100) als Substrat. Auf Pd(100) sind alle 4d und 5d–Metalle unmagnetisch [12]. Grund hierfür ist die große d–d Hybridisierung mit dem Substrat.

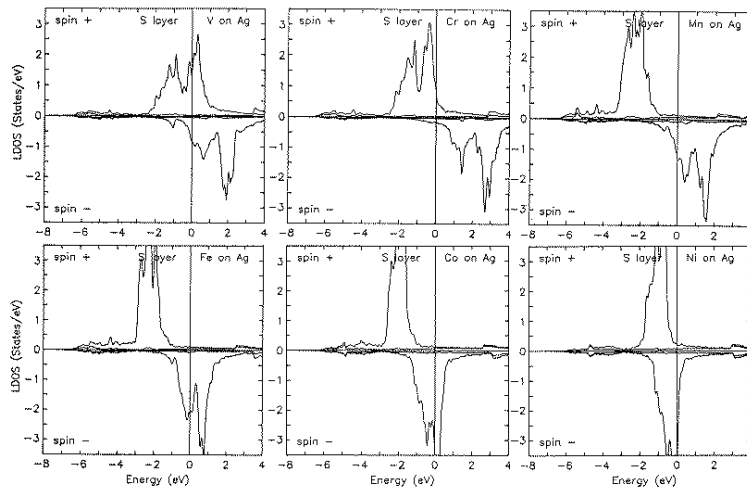


Abbildung 7: Zustandsdichte der ferromagnetischen 3d Monolagen auf Ag(100). $+$ ($-$) indiziert Majoritäts(Minoritäts)–Elektronen. Die Fermienergie liegt bei 0 eV.

Offensichtlich gilt für die 4d und 5d Metalle auf Ag und Au $h_{d\parallel} > h_{d\perp}$, aber auf Pd $h_{d\parallel} \approx h_{d\perp}$. Da die letzteren unmagnetische Systeme sind, sind sie in diesem Zusammenhang nicht so interessant. Es gibt aber eine ganze Menge interessanter magnetischer Systeme die dem Kriterium $h_{d\parallel} \approx h_{d\perp}$ genügen. Zu nennen sind die nichtmagnetischen Übergangsmetallmonolagen auf magnetischen Substraten wie z.B. Pd/Fe. Hier wird durch die Hybridisierung mit dem magnetischen Substrat Magnetismus in die Überlage induziert. Andere Beispiele sind magnetische Überlagen auf magnetischen Substraten wie z.B. Fe/Cr wo die Austauschkopplung an der Grenzfläche im Vordergrund des Interesses steht. Gemein ist dieser Klasse von Systemen, daß die Grenzschicht bestehend aus der Monolage und den angrenzenden Substratlagen selbst als neue Einheit begriffen werden kann, deren Eigenschaften weder aus den Volumeneigenschaften des Monolagenmaterials noch aus denen des Substratmaterials erklärt werden können [13].

Die experimentell häufig untersuchten Systeme Pd/Ag und Pd/Au verdienen eine zusätzliche Bemerkung. Wie schon im Kapitel über magnetische Oberflächen beschrieben hat Bulk Pd eine hohe Suszeptibilität aufzuweisen und ist deshalb fast magnetisch. Theoretische Untersuchungen zeigen, daß bei einer Aufweitung des fcc-Gitters um 5% (h_d bzw. Bandbreite wird kleiner) Ferromagnetismus von Pd zu erwarten ist. Berücksichtigt man a) daß die Gitterkonstante von Ag und Au um etwa 5% größer als die von Pd ist und b) daß das Pd Monolagen d Band aufgrund der reduzierten Hybridisierung mit Ag sehr eng ist, so sind diese Systeme sehr vielversprechende Kandidaten für neue magnetische Materialien. Dies ist aber ein Trugschluß. Erstens ist die hohe Zustandsdichte eine Folge der für den fcc-Kristall spezifischen t_{2g} Zustände und zweitens führt die Hybridisierung der Pd d-Löcher mit den sp-Elektronen von Ag oder Au zu einer Lorentzverbreiterten Zustandsdichte der Pd Monolage. Die Fermienergie liegt im Schwanz der Lorentzkurve und Pd bleibt unmagnetisch. Auch eine laterale Expansion der Oberflächeneinheit zelle ändert dieses Resultat nicht, vielmehr wird Pd bei fortlaufender Expansion in die unmagnetische, atomare d^{10} Konfiguration übergehen. Ferromagnetismus einer Pd Monolage auf Ag oder Au hat nur eine Chance auf Magnetismus bei Verringerung der Hybridisierung zwischen Monolage und Substrat, z. B. durch eine Vergrößerung des Interlagenabstandes zwischen Monolage-Substrat (dies ist allerdings sehr hypothetisch).

1.5.2 $c(2 \times 2)$ Antiferromagnetische Monolagen

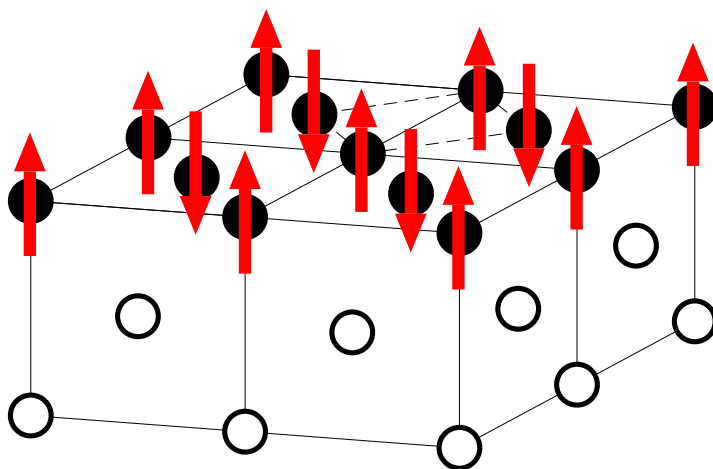


Abb. 8: $c(2 \times 2)$ antiferromagnetische Monolage (voller Kreis) auf fcc (100) Substrat (offener Kreis).

A priori ist es keineswegs klar, ob der ferromagnetische Zustand diskutiert, in Kapitel 1.5.1, wirklich der magnetische Grundzustand ist. In Wirklichkeit könnten verschiedene antiferromagnetische Zustände oder gar nicht-kollineare Spinkonfigurationen von

Bedeutung sein. Man kann alle bis auf die in Abb. 8 illustrierte $c(2 \times 2)$ antiferromagnetische Struktur mit folgendem Argument ausschließen: Betrachtet man z. B. die Zustandsdichte von V in Abb. 7 so finden wir für die Majoritäts- sowie Minoritätselektronen eine bimodale Zustandsdichte, d. h. bindende und antibindende Zustände sind durch eine “Pseudolücke” (Mulde etwa in der Bandmitte der Zustandsdichte) voneinander getrennt. Diese entwickelt sich aber gerade für zweidimensionale (100)-Systeme mit dominierender Nächste-Nachbar d-d Hybridisierung. In einem zweidimensionalen Nächste-Nachbarmodell gibt es aber gerade nur eine antiferromagnetische Struktur und zwar die in Abb. 8.

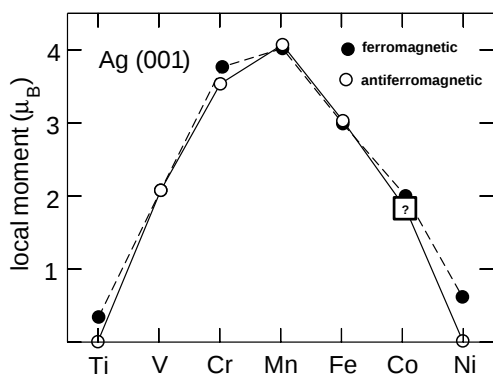


Abb. 9: Lokale magnetische Momente für 3d Übergangsmetallmonolagen auf Ag(001) berechnet in der $c(2 \times 2)$ antiferromagnetischen Struktur (○, durchgezogene Linie) und in der $p(1 \times 1)$ ferromagnetischen Struktur (●, gestrichelte Linie) [10]. “?” wurde nur näherungsweise berechnet.

Die lokalen magnetischen Momente der $c(2 \times 2)$ Phase der 3d Metallmonolagen auf Ag(001) sind zusammen mit den ferromagnetischen Momenten in Abb. 9 angegeben. Wir finden antiferromagnetische Lösungen für V, ..., Co. Für Ti und Ni sind die antiferromagnetische und die paramagnetische Lösung entartet. 3d-Monolagen auf Pd(100) zeigen das gleiche Bild. Antiferromagnetische Lösungen für die ferromagnetischen 4d und 5d Metallmonolagen konnte ich nicht finden. Die magnetischen Momente der ferromagnetischen und antiferromagnetischen Phase sind etwa gleich groß. Damit ist die Austauschenergie vergleichbar und die beiden Phasen sind mehr oder weniger gleich stabil. Der Vergleich der Gesamtenergie zwischen der ferromagnetischen und antiferromagnetischen Lösung Abb. 10 gibt Auskunft über den magnetischen Grundzustand. Aus Abb. 10 entnehmen wir, daß für V, Cr und Mn auf beiden Substraten die antiferromagnetische Lösung die stabilere ist. Wir vermuten, daß dies ein ganz universeller Trend für 3d-Monolagen ist, unabhängig vom speziellen Substrat.

Zum Verständnis des hier vorliegenden Trends werfen wir nochmals einen Blick auf die Zustandsdichte Abb. 7, vorzugsweise auf das V Majoritätsband. Wir sagten schon, daß die bimodale Zustandsdichte im Nächste-Nachbar Modell des (100) Quadratgitters

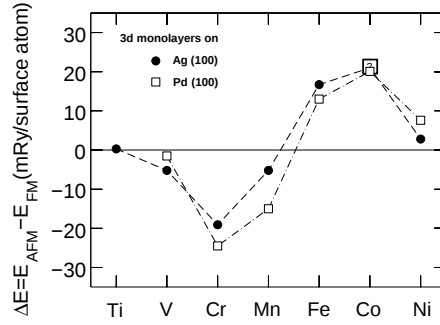


Abbildung 10: Differenz der Gesamtenergie $\Delta E = E_{AF} - E_F$ zwischen der antiferromagnetischen E_{AF} und der ferromagnetischen Konfiguration E_F für 3d Übergangsmetallmonolagen auf Ag (•, durchgezogene Linie) und Pd (◻, Kettenlinie). Für $\Delta E > 0$ ($\Delta E < 0$) ist die ferromagnetische (antiferromagnetische) Lösung stabiler. Für Ti und Ni auf Ag(001) wurden keine antiferromagnetische Lösung gefunden, bzw. Antiferromagnetismus und Paramagnetismus sind entartet ($E_{AF} = E_P$). Für Co auf Ag “?” wurde die antiferromagnetische Lösung nicht berechnet sondern nur abgeschätzt [10].

erklärt werden kann. Im Nächste-Nachbar Modell schreibt sich die paramagnetische Zustandsdichte nach Gl. 30 des Vortrages Bandmagnetismus I zu:

$$n^o(\epsilon_F) = \chi_o(\mathbf{q} = \mathbf{0}) \cong \frac{1}{\pi} \text{Im} \int^{\epsilon_F} G_{00}^o(\epsilon) G_{00}^o(\epsilon) d\epsilon + \frac{1}{\pi} \text{Im} \int^{\epsilon_F} G_{01}^o(\epsilon) G_{10}^o(\epsilon) d\epsilon \quad (10)$$

Wenn der antiferromagnetische Zustand stabiler ist als der ferromagnetische, dann sollte für die $c(2 \times 2)$ antiferromagnetische Suszeptibilität

$$\chi_o(\mathbf{q}_A) \cong \frac{1}{\pi} \text{Im} \int^{\epsilon_F} G_{00}^o(\epsilon) \cos(\mathbf{q}_A \mathbf{R}_0) G_{00}^o(\epsilon) d\epsilon + \frac{1}{\pi} \text{Im} \int^{\epsilon_F} G_{01}^o(\epsilon) \cos(\mathbf{q}_A \mathbf{R}_1) G_{10}^o(\epsilon) d\epsilon \quad (11)$$

mit dem Wellenvektor $\mathbf{q}_A = \frac{\pi}{a}[110]$ gelten, daß $\chi_o(\mathbf{q}_A) > \chi_o(\mathbf{0})$ ist. In der $c(2 \times 2)$ Einheitszelle gibt es zwei Nächste-Nachbaratome. Sie nehmen die Positionen $\mathbf{R}_0 = \mathbf{0}$ und $\mathbf{R}_1 = \frac{a}{2}[110]$ ein. So erhält man für die $c(2 \times 2)$ antiferromagnetische Suszeptibilität im Nächste-Nachbar Modell:

$$\chi_o(\mathbf{q}_A) \cong \frac{1}{\pi} \text{Im} \int^{\epsilon_F} G_{00}^o(\epsilon) G_{00}^o(\epsilon) d\epsilon - \frac{1}{\pi} \text{Im} \int^{\epsilon_F} G_{01}^o(\epsilon) G_{10}^o(\epsilon) d\epsilon \quad (12)$$

Der erste Summand der Gln. (10–12) ist der intraatomare Anteil der Zustandsdichte. Er ist strukturlos, hat ein parabelförmiges Verhalten mit dem Maximum der Zustandsdichte in der Mitte des Bandes, also gerade da wo die Zustandsdichte von V eine “Pseudolücke” aufweist. Die Lücke trennt bindende von antibindenden Zuständen,

ist somit eine Folge der d–d Hybridisierung des Atoms auf dem Platz $\mathbf{R}_0$ mit den Nächste–Nachbaratomen auf dem Platz $\mathbf{R}_1$, (und allen symmetrieäquivalenten Nächste–Nachbarplätzen) und wird durch den zweiten Summanden der Gln. (10–12) beschrieben. Offensichtlich bedeutet die Existenz einer Mulde in der Zustandsdichte, daß der zweite Summand in diesem Energiebereich negativ ist. Im Falle der antiferromagnetischen Suszeptibilität (12) dreht sich das Vorzeichen des zweiten Summanden um, addiert sich zum ersten und die antiferromagnetische Suszeptibilität wird größer als die ferromagnetische. Also ein Pseudogap in der Zustandsdichte bedeutet, daß Antiferromagnetismus wahrscheinlicher wird als der Ferromagnetismus. Werfen wir nochmals einen Blick auf die Majoritätszustandsdichte von V in Abb. 7 (die paramagnetische Zustandsdichte von V und aller anderen 3d–Metalle sehen topologisch gleich aus, wenn auch die Bandbreite von V nach Ni abnimmt und Majoritäts– und Minoritätszustände entartet sind), und füllen das d–Band mit d–Elektronen auf d.h. die Fermienergie wandert sukzessive vom Boden des d–Bandes bis zur maximalen Füllung, so erreichen wir für Ti das erste Maximum der Zustandsdichte, und Ti ist ein $p(1 \times 1)$ Ferromagnet. Bei weiterer d–Bandauffüllung erreicht die Fermienergie das Pseudogap und V, Cr und Mn sind im Grundzustand $c(2 \times 2)$ Antiferromagnete. Bei Cr liegt die Fermienergie in der Mitte der Mulde und der Energiegewinn $\Delta E = E_{AF} - E_F$ ist nach Abb. 10 maximal. Durch weitere Auffüllung erreichen wir das zweite Maximum und Fe, Co und Ni sind im Grundzustand wieder Ferromagnete. Diese Beschreibung stellt einen schönen Zusammenhang zwischen der Form der Zustandsdichte und den Trends der Gesamtenergie in Abb. 10 her.

2 Magnetische Hyperfeinwechselwirkung

Die Hyperfeinwechselwirkung stellt ein wichtiges Bindeglied zwischen der Kernphysik und der Festkörperphysik dar (einen Überblick erhält man in [14]). Typisch ist, daß die meßbaren Größen stets Produkte aus Kerneigenschaften und elektronischen Eigenschaften sind. Im Zusammenhang mit Magnetismus ist der wichtigste Beitrag zur Hyperfeinwechselwirkung die magnetische Hyperfeinaufspaltung. Sie tritt auf, wenn der Kern ein magnetisches Dipolmoment[§] besitzt und am Kernort ein magnetisches Feld vorhanden ist. Dieses Magnetfeld kann von der magnetischen Polarisation der Leitungselektronen

[§]Magnetische Oktupoleffekte sind bereits $\approx 10^{-5}$ kleiner als die Dipolbeiträge. Diese und alle höheren Ordnungen werden hier vernachlässigt.

oder den magnetischen Momenten der Nachbaratome ausgehen, es kann aber auch wie im Falle des Knightshiftes, durch ein äußeres Feld hervorgerufen werden. Somit reagiert dieser kernphysikalische Effekt sehr sensibel auf Veränderungen der Ladungs- und Spindichte am Kernort, die das Ergebnis chemischer und physikalischer Veränderungen der Valenzeigenschaften sind. Die Atomkerne testen als besonders sensitive Sonden das lokale Verhalten der Elektronen und geben damit “indirekt” Auskunft über das *lokale* magnetische Verhalten der Probe. Die magnetische Hyperfeinwechselwirkung bietet somit eine der wenigen Möglichkeiten der lokalen Auflösung der Variation des magnetischen Moments ein und desselben chemischen Elements. Die Anwendung der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung hat sich auf vielen Gebieten als äußerst erfolgreich erwiesen, insbesondere beim Studium von verdünnten Legierungen und magnetischen Überlagen- und Schichtsystemen. Das Wort “indirekt” erlaubte ich mir deshalb zu benutzen, weil die Interpretation der experimentellen Ergebnisse dadurch erschwert wird, daß die kernphysikalischen Effekte auf einer ganz anderen räumlichen Skala ($\approx 10^{-4} a_B$) als die üblicherweise betrachteten Valenzeigenschaften ($\approx a_B$) zu finden sind. Die weitere Diskussion wird bis zum übernächsten Kapitel zurückgestellt.

2.1 Magnetisches Hyperfeinfeld

Die magnetische Hyperfeinaufspaltung beruht auf der Wechselwirkung des nuklearen magnetischen Dipolmomentes $\boldsymbol{\mu}_N$ mit dem magnetischen Feld $\mathbf{H}_{HF}$, genannt *Hyperfeinfeld*, hervorgerufen durch die Elektronen am Kernort. Das magnetische Dipolmoment produziert ein nukleares Vektorpotential $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\mu}_N \times \mathbf{r}/r^3 = \nabla \times (\boldsymbol{\mu}_N/r)$ und bei Anwendung der nichtrelativistischen Schrödingertheorie erhalten wir in erster Ordnung Störungstheorie für die Energieverschiebung ΔE_{HF}

$$\Delta E_{HF} = \langle \Psi | \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \frac{1}{2m} p^2 | \Psi \rangle = \frac{e}{2mc} \langle \Psi | \mathbf{p} \mathbf{A} + \mathbf{A} \mathbf{p} + \frac{e}{c} A^2 | \Psi \rangle, \quad (13)$$

wobei $|\Psi\rangle$ die ungestörte Schrödinger Wellenfunktion ist. Nach etwas Algebra kann man ΔE_{HF} in drei Ausdrücke $\Delta E_{HF} = \Delta E_{HF}^{(1)} + \Delta E_{HF}^{(2)} + \Delta E_{HF}^{(3)}$ zerlegen, wobei $\Delta E_{HF}^{(1)}$, $\Delta E_{HF}^{(2)}$ und $\Delta E_{HF}^{(3)}$ bekannt sind als Kontakt-, dipolare und orbitale Hyperfeinwechselwirkung. Im einzelnen erhält man:

$$\Delta E_{HF}^{(1)} = \boldsymbol{\mu}_N \frac{8\pi}{3} \mu_B \langle \Psi | \boldsymbol{\sigma}_N \delta(r) | \Psi \rangle,$$

$$\Delta E_{HF}^{(2)} = -\mu_B \langle \Psi | \frac{1}{r^3} [\boldsymbol{\sigma}_N \boldsymbol{\mu}_N - 3(\boldsymbol{\sigma}_N \hat{\mathbf{r}})(\boldsymbol{\mu}_N \hat{\mathbf{r}})] | \Psi \rangle, \quad \hat{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{r}}{r}, \quad (14)$$

$$\Delta E_{HF}^{(3)} = \boldsymbol{\mu}_N \frac{e}{m c} \langle \Psi | \frac{1}{r^3} \mathbf{L} | \Psi \rangle.$$

Vernachlässigen wir die Spin–Bahn Wechselwirkung und berücksichtigen daß $\Delta E_{HF}^{(2)}$ für Kristalle mit kubischer Symmetrie verschwindet und an Oberflächen und Grenzflächen klein sein sollte und wählen wir noch zusätzlich die z–Achse als die Richtung des Magnetfeldes so erhalten wir den Fermikontaktterm [15]

$$H_{HF;z}^{(1)} = -\frac{8\pi}{3} \mu_B m(r=0) \quad \text{mit} \quad m(r=0) = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} [n_{\uparrow}(\epsilon, r=0) - n_{\downarrow}(\epsilon, r=0)] d\epsilon \quad (15)$$

als den wichtigsten Beitrag zum Hyperfeinfeld. $m(0)$ ist die Spindichte am Kernort und $n_{\downarrow(\uparrow)}(\epsilon, 0) = \sum_{\nu} |\Psi_{\ell=0, \downarrow(\uparrow)}(\epsilon_{\nu}, 0)|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{\nu \downarrow(\uparrow)})$ ist die lokale Zustandsdichte der Majoritäts(Minoritäts)–Elektronen am Kernort. Nur s–Elektronen (Elektronen mit der Drehimpulsquantenzahl $\ell = 0$) liefern einen Beitrag zum Fermikontaktterm, denn nur sie haben eine von Null verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort.

2.2 Fallstudie: Fe(100) und Fe(110)

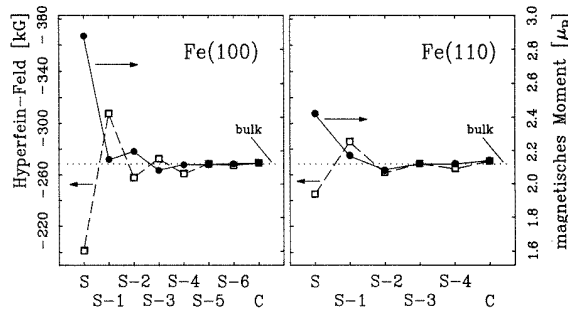


Abbildung 11: Entwicklung der lokalen magnetischen Momente und Hyperfeinfelder von der Oberfläche zum Volumen als Funktion des Lagenabstandes für Fe(100) und Fe(110) nach [5]. Der Fachkundige erkennt sofort, daß das berechnete Fe Bulkhyperfeinfeld von 270 kG erheblich vom experimentellen Wert, der mit 339 kG in der Literatur angegeben wird, abweicht. Jede bisherige korrekte Berechnung der Hyperfeinfelder im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie in der lokalen Dichtenäherung [16] wies diesen Fehler auf. Wir glauben, daß dieser Fehler auf eine Unterschätzung der Corepolarisation zurückzuführen ist, d.h. $|\alpha_c|$ ist zu klein. Damit ist der Fehler eine lokales Problem und die physikalischen Aussagen ändern sich nicht.

Am Beispiel der Fe(100) und Fe(110) Oberflächen wollen wir den Zusammenhang

zwischen dem magnetischen Hyperfeinfeld und dem lokalen magnetischen Moment diskutieren. Ein kurzer Blick auf Abb. 11, in der die berechneten, lokalen magnetischen Momente und Hyperfeinfelder der Fe(100) und Fe(110) Oberflächen lagenweise aufgetragen sind, zeigt, daß es keinen trivialen Zusammenhang zu geben scheint. An den beiden Oberflächen (S) sind die magnetischen Momente im Vergleich zu den Bulkwerten stark vergrößert, aber die Hyperfeinfelder betragsmäßig verringert. Für die Fe Atome (S-1) unterhalb der Oberflächenlage (S) erreicht das magnetische Moment fast den Volumenwert, aber das Hyperfeinfeld ist betragsmäßig stark erhöht. Ursache dieser Verwirrung ist, daß zwar im wesentlichen nur die d-Elektronen eine Austauschaufspaltung zeigen und damit verantwortlich sind für den Magnetismus in 3d-Metallen, aber durch die experimentelle Bestimmung des Hyperfeinfeldes werden nur über die s-Elektronen am Kernort Informationen gewonnen. Um das Hyperfeinfeld in Relation zum Magnetismus zu setzen ist es notwendig die Wechselwirkung zwischen den d-Elektronen und s-Elektronen zu diskutieren. Dabei gibt es konzeptionell zwei verschiedene Wechselwirkungskanäle:

i) Lokale Polarisierung

oder die intraatomare Polarisierung der s-Elektronen durch die Austauschwechselwirkung mit den d-Elektronen des gleichen Atoms. Sie liefert den Hauptbeitrag zum Hyperfeinfeld. Rechnungen zeigen, daß ihr Beitrag zum Hyperfeinfeld strikt proportional zum lokalen magnetischen Moment der d-Elektronen ist. Gemäß der Aufteilung der Elektronen in Rumpf (Core)- und Valenzelektronen kann man den lokalen Beitrag zum Hyperfeinfeld H_{loc} aufspalten in die Core- und Valenzbeiträge H_{core} und $H_{loc,val}$:

$$H_{loc} = H_{core} + H_{loc,val} = \alpha_c \cdot m_{loc} + \alpha_v \cdot m_{loc} \quad (16)$$

$\alpha_c = \sum_{n=1}^3 \alpha_c(n)$ ist die Proportionalitätskonstante für die 1s, 2s und 3s Coreelektronen von Fe, α_v ist die Konstante für die 4s Valenzelektronen. Im Vortrag Bandmagnetismus I haben wir gehört, daß das spinabhängige Austauschpotential $\Delta V_{XC}^{\downarrow(\uparrow)}(\mathbf{r}) \cong \sigma \cdot v_{XC}(n(\mathbf{r})) \cdot m(\mathbf{r})$ in guter Näherung proportional zur Magnetisierung ist. Relaxieren die s-Elektronen mit der Spinrichtung parallel zur Spinrichtung der Majoritäts d-Elektronen ihre Wellenfunktion räumlich in die Richtung der 3d-Elektronen dann wird ihre Energie erniedrigt, während die s-Funktionen mit antiparallem Spin von den 3d-Elektronen abgestoßen werden; d.h. $|\Psi_{n\downarrow}(r=0)|^2 \neq |\Psi_{n\uparrow}(r=0)|^2$. Für die 1s und 2s Zustände liegt der Schwerpunkt der s-Wellenfunktionen innerhalb der 3d-Schale

und deshalb relaxieren die Majoritäts s-Elektronen etwas nach außen. Das verringert deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort ($|\Psi_{n\downarrow}(r=0)|^2 < |\Psi_{n\uparrow}(r=0)|^2$) und deren Hyperfeinfeld ist dem Moment entgegengesetzt ($\alpha_c(1) < 0, \alpha_c(2) < 0$). Für die 3s und 4s Elektronen sind die Verhältnisse gerade entgegengesetzt, da deren Schwerpunkte außerhalb der 3d-Schale liegen. Der Beitrag des 2s Niveaus überwiegt alle anderen Beiträge, und deshalb ist der lokale Gesamtbeitrag zum Hyperfeinfeld dem Moment entgegengesetzt. In der Auftragung in Abb. 11 würde man für den Verlauf der Hyperfeinfelder eine strikte Kopie des Verlaufs der magnetischen Momente erwarten, z. B. mit einem betragsmäßig großen Hyperfeinfeld an der Oberfläche. Dem ist aber nicht so. Ursache sind die transferierten Hyperfeinfelder.

ii) Transferierte Polarisierung

oder die interatomare Polarisierung der s-Elektronen durch Hybridisierung mit den d-Elektronen aller Nachbaratome. Das bedeutet, daß die transferierten Hyperfeinfelder, und hier spielen nur die Valenzelektronen eine Rolle, vom Magnetismus der Umgebung, d.h. von der Art der Nachbaratome, von deren Magnetismus und deren räumlichen Gegebenheiten abhängen. Die transferierten Hyperfeinfelder verhindern die 1 : 1 Abbildung von Hyperfeinfeld und lokalem magnetischen Moment in magnetisch inhomogenen Festkörper. Im Falle von Fe ist das transferierte Hyperfeinfeld negativ [16]. Seine Stärke hängt ab von der Stärke der s-d Hybridisierung. Betrachten wir die Fe Oberfläche. Das magnetische Moment ist groß und das lokale Hyperfeinfeld ist betragsmäßig ebenfalls groß aber negativ. Ein Fe Atom vermißt vier Fe Nachbaratome an der Oberfläche. Dies reduziert die s-d Hybridisierung und damit auch den Betrag des transferierten Hyperfeinfeldes. Da das transferierte Feld dem magnetischen Moment entgegengesetzt ist kommt die Reduktion des transferierten Feldes einem effektivem positiven Feld gleich und das Gesamthyperfeinfeld wird betragsmäßig verringert. Betrachten wir jetzt das Fe Atom (S-1) unterhalb der Oberfläche. Sein magnetisches Moment entspricht praktisch dem Fe Bulkwert und damit entspricht das lokale Hyperfeinfeld ebenfalls dem Bulkwert. Das Nächste-Nachbar-Oberflächenatom hat jedoch ein hohes magnetisches Moment, das verstärkt die s-d Hybridisierung und damit den Betrag des transferierten Hyperfeinfeldes und vergrößert somit den Betrag des Gesamthyperfeinfeldes. Mit dem so gewonnenen Verständnis sind wir in der Lage das lokale Hyperfeinfeld mit dem lokalen magnetischen Moment und den Momenten der Umgebung zu verknüpfen.

Referenzen

- [1] J.F. Janak, Phys. Rev. **B16**, 255 (1977); O. Gunnarsson, J. Phys. F **6**, 587 (1976).
- [2] L.N. Liebermann, J. Clinton, P.M. Edwards, J. Mathon, Phys. Rev. Lett. **25**, 232 (1970).
- [3] E.W. Plummer and W. Eberhardt, Phys. Rev. **B20**, 1444 (1979).
- [4] E. Wimmer, A.J. Freeman, M. Weinert, Phys. Rev. **B 30**, 3113 (1984).
- [5] S. Handschuh und S. Blügel, wird veröffentlicht.
- [6] W. Clemens und S. Blügel, wird veröffentlicht.
- [7] S. Blügel, D. Pescia und P.H. Dederichs, Phys. Rev. **B39**, 1392 (1989).
- [8] R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt, G. Güntherodt, R.J. Gambino, R. Ruf, Phys. Rev. Lett. **65**, 247 (1990).
- [9] A.J. Freeman, R.-Q. Wu, J. Magn. Magn. Mater. **100**, 497 (1991).
- [10] S. Blügel, B. Drittler, R. Zeller and P.H. Dederichs, Appl. Phys. A **49**, 547 (1989).
- [11] S. Blügel, Phys. Rev. Lett. **68**, 851 (1992).
- [12] S. Blügel, Europhys. Lett. **18**, 257 (1992).
- [13] O. Rader, C. Carbone, W. Clemens, E. Vescovo, S. Blügel W. Eberhardt, und W. Gudat, Phys. Rev. **B45**, 13823 (1982).
- [14] G. Schatz, A. Weidinger, *Nukleare Festkörperphysik*, B. G. Teubner, Stuttgart (1992).
- [15] E. Fermi, Z. Phys. **60**, 320 (1930).
- [16] H. Akai, M. Akai, S. Blügel, B. Drittler, H. Ebert, K. Terakura, R. Zeller, P. H. Dederichs, Progress of Theoretical Physics Supplement No. 101 (1990).