Grundlagen des Magnetismus

WS 2015/16

Carolin Schmitz-Antoniak

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Themenübersicht **5**

1.1 Natürliche Magnetfelder 5

1.2 Geschichte des Magnetismus 7

1.3 Themenübersicht 13

1.4 Literaturempfehlungen 15

2 Grundlagen des Elektromagnetismus **17**

2.1 Definitionen und Einheiten 17

2.2 Erzeugung quasistatischer Magnetfelder 21

2.2.1 Maxwell-Gleichungen, Vektorpotential und Biot-Savart-Gesetz 22

2.2.2 Magnetische Flussdichte eines geraden Leiters 24

2.2.3 Magnetische Flussdichte einer Zylinderspule 25

2.2.4 Technische Realisierungen 28

2.3 Streufelder und Entmagnetisierungsfelder 33

2.4 Messung von Magnetfeldern 36

3 Atomarer Magnetismus **39**

3.1 Pauli-Prinzip und Hundsche Regeln 40

3.2 Magnetisches Spin- und Bahnmoment 43

3.2.1 Stern-Gerlach-Experiment 48

3.2.2 Mott-Detektor 52

3.2.3 Spin-Bahn-Wechselwirkung 55

3.3 Atome im homogenen Magnetfeld 57

3.3.1 Diamagnetismus 60

3.3.2 Paramagnetismus 61

4 Magnetismus delokalisierter Elektronen und Bandferromagnetismus 67
4.1 Modell des freien Elektronengases 67
4.2 Landau-Diamagnetismus 68
4.3 Paramagnetismus 75
4.4 Bandferromagnetismus und Stoner-Kriterium 78

5 Magnetische Ordnung im Festkörper 85
5.1 Austauschwechselwirkung 85
5.1.1 Heisenberg-Modell 87
5.1.2 Superaustausch 89
5.1.3 Doppelaustausch 92
5.1.4 Weitere indirekte Austauschwechselwirkungen 94
5.2 Magnetische Anisotropie 96
5.2.1 Magnetokristalline Anisotropie 97
5.2.2 Formanisotropie 100
5.2.3 Anisotroper Austausch 101
5.3 Ummagnetisierungsprozesse 101
5.3.1 Magnetische Domänen und Domänenwände 104
5.4 Einfluss endlicher Temperaturen 109
5.4.1 Curie-Temperatur in der Molekularfeld-Näherung . . 109
5.4.2 Magnonen 112

6 Nanomagnetismus 119
6.1 Ummagnetisierungsprozesse und Wechselwirkungen zwischen Nanopartikeln 120
6.1.1 Stoner-Wohlfarth-Modell 120
6.2 Superparamagnetismus und Relaxation 126
6.2.1 Brown-Relaxation in Ferrofluiden 129
6.3 Anwendungen 130
6.3.1 Datenspeicher 130
6.3.2 Hyperthermie 132

Literaturverzeichnis 134

1 Einleitung und Themenübersicht

1.1 Natürliche Magnetfelder

Eines der für uns besonders wichtigen Magnetfelder ist das Erdmagnetfeld, dessen Eigenschaften und Entstehung hier kurz beschrieben werden soll. Die magnetischen Pole des Erdmagnetfelds sind nicht ortsfest, sondern können einige km pro Tag wandern. Zur Zeit liegt der magnetische Nordpol des Erdmagnetfelds in der Nähe des geografischen Südpols und der magnetische Südpol in der Nähe des geografischen Nordpols. Das war jedoch nicht immer so: Es gibt Hinweise darauf, dass sich das Erdmagnetfeld im Mittel alle 250 000 Jahre umpolt. Wann dies das nächste Mal geschehen wird, ist noch umstritten. Da in den letzten Jahrhunderten die Stärke des Erdmagnetfelds deutlich abgenommen hat, könnte die Umpolung recht bald passieren (ungefähr im 4. Jahrtausend). In den Phasen des Umpolens ist das Magnetfeld schwach und fluktuiert. Dadurch dringen mehr hochenergetischen Teilchen des Sonnenwindes bis zur Erdoberfläche vor, können Mutationen in der DNA hervorrufen und damit die Evolution vorantreiben.
Das Erdmagnetfeld entspricht heute einer magnetischen Flussdichte von ca. 50 µT in Mitteleuropa und hat in unseren Breitengraden bereits eine größere vertikale als horizontale Komponente. Die Richtung des Magnetfelds kann

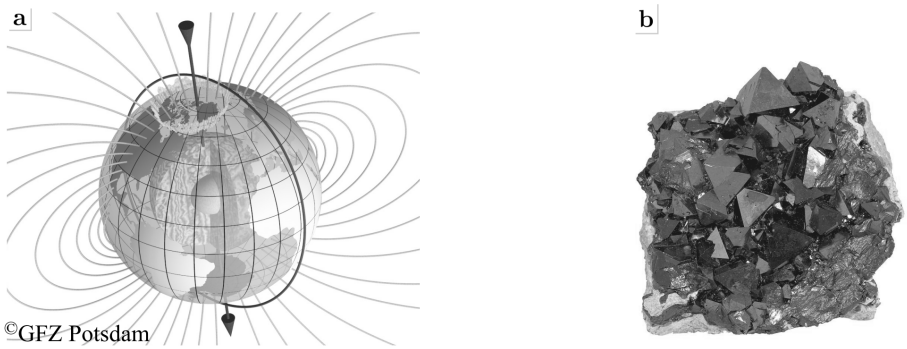


Abbildung **1.1**
a: Skizze des Erdmagnetfelds
b: Magnetit [1].

auf natürliche Weise in magnetischen Mineralien wie z.B. Magnetit konserviert werden. Magnetit ist ein Fe-Oxid mit der chemischen Formel Fe_3O_4, das in einem Magnetfeld eine magnetische Polarisation ausbildet. Geschieht die Kristallisation aus der Schmelze und Abkühlen auf Temperaturen unter 850 K im Erdmagnetfeld, so entspricht die magnetische Polarisation des Minerals einer magnetischen Flussdichte von bis zu 0.5 µT. Durch Untersuchungen an vulkanischem Basaltgestein, das ebenfalls Magnetit enthält, konnte so die Umpolung des Erdmagnetfelds in der Vergangenheit nachwiesen werden.

Das Erdmagnetfeld wird durch Konvektionsströme im äußeren flüssigen Erdkern verursacht. Es geht zumindest zu ca. 99% vom Erdkern aus, weitere Quellen sind z.B. Eisenerze in der Erdkruste, Gezeitenfelder durch die Ozeane als elektrisch leitendendes Medium oder das von den geladenen Partikeln des Sonnenwindes getragene Magnetfeld. Der durch den Erdkern erzeugte Anteil wird Hauptmagnetfeld genannt. Für seine Entstehung ist heute der Mechanismus des Geodynamos allgemein anerkannt, der im Folgenden kurz dargestellt werden soll. Es handelt sich dabei um ein bisher unvollständig formuliertes Problem aus der Magnetohydrodynamik. Für das Modell des Geodynamos geht man von einem Erdkern aus, der aus einem äußeren flüssigen Kern und einem inneren festen Kern besteht. Beide sind stark eisenhaltig, wobei die Temperaturen im Erdkern so hoch sind, daß das Eisen selbst keine magnetische Ordnung aufweist. Für die Entstehung des Erdmagnetfelds ist nur die Eigenschaft des Metalls als elektrischer Leiter wichtig.

Im flüssigen außeren Kern treten Konvektionsströme durch Temperaturunterschiede auf, d.h. die heiße Flüssigkeit steigt auf, kühlt ab und sinkt dabei wieder nach unten, wo sie wieder erhitzt wird. Auch chemische Konvektion wird im flüssigen äußeren Erdkern erwartet: An der Grenzfläche zum festen inneren Kern kristallisiert mit der Zeit immer mehr Fe. Die verbleibende Flüssigkeit besteht zu einem höheren Anteil aus leichteren Elementen z.B. Si und hat somit eine geringere Dichte, sodass sie aufsteigt. Auf diese Konvektionsströme im flüssigen Erdkern wirkt die Corioliskraft, die z.B. auch für Drehungen von Hoch- und Teifdruckgebieten in der Atmosphäre ver-

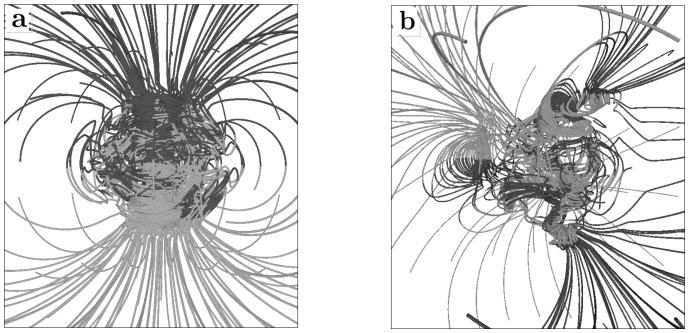


Abbildung **1.2** Simulation des Erdmagnetfelds **a**: in einer relativ stabilen Phase **b**: in einer Phase des Umpolens [2].

antwortlich ist, sodass die Strömungen spiralartigen Bahnen entsprechen. In Experimenten und Computersimulationen konnte gezeigt werden, dass durch diese Bewegungen der elektrisch leitenden Flüssigkeit ein anfängliches schwaches Magnetfeld verstärkt werden kann bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Auch Umpolungsprozesse konnten so erfolgreich simuliert werden, auch wenn die verwendeten Zahlenwerte verschiedener Größen wenig mit den tatsächlichen Werten zu tun haben.
Die stärksten Magnetfelder, die in der Natur vorkommen, gehen von Neutronensternen aus. Ein Neutronenstern entsteht beim Kollaps von Sternen mit einer Masse von mehr als dem 8-fachen unserer Sonnenmasse und hat einen typischen Durchmesser von lediglich etwa $10 - 20\,\mathrm{km}$. Da das Produkt aus Sternquerschnitt und Magnetfeld vor und nach dem Kollaps gleich groß sein muss und der Querschnitt sich um die Größenordnung 10^{10} verringert, wird das Magnetfeld um diesen Faktor verstärkt. Somit erreicht ein durchschnittlicher Neutronenstern eine magnetische Flussdichte von der Größenordnung 10^8 T.

1.2 Geschichte des Magnetismus

Die ersten Beobachtungen von Menschen der Auswirkungen von Magnetismus liegen bereits mehrere Jahrtausende zurück. Der Name geht vermutlich zurück auf die Region Magnesia im heutigen Griechenland (oder anderen Orten gleichen Namens in Kleinasien), in der Eisenerzbrocken mit magnetischen Eigenschaften gefunden wurden. Einer der ersten schriftlichen Hinweise auf einen magnetischen Stein gab Plinius der Ältere, der von einem

griechischen Hirten berichtete, der einen solchen gefunden hatte, als seine Schuhnägel und die metallbeschlagene Spitze seines Stocks daran haften blieben. Plinius dem Älteren zufolge hieß dieser Hirte Magnes und war somit Namensgeber für diesen Stein und das später daraus abgeleitete Wort Magnet.

Genutzt wurde der Magnetismus erstmals in China in der Zeit der streitenden Reiche (etwa 475 bis 221 v.d.Z.). Dort wurde aus magnetischen Material ein Kompass zur Orientierung entwickelt wie er in Abb. 1.3a zu sehen ist. Der Magnet in Form eines Löffels befindet sich auf einer Bronzeplatte, ist leicht drehbar und richtet sich dem Erdmagnetfeld folgend in Nord-Süd-Richtung aus. Der chinesische Kompass wurde so konstruiert, dass der Stiel des Magnetsteinlöffels nach Süden weist und wurde daher als *Si'nan* (dt.: *weist nach Süden*) bezeichnet. Im 11. Jahrhundert haben die Chinesen dann auch Kompasse entwickelt mit einer schwimmenden Kompassnadel, den sog. nassen Kompass. In Europa wurde dieser erstmals Ende des 12. Jahrhunderts erwähnt, über einen trockenen Kompass existieren seit 1269 Aufzeichnungen, die ersten von P. Peregrinus [4]. Dabei wurde die Kompassnadel leicht drehbar auf einer Spitze gelagert. Europäische Seefahrer integrierten den trockenen Kompass ungefähr ein Jahrhundert später zusammen mit der Windrose in ein festes Gehäuse zur genaueren Navigation. Leonardo da Vincis Idee, den Kompasskasten in einer Kardanischen Aufhängung zu positionieren (Abb. 1.3b), perfektionierte diese Technik schließlich. Spätere Schiffskompasse beinhalteten keine Nadel mehr, sondern eine Kugel.

Trotz der weit verbreiteten Nutzung des Magnetismus zur Orientierung

Abbildung **1.3**
a: Nachbildung eines alten chines. Kompasses [3], eines sog. Magnetsteinlöffels
b: Kardanische Aufhängung

wurde erst im Jahr 1600 die Funktionsweise des Kompasses durch die Beschreibung der Erde als großen Magneten von W. Gilbert in seinem Hauptwerk *De Magnete, Magnetisque Corporibus, et de Magno Magnete Tellure* (dt.: *Über den Magneten, Magnetische Körper und den großen Magneten Erde*) erklärt. Er wies auch bereits darauf hin, dass die Lage der magnetischen Pole der Erde nicht mit den geografischen übereinstimmen. Die erste Arbeit über künstliche Magnete, die die magnetischen Eigenschaften natürlicher deutlich übertrafen, wurde 1750 von John Mitchell veröffentlicht, der gehärteten Stahl aufmagnetisierte. Dieser Stahl hatte nicht nur eine höhere Magnetisierung, sie blieb auch lange erhalten. Im darauffolgenden 19. Jahrhundert nahmen die Experimente mit Magnetismus stark zu und entsprechend schnell wurden weitere neue Eigenschaften entdeckt und teilweise erklärt. In dieser Zeit lag der Fokus sehr stark auf dem Elektromagnetismus und es entstanden wichtige Arbeiten zur Induktion, Wechselwirkungen zwischen Licht und Magnetfeldern, der erste Elektromotor wurde konstruiert sowie Gesetzmäßigkeiten wie das Biot-Savart-Gesetz zur Beschreibung des Magnetfelds eines stromdurchflossenen Leiters und die Lenzsche Regel formuliert. Einige wichtige Namen von Wissenschaftlern aus dieser Zeit, die sich mit dem Elektromagnetismus beschäftigten, sind H.C. Oersted, A.M. Ampère, J.-B. Biot, F. Savart, E. Lenz, J. Kerr und natürlich M. Faraday. Eine umfassende Arbeit zu diesem Thema wurde schließlich 1864 von J.C. Maxwell veröffentlicht, der eine gemeinsame Beschreibung von Elektrizität und Magnetismus verfasste.

Nach der Entdeckung des Elektrons durch J.J. Thomson und (unabhängig) E. Wiechert im Jahr 1897, war das 20. Jahrhundert geprägt durch die Suche nach grundlegenden Erklärungen des Phänomens des Magnetismus und seiner Beschreibung auf atomarer Grundlage. Ein erster mikroskopischer Ansatz wurde von P. Weiss mit der Molekularfeld-Beschreibung im Jahr 1907 eingeführt [5]. Dadurch konnte erstmals erklärt werden, warum ein Ferromagnet bei hohen Temperaturen, d.h. oberhalb der sogenannten Curie-Temperatur , paramagnetisch wird.

Ein wichtiger Schritt zu einem besseren Verständnis des Ursprungs des Magnetismus war die Entdeckung des Elektronenspins $\hbar/2$ durch G.E. Uhlen-

beck und S.A. Goudsmit, die ihre Arbeit 1925 veröffentlichten [7–9]. Zuerst hatte R.d.L. Kronig die Idee eines halbzahligen Spins, diese jedoch nach einer Diskussion mit W. Pauli nicht weiter verfolgt [9]. Pauli hatte zuvor postuliert, dass Elektronen nicht denselben Zustand einnehmen dürfen (Pauli-Prinzip) [6] und zudem gefolgert, dass es neben der Hauptquantenzahl, der Bahndrehimpuls-Quantenzahl und der magnetischen Bahndrehimpuls-Quantenzahl eine weitere Quantenzahl geben müsse, um die beobachtete Aufspaltung der Energieniveaus von Alkali-Atomen im Magnetfeld erklären zu können. Ein halbzahliger Elektronenspin passte allerdings auf den ersten Blick um einen Faktor 2 nicht zu der experimentell gefundenen Energieaufspaltung, sodass Kronig seine Idee verwarf. L.H. Thomas konnte 1926 dieses Problem lösen, indem er diesen Faktor 2 auf eine vorher vernachlässigte, aber nötige relativistische Korrektur zurückführen konnte [9,10]. Ein Nachweis des Elektronenspins gelang bereits 1921, wurde allerdings zuerst fehlinterpretiert. In diesem berühmten Experiment von O. Stern und W. Gerlach wurde ein Strahl Ag-Atome durch ein inhomogenes Magnetfeld geschickt. Ag hat ein äußeres Elektron mit einer Spinquantenzahl $s = 1/2$ und somit sind die magnetischen Spinquantenzahlen $m_s = \pm 1/2$ möglich. Bestimmt durch das Vorzeichen der magnetischen Spinquantenzahl werden die Atome in messbar verschiedene Richtungen abgelenkt. Da das Experiment allerdings durchgeführt wurde, bevor das Konzept eines Elektronenspins bekannt war, wurde es ursprünglich als Bestätigung der von N. Bohr postulierten Quantisierung des Bahndrehimpulses von Elektronen aufgefasst und auf die magnetischen Bahndrehimpuls-Quantenzahlen $m_l = \pm 1$ zurückgeführt. Auf dieses Experiment wird im Unterabschnitt 3.2.1 genauer eingegangen.

Nur wenige Jahre später gab es weitere Durchbrüche auf dem Gebiet der theoretischen Beschreibung des Magnetismus: 1928 veröffentlichte P. Dirac seine Quantenelektrodynamik (QED) [11,12], die in den späten 1940er Jahren verfeinert und vervollständigt wurde, und W. Heisenberg führte – ebenfalls 1928 – sein spinabhängiges Modell der Austauschwechselwirkung ein [13]. In der Mitte der 1930er Jahre kam dann die Beschreibung magnetischer Metalle im Rahmen des Bändermodells mit der bekannte Namen ver-

knüpft sind wie N.F. Mott [14], J.C. Slater [15,16] und E.C. Stoner [17,18]. In den darauffolgenden Jahren wurden auch immer mehr Magnetisierungsdynamik und Kopplungsphänomene untersucht. So entstanden die Messmethoden der ferromagnetischen Resonanz (FMR) im Jahr 1941 durch W.K. Arkadjew und der Elektron-Spin-Resonanz (ESR) an Paramagneten im Jahr 1944 durch J.K. Sawoiski. In gekoppelten Systemen aus Ferromagneten und Antiferromagneten konnte der Exchange Bias im Jahr 1956 von W.H. Meiklejohn und C.P. Bean entdeckt werden [19], ein Kopplungsphänomen, dessen mikroskopische Ursache bis heute nicht eindeutig geklärt ist. Weitere interessante Phänomene, die später noch ausführlicher behandelt werden, sind Kopplungen verschiedener Ferromagnete, die z.B. zum Effekt des Riesenmagnetowiderstands (engl.: *giant magnetoresistance*, GMR) führen, der 1988 von A. Fert und P. Grünberg unabhängig voneinander entdeckt wurde [20,21], und Kopplungen zwischen Ferromagnete und Halbleiter für das relativ neue Gebiet der Spinelektronik oder *Spintronik*. Dies weist bereits darauf hin, dass die aktuellere Forschung auf dem Gebiet des Magnetismus zum Großteil durch technische Anwendungen bestimmt ist. Ein weiterer recht neuer Aspekt in der Forschung ist die Untersuchung ultraschneller Magnetisierungsdynamik im Bereich von Femtosekunden.

Einige wichtige Eckdaten der Geschichte des Magnetismus

−200	Magnetsteinlöffel in China als Kompass genutzt
1269	P. Peregrinus: Erste Experimente mit Magneten, Entdeckung der Dipolarität
1820	H.C. Oersted: Kompassnadeln werden in der Nähe eines stromdurchflossenen Leiters senkrecht dazu ausgelenkt
	A.M. Ampère: Zwei stromdurchflossene Leiter üben Kräfte aufeinander aus
	J.-B. Biot und F. Savart: Kräfte, die von einem stromdurchflossenen Leiter auf einen Magneten ausgeübt werden, fallen mit $1/r$ ab (Biot-Savart-Gesetz)

1821 M. Faraday: Erster Elektromotor aus einem stromdurchflossenen Leiter, der um einen Magneten rotiert

1831 M. Faraday: Entdeckung der Induktion. Wechselströme in einem Stromkreis induzieren Ströme in einem benachbarten Kreis. Einführung der Größe "magnetischer Fluss"

1834 M. Faraday: Transformatoreffekt und Selbstinduktion

1834 E. Lenz: Gesetz zur Bestimmung der Richtung induzierter Ströme (Lenzsche Regel)

1838 M. Faraday: Analogie von induzierter Elektrizität in Isolatoren und Magnetismus in magnetischen Materialien

1845 M. Faraday: Drehung der Polarisationsebene des Lichts in Transmission im Magnetfeld (Faraday-Rotation)

1846 M. Faraday: Entdeckung des Diamagnetismus

1850 W. Thomson (Lord Kelvin): magnetische Permeabilität und magnetische Suszeptibilität

1864 J.C. Maxwell: Gemeinsame Beschreibung von Elektrizität und Magnetismus (Maxwell-Gleichungen)

1876 J. Kerr: Drehung der Polarisationsebene des Lichts in Reflexion im Magnetfeld (Kerr-Effekt)

1879 E. Hall: Auftreten einer elektrischen Spannung in einem stromdurchflossenen Leiter im Magnetfeld (Hall-Effekt)

1896 P. Zeeman: Aufspalten einer Spektrallinie, wenn sich die emittierende Materie in einem Magnetfeld befindet (Zeeman-Effekt)

1897 J.J. Thomson, E. Wiechert (unabh.): Entdeckung des Elektrons

1907 P. Weiss: Molekularfeld-Theorie des Ferromagnetismus

1913 N. Bohr: Postulat des quantisierten Bahndrehimpulses des Elektrons, Erklärung des magnetischen Bahnmoments eines Elektrons durch dessen Bewegung

1921 O. Stern und W. Gerlach: Aufspaltung eines Strahls Ag-Atome durch magnetisches Gradientenfeld aufgrund quantisierter Spins (Stern-Gerlach-Experiment)

1925	W. Pauli: Zwei Elektronen dürfen nicht denselben Zustand einnehmen (Pauli-Prinzip) G.E. Uhlenbeck und S.A. Goudsmit: Einführung des Elektronenspins $\hbar/2$
1928	P. Dirac: Begründung der Quantenelektrodynamik
1928	W. Heisenberg: Modell der Austauschwechselwirkung
1932	L. Néel: Modell (anti-)paralleler Spins zur Darstellung des (Anti-) Ferromagnetismus
1935	N.F. Mott, J.C. Slater, E.C. Stoner: Bandtheorie des Ferromagnetismus
1940er	S.-I. Tomonaga, J. Schwinger, R.P. Feynman unabhängig von einander: Verfeinerung und Vervollständigung der Quantenelekrodynamik
1956	W.H. Meiklejohn und C.P. Bean: Entdeckung des Effekts des Exchange Bias
1988	A. Fert, P. Grünberg (unabhängig): Entdeckung des Riesenmagnetowiderstands (GMR)

1.3 Themenübersicht

Die Themen werden hier nicht in ihrer chronologischen Reihenfolge behandelt, sondern bauen inhaltlich aufeinander auf. Zu vielen Themen werden auch aktuelle Ergebnisse der Forschung kurz vorgestellt und diskutiert. Nach einer kurzen Zusammenfassung der wichtigsten Grundlagen der Elektrodynamik, atomarem Magnetismus und Festkörpermagnetismus im Allgemeinen, liegt der Schwerpunkt auf Magnetisierungsdynamik inklusive der Vorstellung aktueller Forschungsergebnisse auf der Ultrakurzzeitskala. Im Anschluss geht es um die Physik auf der Nanoskala, z.B. dem Superparamagnetismus. Neben einigen Anwendungsbeispielen in den einzelnen Themengebieten, werden am Ende weitere technische Einsatzmöglichkeiten für magnetische Materialien vorgestellt und moderne Messmethoden diskutiert. Die Inhalte umfassen im Einzelnen:

Grundlagen des Elektromagnetismus

Nach einer kurzen Einführung der wichtigen physikalischen Größen und den dazugehörigen Einheiten, werden in diesem Teil werden einige Grundlagen wiederholt wie z.B. das Biot-Savart-Gesetz. Anschließend geht es um die makroskopische Beschreibung von Entmagnetisierungsfeldern für verschiedene einfache Geometrien magnetischer Materialien. Auswirkungen dieser Felder für die moderne magnetische Datenspeicherung werden diskutiert.

Atomarer Magnetismus

Als Grundlage für dieses Kapitel dient eine kurze Wiederholung der Hundschen Regel und des Pauli-Prinzips. Die Größen magnetisches Spinmoment und magnetisches Bahnmoment eines Elektrons werden eingeführt sowie deren Kopplung (Spin-Bahn-Kopplung) und Beeinflussung durch äußere Magnetfelder diskutiert. Dabei wird das Stern-Gerlach-Experiment zum Nachweis des Elektronenspins erläutert und als Anwendung der Mott-Detektor zur spinaufgelösten Messung von Elektronen diskutiert. Anschließend werden Diamagnetismus und Paramagnetismus von Atomen diskutiert.

Magnetische Ordnung im Festkörper

Nach Diskussion der Austauschwechselwirkung werden hauptsächlich Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus im Festkörper behandelt. Ferrimagnetismus als weitere magnetische Ordnung wird am konkreten Beispiel vorgestellt. Die Problematik der Beschreibung der Elektronen als delokalisiert oder lokalisiert wird im Hinblick auf Berechnungen magnetischer Eigenschaften diskutiert. Weitere Themen, die angesprochen werden, sind magnetische Domänen, Domänenwände, magnetische Anisotropie und deren Ursache, Auslöschung des Bahndrehimpulses in kubischer Symmetrie sowie magnetische Phasenübergänge.
Ausgehend von den im vorherigen Abschnitt behandelten Domänenwänden, geht es in diesem Abschnitt um Domänenwandbewegungen, Ummagnetisierungsprozessen sowie Spin-Torque-Effekten, magnetischer Resonanz sowie die Anregung von Spinwellen (Magnonen). Nach der Betrachtung einzel-

nen Spins wird auch die Dynamik von Spinstrukturen wie Vortices und magnetischen Skyrmionen.

Nanomagnetismus

Die Reduktion der Abmessungen von magnetischen Proben kann die Eigenschaften im Vergleich zum Volumenmaterial stark verändern. Auf Grundlage der Theorie von L. Néel werden hier neue Phänomene wie Superparamagnetismus vorgestellt und insbesondere im Hinblick auf mögliche technische Anwendungen wie Datenspeicherung diskutiert. Des Weiteren werden die Eigenschaften magnetischer Nanopartikel in der Medizin z.B. für die Hyperthermie beschrieben und verschiedene Relaxationsmechanismen (Néel- und Brown-Relaxation) vorgestellt.
Als weitere Beispiele für aktuelle Forschung und Anwendungen wird zusätzlich der Riesenmagnetowiderstand (engl.: *giant magnetoresistance*, GMR) und sein Einsatz für magnetische Datenspeicher behandelt und die Funktion magnetischer Materialien, die zur Kühlung verwendet werden können (sog. *magnetische Kühlschrank-Materialien*), werden erläutert.

1.4 Literaturempfehlungen

Hier finden Sie eine Auswahl an hilfreicher Literatur zu den Themen, die in der Vorlesung behandelt werden. Das Buch *Einführung in die Festkörperphysik* von C. Kittel bietet einen Überblick über die Grundlagen des Magnetismus vom Atom bis zum Festkörper und Magnetisierungsdynamik am Beispiel der magnetischen Resonanz. Ebenfalls eine Einführung in die Grundlagen findet sich im Buch *Festkörperphysik* von H. Ibach und H. Lüth. Dort gibt es z.T. auch sehr schöne und ausführliche Herleitungen. Als zusätzliche Themen werden insbesondere Spinwellen und Oberflächenmagnetismus behandelt. In dem Buch *Magnetism - From Fundamentals to Nanoscale Dynamics* von J. Stöhr und H.C. Siegmann sind eine ausführliche Darstellung der Grundlagen sowie moderne Messmethoden, Magnetismus an Grenz- und Oberflächen, Spintransport, ultraschnelle Magnetisierungsdynamik und Anwendungen zu finden, ebenso ist das Buch *Magnetism in Condensed Matter*

von S. Blundell sehr empfehlenswert. Inhalt und Aufbau dieser Lehrveranstaltung sind zum Teil von diesem Buch inspiriert.

2 Grundlagen des Elektromagnetismus

2.1 Definitionen und Einheiten

In Tabelle 2.1 sind einige magnetische Größen sowie deren Einheit gemäß dem internationalen Einheitensystem (SI: *Système international d'unités*) aufgeführt. Leider findet man auch in aktuellen Publikationen immer noch die veralteten Einheiten des cgs-Systems. Diese sollten nicht mehr benutzt werden. Allerdings gibt es auch bei der Verwendung von SI-Einheiten drei verschiedene Möglichkeiten, den Größen magnetische Flussdichte, magnetische Feldstärke und Magnetisierung Einheiten zuzuweisen. Diese Problematik wird recht ausführlich in dem Paper *Which SI?* von P.C. Scholten behandelt [22]. Im Vakuum ist die magnetische Flussdichte $\mathbf{B}$ bis auf einen konstanten Faktor $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}\mathrm{VsA^{-1}m^{-1}}$ identisch mit der magnetischen Feldstärke $\mathbf{H}$:

$$\mathbf{B} = \mu_\mathbf{0}\mathbf{H}. \tag{2.1}$$

Im allgemeinen Sprachgebrauch werden oftmals sowohl $\mathbf{B}$ als auch $\mathbf{H}$ "Magnetfeld"genannt, hier wird nur die magnetische Feldstärke $\mathbf{H}$ der Einfach-

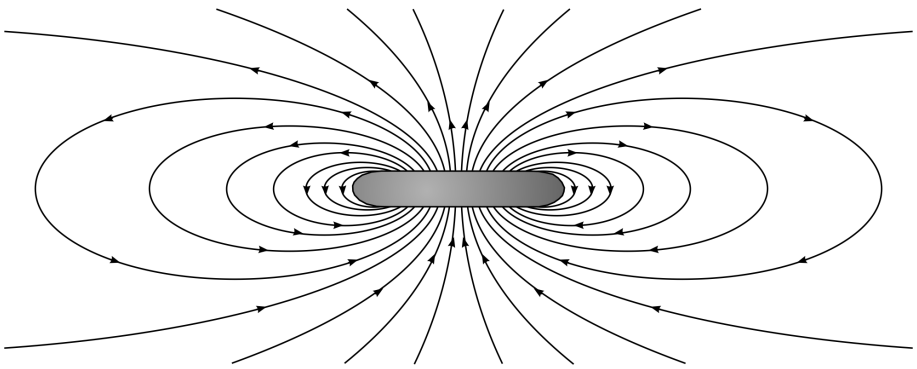


Abbildung **2.1** Skizze der Feldlinien der magnetischen Flussdichte durch eine Stromschleife.

Tabelle **2.1**
Einige wichtige magnetische Größen sowie deren Einheiten gemäß dem internationalen Einheitensystem SI

Symbol	Größe	Einheit
H	magnetische Feldstärke	$\mathrm{A{\cdot}m^{-1}}$
Φ	magnetischer Fluss	$\mathrm{Wb{=}V{\cdot}s}$
B	magnetische Flussdichte	$\mathrm{T{=}V{\cdot}s{\cdot}m^{-2}}$
A	magnetisches Vektorpotential	$\mathrm{T{\cdot}m{=}V{\cdot}s{\cdot}m^{-1}}$
L	Induktivität	$\mathrm{H{=}Wb{\cdot}A^{-1}{=}V{\cdot}s{\cdot}A^{-1}}$
m	magnetisches Moment	$\mathrm{A{\cdot}m^2 = J{\cdot}T^{-1}}$
M	Magnetisierung	$\mathrm{A{\cdot}m^{-1}}$
χ	Suszeptibilität	1
μ	magnetische Permeabilität	$\mathrm{Wb{\cdot}A^{-1}{\cdot}m^{-1}{=}V{\cdot}s{\cdot}A^{-1}{\cdot}m^{-1}}$

heit halber mit Magnetfeld bezeichnet. Das Feld der magnetische Flussdichte ist quellenfrei, d.h. es gibt keine magnetischen Monopole, also keinen isolierten Nordpol oder Südpol ohne den entsprechenden Gegenpol. Es wird in der aktuellen Literatur zwar von magnetischen Monopolen berichtet [23, 24], dabei handelt es sich allerdings lediglich um Strukturen, die unter besonderen Bedingungen nach außen wie ein Monopol wirken. Ein echter magnetischer Monopol wurde bislang nicht gefunden. Eine analoge Aussage ist, dass die Feldlinien der magnetischen Flussdichte nicht divergieren, was in Abb. 2.1 skizziert ist. Formal lässt sich das schreiben gemäß

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{B} = 0. \tag{2.2}$$

Das ist bereits eine der Maxwell-Gleichungen, die in Abschnitt 2.2 vorgestellt werden.

Befindet sich nun Materie in einem Magnetfeld, so reagiert sie, indem ein vektorielles magnetisches Dipolmoment $\mathbf{m}$ ausgebildet wird. Dieses hängt mit der Magnetisierung wie folgt zusammen:

$$\mathbf{m} = \int_V \mathbf{M}(\mathbf{r})\,\mathrm{d}^{\mathbf{3}}\mathbf{r}. \tag{2.3}$$

Das heißt, für homogene Proben ist die Magnetisierung nichts weiter als das magnetische Moment pro Volumen. Für die Magnetisierung gilt

$$\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}, \tag{2.4}$$

wobei die magnetische Suszeptibilität χ im Allgemeinen eine tensorielle Größe ist und dabei auch noch von weiteren Parametern wie Magnetfeld und Temperatur abhängt:

$$\chi_{ij} = \frac{\partial M_i}{\partial H_j}, \qquad \chi_{ij} = \chi_{ij}(\mathbf{H}, T). \tag{2.5}$$

Für den einfachen Fall, dass die Magnetisierung sich parallel oder antiparallel zu einem externen Magnetfeld einstellt, also $\mathbf{H} = (0, 0, H_z)$ und $\mathbf{M} = (0, 0, M_z)$, gilt für die Suszeptibilität

$$\boxed{\chi = \frac{\partial M_z}{\partial H_z}.} \tag{2.6}$$

Die magnetische Flussdichte in Materie ist abhängig von der (vektoriellen) Summe des externen Magnetfeldes und der Suszeptibilität der Materie bzw. deren Magnetisierung:

$$\boxed{\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0(\mathbf{H} + \chi\mathbf{H}) = \mu_0(1 + \chi)\mathbf{H} = \mu_0\mu\mathbf{H}.} \tag{2.7}$$

Die Größe $\mu = 1+\chi$ wird magnetische Permeabilität genannt und ist gemäß ihrer Definition im Allgemeinen eine tensorielle Größe. Ist $\chi < 0$ herrscht Diamagnetismus vor, d.h. die Magnetisierung ist dem äußeren Magnetfeld entgegengesetzt und die magnetische Flussdichte in der Materie reduziert im Vergleich zum Vakuum. Ein diamagnetischer Körper wird aus einem inhomogenen Magnetfeld herausgedrängt. Ist $\chi > 0$ kann Paramagnetismus, Ferromagnetismus oder Ferrimagnetismus vorliegen, die die magnetische Flussdichte verstärken. Die beiden letzten Fälle sind üblicherweise durch

Abbildung **2.2**
Lebender Frosch schwebt in einem starken magnetischen Gradientenfeld [25].

sehr große Werte der Suszeptibilität charakterisiert. Körper mit einer positiven Suszeptibilität werden in ein inhomogenes Magnetfeld hineingezogen. Das wird z.B. bei der Faraday-Waage ausgenutzt, um die magnetische Suszeptibilität zu bestimmen, indem die Kraft gemessen wird, mit der die Probe in das Magnetfeld hineingezogen oder herausgedrückt wird. Da Wasser diamagnetisch ist mit einer Suszeptibiltät von ca. -9×10^{-6}, ist es auch möglich, Lebewesen schweben zu lassen, wenn das inhomogene Magnetfeld groß genug ist, sodass die magnetische Repulsion die Gravitation ausgleichen kann. Für eine einfache Abschätzung der nötigen Gradienten der magnetischen Flussdichte betrachten wir zunächst die Kraft auf ein magnetisches Dipolmoment m, das kollinear zur magnetischen Flussdichte entlang der vertikalen z-Richtung ausgerichtet ist und dessen Betrag linear vom äußeren Magnetfeld abhängt (konstante Suszeptibilität χ). Damit eine Kraft auf das magnetische Dipolmoment wirkt, muss die magnetische Flussdichte inhomogen sein. Hier soll sie mit zunehmendem z abfallen. Es ergibt sich somit für die z-Komponente der Kraft

$$F_z = m_z \frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}z}. \tag{2.8}$$

Mit den Gleichungen 2.4 und 2.3 erhält man daraus

$$F_z = \frac{\chi V B}{\mu_0} \frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}z} = \frac{\chi V}{2\mu_0} \frac{\mathrm{d}B^2}{\mathrm{d}z}. \tag{2.9}$$

Diese Kraft muss nun genauso groß sein wie die Gewichtskraft des Körpers und dieser entgegengesetzt. Für den hier betrachteten Fall eines diamagnetischen Körpers, d.h. $\chi < 0$ und einem Feld der magnetischen Flussdichte, das mit zunehmendem z abfällt, d.h. $\mathrm{d}B/\mathrm{d}z < 0$, ist die Kraft, die auf den Körper wirkt tatsächlich in Richtung zunehmendem z und der Gewichtskraft F_g damit entgegengerichtet. Für deren Betrag gilt:

$$|F_g| = \rho V g, \tag{2.10}$$

wobei g die Erdbeschleunigung ist und ρ die Dichte des Körpers. Das Volumen lässt sich danach schreiben als $V = |F_g|/(\rho g)$. Eingesetzt in Gleichung 2.9 ergibt sich daraus

$$\frac{F_z}{|F_g|} = \frac{\chi}{2\mu_0 \rho g} \frac{\mathrm{d}B^2}{\mathrm{d}z}. \tag{2.11}$$

Schwebt der Körper, so ist $\frac{F_z}{|F_g|} = 1$ und für den Gradienten des Quadrats der magnetischen Flussdichte muss dann gelten

$$\frac{\mathrm{d}B^2}{\mathrm{d}z} = \frac{2\mu_0}{\chi}\rho g \approx -10^3 \mathrm{T}^2\,\mathrm{m}^{-1}. \tag{2.12}$$

Man sieht, dass das Ergebnis nur von der Dichte und nicht von der Masse des Körpers abhängt. Der Gradient wurde abgeschätzt, indem die typischen Größenordnungen der einzelnen Größen eingesetzte wurde.: $\chi \approx -10^{-5}$, $\rho \approx 10^3\,\mathrm{kg\,m^{-3}}$, $g \approx 10\,\mathrm{m\,s^{-2}}$ und $2\mu_0 \approx 10^{-5}\,\mathrm{V\,s\,A^{-1}\,m^{-1}}$. Nähert man den Gradienten linear als $-B^2/\Delta z$ und nimmt als typischen Bereich für Δz eines Labormagneten einen Wert von 10 cm, so erhält man eine maximale magnetische Flussdichte in der Größenordnung von 10 T, was durchaus heute erreichbar ist. So konnten in Experimenten z.B. Frösche, Heuschrecken und Spinnen sowie andere wasserhaltige und somit diamagnetische Körper zum Schweben gebracht werden. Ein Bespiel ist in Abb. 2.2 gezeigt. Der lebende Frosch befindet sich in der vertikalen Bohrung eines Bitter-Magneten, der magnetische Flussdichten von bis zu 20 T erzeugen kann (s. Abschnitt 2.2.4), und schwebt bei ca. 16 T [25, 26].

2.2 Erzeugung quasistatischer Magnetfelder

Die stärksten Permanentmagnete , die heute zur Verfügung, sind z.B. aus NdB-Verbindungen und erzeugen magnetische Flussdichten von ca. 1.5 T, was ungefähr die Hälfte des theoretisch überhaupt möglichen Werts ist. Möchte man weitaus stärkere Flussdichten erreichen, so werden diese ganz allgemein durch elektrische Ströme in Spulen oder gestapelten Scheiben erzeugt. Der Zusammenhang zwischen elektrischen und magnetischen Feldern und elektrischen Ladungen und elektrischem Strom werden durch die Maxwell-Gleichungen beschrieben. Die Maxwell-Gleichungen sind ein Gleichungssytem partieller Differentialgleichungen erster Ordnung und bilden die theoretische Grundlage der klassischen Elektrodynamik. In Tabelle 2.2 sind die makroskopischen Maxwell-Gleichungen zusammengefasst. Dabei bezeichnet $\mathbf{D} = \epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}$ die elektrische Flussdichte, die sich aus dem elektrischen Feld $\mathbf{E}$ und der makroskopischen elektrischen Polarisation der Ma-

terie $\mathbf{P}$ zusammensetzt. Der Faktor ϵ_0 ist die elektrische Feldkonstante. In dieser makroskopischen Beschreibung bezeichnet ρ die Ladungsträgerdichte freier Ladungen (z.B. Leitungselektronen im Metall) im Gegensatz zu gebundenen Ladungsträgern (z.B. Rumpfelektronen im Festkörper).

2.2.1 Maxwell-Gleichungen, Vektorpotential und Biot-Savart-Gesetz

Um die Maxwell-Gleichungen zu entkoppeln und zu einer ortsabhängigen gegebenen Stromdichte die magnetische Flussdichte berechnen zu können, wird ein magnetisches Vektorpotential $\mathbf{A}$ eingeführt. Zur Bestimmung von $\mathbf{A}$ benutzen wir das Helmholtz-Theorem, das besagt, dass (fast) jedes Vektorfeld beschrieben werden kann durch die Superposition eines wirbelfreien Feldes und eines quellenfreien Feldes. Die magnetische Flussdichte als Vektorfeld lässt sich also schreiben als Summe eines wirbelfreien longitudinalen und eines quellenfreien transversalen Vektorfeldes, $\mathbf{B}_l$ und $\mathbf{B}_t$. Des Weiteren nutzen wir aus, dass jedes Gradientenfeld wirbelfrei ist ($\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{\nabla}\phi = \mathbf{0}$) und das Feld der Rotation quellenfrei ist ($\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{A} = 0$) und drücken die magnetische Flussdichte über das Skalarpotential ϕ und das Vektorpotential $\mathbf{A}$ aus:

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mathbf{B}_l(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_t(\mathbf{r}) = -\boldsymbol{\nabla}\phi(\mathbf{r}) + \boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) \tag{2.13}$$

Tabelle **2.2**
Die Maxwell-Gleichungen für die makroskopische Beschreibung der klassischen Elektrodynamik.

Gleichung	Beschreibung
$\boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{B} = 0$	Das Feld der magnetischen Flussdichte ist quellenfrei.
$\boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{D} = \rho$	Quelle des elektrischen Feldes ist die (freie) elektrische Ladung.
$\boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{t}}\mathbf{D}$	Elektrische Ströme sowie eine sich zeitlich ändernde elektrische Flussdichte (Verschiebungsstrom) erzeugen ein magnetisches Wirbelfeld.
$\boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{E} = -\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{B}$	Ein sich zeitlich änderndes Feld der magnetischen Flussdichte erzeugt ein elektrisches Wirbelfeld.

$$\text{mit } \phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \iiint\limits_V \frac{\boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, \mathrm{d}^3 r' \tag{2.14}$$

$$\text{und } \mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \iiint\limits_V \frac{\boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \mathrm{d}^3 r', \tag{2.15}$$

wobei V das die Felder enthaltende Volumen ist und $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ den Abstandsvektor definiert zwischen dem Ort $\mathbf{r}$, an dem die magnetische Flussdichte bestimmt werden soll, und $\mathbf{r}'$, dem Argument, mit dem die gegebene Stromdichteverteilung $\mathbf{j}(\mathbf{r}')$ abgetastet wird. Da gilt $\boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{B} = 0$, ist $\phi = 0$ bzw. $\mathbf{B}_l(\mathbf{r}) = \mathbf{0}$ und für die magnetische Flussdichte ergibt sich

$$\begin{aligned} \mathbf{B}(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\pi} \boldsymbol{\nabla} \times \left(\iiint\limits_V \frac{\boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, \mathrm{d}^3 r' \right) \\ &= \frac{\mu_0}{4\pi} \boldsymbol{\nabla} \times \left(\iiint\limits_V \frac{\mathbf{j}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, \mathrm{d}^3 r' \right). \end{aligned} \tag{2.16}$$

Diese Gleichung gilt für stationäre Ströme, d.h. $\boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{H} = \mathbf{j}$, und unter Vernachlässigung des endlichen Querschnitts des Leiters. Die Einheit des Vektorfeldes ist $\mathrm{V\,s\,m^{-1}}$. Es ist allerdings durch obenstehende Gleichung nicht eindeutig definiert, da wegen $\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{\nabla} f = \mathbf{0}$ jedes Vektorpotential $\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \boldsymbol{\nabla} f$ die Gleichung $\mathbf{B} = \boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{A}$ erfüllt. Daher muss durch eine Eichung die Funktion f festgelegt werden. Insbesondere für statische Probleme wird die Coulomb-Eichung verwandt mit $\boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{A} = 0$. Gleichung (2.16) lässt sich nach Vertauschen von Integration und Bilden der Rotation weiter vereinfachen zu

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \iiint\limits_V \boldsymbol{\nabla} \times \left(\frac{\mathbf{j}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \mathrm{d}^3 r' = \frac{\mu_0}{4\pi} \iiint\limits_V \frac{\mathbf{j}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2} \times \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, \mathrm{d}^3 r'$$

$$\boxed{\Rightarrow \mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \iiint\limits_V \mathbf{j}(\mathbf{r}') \times \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} \, \mathrm{d}^3 r'.} \tag{2.17}$$

Biot-Savart-Gesetz

Diese Gleichung beschreibt das Biot-Savart-Gesetz, mit dem die magnetische Flussdichte zu einer beliebigen Stromdichteverteilung berechnet werden kann.

2.2.2 Magnetische Flussdichte eines geraden Leiters

Für das Beispiel eines unendlich langen, geraden Leiters soll dies hier explizit gezeigt werden. Wir nehmen an, dass der Strom entlang der z-Richtung verläuft, also gilt für die Stromdichte: $\mathbf{j}(\mathbf{r}') = \rho(\mathbf{r}')v\mathbf{e}_z = \kappa\delta(x)\delta(y)v\mathbf{e}_z$. Dabei bezeichnet $\mathbf{v} = v\,\mathbf{e}_z$ die Geschwindigkeit und $\rho(\mathbf{r}')$ die Ladungsträgerdichte freier Ladungen. Diese lässt sich in diesem Fall ausdrücken durch die Ladungsträgerdichte pro Längeneinheit, κ, sowie mit Hilfe der Delta-Funktionen $\delta(x)$ und $\delta(y)$, da der Leiter nur in z-Richtung ausgedehnt sein soll. Aufgrund der Geometrie bieten sich Zylinderkoordinaten an, wobei entsprechend der Rotationssymmtrie oBdA der Polarwinkel $\phi = 0$ gesetzt werden kann. Nach dem Übergang zu Zylinderkoordinaten (s. Abb. 2.3a) ergibt sich

$$\begin{aligned}
\mathbf{B}(\mathbf{r}) &= \frac{\mu_0}{4\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \kappa\, v\, \mathbf{e}_z \times \frac{R\,\mathbf{e}_R + (z-z')\mathbf{e}_z}{|R\,\mathbf{e}_R + (z-z')\mathbf{e}_z|^3}\,\mathrm{d}z' \\
&= \frac{\mu_0}{4\pi}\,\kappa\, v \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{e}_z \times \frac{R\,\mathbf{e}_R + (z-z')\mathbf{e}_z}{(R^2+(z-z')^2)^{3/2}}\,\mathrm{d}z' \\
&= \frac{\mu_0}{4\pi}\,\kappa\, v\, R\,\mathbf{e}_\phi \int_{-\infty}^{+\infty} \left(R^2+(z-z')^2\right)^{-3/2}\mathrm{d}z'. \qquad (2.18)
\end{aligned}$$

Im letzten Schritt wurde benutzt, dass $\mathbf{e}_z \times \mathbf{e}_z = \mathbf{0}$ und $\mathbf{e}_z \times \mathbf{e}_R = \mathbf{e}_\phi$. Durch Substitution von $z' - z = R\,u$, $\mathrm{d}z' = R\,\mathrm{d}u$ lässt sich das Integral zurückführen auf das elementare Integral $\int_{-L}^{L}(1+u^2)^{-3/2}\,\mathrm{d}u = 2\,L\,(1+L^2)^{-1/2}$, dessen Grenzwert für $L \to \infty$ gegen den Wert 2 strebt. Setzt man noch den Strom $I = \kappa v$ ein, erhält man

$$\boxed{\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi}\,\kappa\, v\, R\,\mathbf{e}_\phi \int_{-\infty}^{+\infty} R^{-2}(1+(u)^2)^{-3/2}\,\mathrm{d}u = \frac{\mu_0\, I}{2\pi R}\,\mathbf{e}_\phi.} \qquad (2.19)$$

Man sieht, dass der Betrag der magnetischen Flussdichte proportional zum Strom durch den Leiter ist und wie $1/R$ mit dem Abstand zum Leiter abfällt. Die Flussdichte weist in Richtung des Einheitsvektors $\mathbf{e}_\phi$ wie in Abbildung 2.3 skizziert. Die Rechte-Faust-Regel hilft dabei, die Richtung

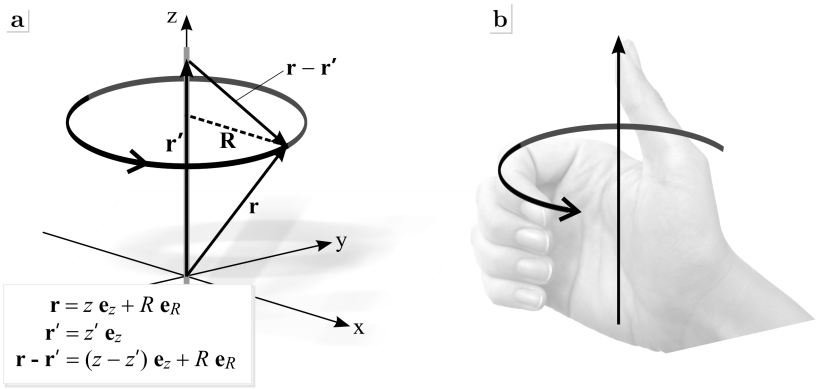


Abbildung **2.3**
a: Skizze der magnetische Flussdichte, die einen stromdurchflossenen geraden, unendlich langen Leiter umgibt.
b: Die Richtung kann dabei durch die Rechte-Faust-Regel nachvollzogen werden.

nachzuvollziehen: Weist der Daumen in Richtung der technischen Stromrichtung und die Hand wird zu einer lockeren Faust geballt, so weisen die übrigen Finger in Richtung der magnetischen Flussdichte.

2.2.3 Magnetische Flussdichte einer Zylinderspule

Um die magnetische Flussdichte entlang der Achse einer Zylinderspule wie in Abb. 2.4b zu berechnen, bietet es sich an, zunächst eine einzelne Leiterschleife zu betrachten (Abb. 2.4a). Die Leiterschleife sei wiederum unendlich dünn und bilde einen Kreis mit Radius R um den Punkt ($x = 0$, $y = 0$, $z = z_0$), sodass die Stromdichte in Zylinderkoordinaten beschrieben werden kann durch

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = I\delta(r - R)\delta(z - z_0)\mathbf{e}_\phi. \tag{2.20}$$

Einsetzen der Stromdichte und Verwendung von $\mathrm{d}^3r' = R\,\mathrm{d}R\mathrm{d}\phi\mathrm{d}z$ in Gleichung (2.17) liefert

$$\begin{aligned}\mathbf{B}(\mathbf{r}) &= \frac{\mu_0}{4\pi} IR \int_0^{2\pi} \mathbf{e}_\phi \times \frac{(z - z_0)\mathbf{e}_z - R\mathbf{e}_R}{((z - z_0)^2 + R^2)^{3/2}}\,\mathrm{d}\phi \\ &= \frac{\mu_0\, I\, R}{4\pi\,((z - z_0)^2 + R^2)^{3/2}} \int_0^{2\pi} (z - z_0)\mathbf{e}_\phi \times \mathbf{e}_z - R\mathbf{e}_\phi \times \mathbf{e}_R\,\mathrm{d}\phi.\end{aligned}$$

Wird nun ausgenutzt, dass $\mathbf{e}_\phi \times \mathbf{e}_z = \mathbf{e}_R$ bzw. $\mathbf{e}_\phi \times \mathbf{e}_R = -\mathbf{e}_z$ sowie $\int\limits_0^{2\pi} (z - z')\mathbf{e}_R \,\mathrm{d}\phi = 0$, so erhält man

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0 \, I \, R}{4\pi \left((z - z_0)^2 + R^2\right)^{3/2}} \int\limits_0^{2\pi} R\mathbf{e}_z \,\mathrm{d}\phi = \frac{\mu_0 \, I \, R^2}{2 \left((z - z_0)^2 + R^2\right)^{3/2}} \mathbf{e}_z. \tag{2.21}$$

Wird das Koordinatensystem so gewählt, dass $z_0 = 0$ ist, so ergibt sich

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0 \, I \, R^2}{2 \left(z^2 + R^2\right)^{3/2}} \mathbf{e}_z. \tag{2.22}$$

Auch hier ist die magnetische Flussdichte proportional zum Strom I und die Richtung der Flussdichte entlang der z-Richtung kann ebenfalls durch die Rechte-Faust-Regel nachvollzogen werden.

Zur Berechnung der Flussdichte entlang der Symmetrieachse (z-Achse) einer Zylinderspule mit N Windungen und der Länge L wird diese betrachtet als eine Aneinanderreihung von N Leiterschleifen, durch die jeweils ein Strom I fließt, sodass $\mathrm{d}I = N \, I \, \mathrm{d}z/L$. Für einen Punkt auf der Symmetrieachse kann das Integral entlang z über die Flussdichte aller einzelnen Stromschleifen aufgeteilt werden in ein Integral unterhalb und ein Integral oberhalb dieses Punktes. Wie in Abb. 2.4b skizziert, läuft das erste Integral von $-\Delta z$ bis 0 und das zweite von 0 bis $L - \Delta z$. Formal ergibt sich daraus

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0 I R^2}{2} \frac{N}{L} \mathbf{e}_z \left(\int\limits_{-\Delta z}^{0} (R^2 + z^2)^{-3/2} \,\mathrm{d}z + \int\limits_{0}^{L-\Delta z} (R^2 + z^2)^{-3/2} \,\mathrm{d}z \right)$$

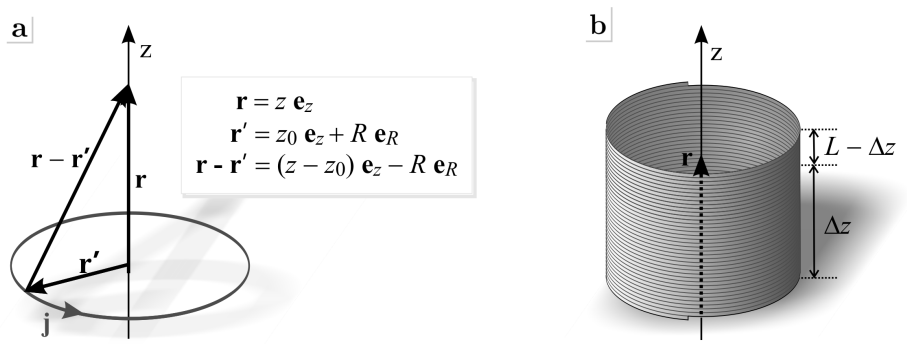


Abbildung **2.4**
a: Skizze einer Stromschleife.
b: Schematische Darstellung einer Zylinderspule.
c: Betrag der Flussdichte für Zylinderspulen mit unterschiedlichen Verhältnissen von Länge L zu Radius R entlang der Symmetrieachse.

$$= \frac{\mu_0 I R^2}{2} \frac{N}{L} \mathbf{e}_z \int\limits_{-\Delta z}^{L-\Delta z} (R^2 + z^2)^{-3/2} \, \mathrm{d}z = \frac{\mu_0 I R^2}{2} \frac{N}{L} \mathbf{e}_z \left[\frac{z}{R^2 \sqrt{R^2 + z^2}} \right]_{-\Delta z}^{L-\Delta z}$$

$$\boxed{\Rightarrow \mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0 I}{2} \frac{N}{L} \mathbf{e}_z \left(\frac{L - \Delta z}{\sqrt{R^2 + (L - \Delta z)^2}} + \frac{\Delta z}{\sqrt{R^2 + (\Delta z)^2}} \right).} \quad (2.23)$$

Liegt der Spulenmittelpunkt bei $z = 0$, erstreckt sich die Spule also von $z = -L/2$ bis $z = +L/2$, so ist $\Delta z = L/2 + z$ und Gleichung 2.23 lautet

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0 I}{2} \frac{N}{L} \mathbf{e}_z \left(\frac{L2 - z}{\sqrt{R^2 + (L2 - z)^2}} + \frac{L2 + z}{\sqrt{R^2 + (L2 + z)^2}} \right). \quad (2.24)$$

Man sieht, dass auch hier der Betrag der magnetischen Flussdichte linear vom Strom I abhängt, die Richtung ist parallel zur Spulenachse (hier die z-Richtung). Der normierte Betrag der magnetischen Flussdichte für eine solche symmetrische Spule ist in Abb. 2.5 dargestellt für unterschiedliche Spulenparameter L/R. Dabei sieht man deutlich, dass mit zunehmendem Verhältnis L/R die Flussdichte sich immer weiter dem Maximalwert von $|\mathbf{B}(\mathbf{r})| = \mu_0 I N/L$ annähert und homogener wird.

Mit dem Biot-Savart-Gesetz lassen sich auch Feldverteilungen der magnetischen Flussdichte für viele weitere Geometrien leicht berechnen. Weitere einfache Spulengeometrien, die häufig verwendet werden, sind z.B. *Toroidspulen*, bei denen ein ringförmiger Kern mit einer Spule eng umwickelt ist. Durch diese Form entsteht fast keine Flussdichte außerhalb der Spule. Solche Spulen werden auch als Ringkerntransformatoren eingesetzt. Dabei werden zwei Spulen um denselben Kern gewickelt und die

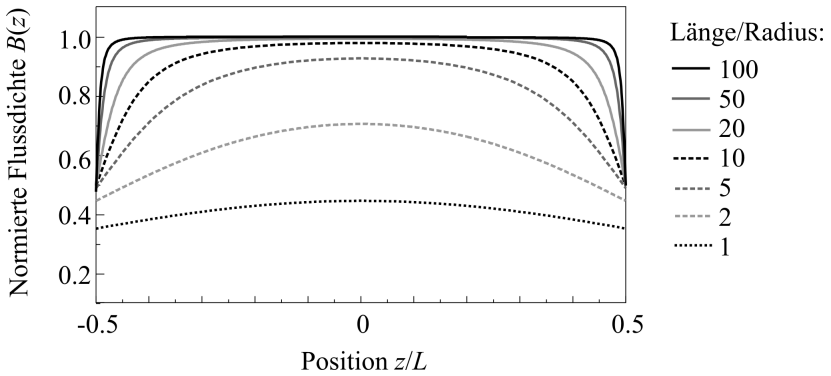


Abbildung **2.5** Betrag der Flussdichte für Zylinderspulen mit unterschiedlichen Verhältnissen von Länge L zu Radius R entlang der Symmetrieachse.

Spannung von einer Wicklung (Primärspule) auf die zweite Wicklung (Sekundärspule) übertragen. Homogene Flussdichten über einen recht großen Bereich können mit *Helmholtz-Spulen* erzeugt werden, die aus zwei Spulen mit Radius $R > L$ im Abstand R bestehen, die in gleicher Richtung vom Strom durchflossen werden. Aufgrund ihrer Geometrie ist die Flussdichte einer einzelnen Spule recht inhomogen, die Überlagerung der Flussdichten beider Spulen ist hingegen homogen zwischen den Spulen. Dieser Aufbau wird zum Beispiel für ein Fadenstrahlrohr benutzt oder allgemein für Experimente, bei denen man einen recht großen, möglichst frei zugänglichen Bereich homogener Flussdichte benötigt. Fließt der Strom in entgegengesetzten Richtungen durch die Spulen, so kann ein konstanter Gradient der Flussdichte zwischen den Spulen erzeugt werden: Beträgt der Abstand der Spulen zueinander genau $\sqrt{3}R$, so ist der Verlauf der Stärke der magnetischen Flussdichte in der Mitte zwischen den Spulen linear, der Gradient dort also konstant und die zweite Ableitung verschwindet. Diese Geometrie wird auch *Maxwell-Spule* oder *Anti-Helmholtz-Spule* genannt.

2.2.4 Technische Realisierungen

Wie im vorherigen Abschnitt ersichtlich, nimmt die magnetische Flussichte eines stromdurchflossenen Leiters proportional zum Strom zu. Um sehr hohe magnetische Flussdichten zu erzeugen, werden also hohe Ströme benötigt. Im folgenden werden zwei mögliche technische Realisierungen vorgestellt, die sehr verbreitet sind: Bitter-Magnete und Magnete mit supraleitenden Spulen. Eine Kombination solcher Systeme liefert heutzutage die weltweit höchsten magnetischen Flussdichten stationärer Magnetfelder.

Bitter-Magnet

Eine Möglichkeit, extrem hohe elektrische Ströme in einer Spule fließen zu lassen, ist der Gebrauch von Kupferscheiben anstelle von einfachem Draht, die helikal angeordnet sind. Dieses ermöglicht nicht nur generell durch die größere Querschnittfläche höhere Ströme, ein massives Design ist auch erforderlich, um den auftretenden Kräften standzuhalten, die bei hohen ma-

gnetischen Flussdichten einen starken mechanischen Druck auch auf die Spule selbst ausüben.
Zwischen den einzelnen Scheiben oder Platten befindet sich ein Isolator, sodass der elektrische Strom einen Pfad entlang der helikalen Plattengeometrie nehmen muss. Durch die hohen elektrischen Ströme entsteht auch Joulesche Wärme, die abgeführt werden muss. Das geschieht durch entionisiertes Wasser, das durch kleine Löcher oder Schlitze in den Kupferplatten (und den Isolatorplatten) fließt. Dieses Design wurde 1933 von Francis Bitter vorgestellt. Daher werden solche Magnete heute Bitter-Magnete genannt. Der schematische Aufbau ist detailliert in Abb. 2.6 dargestellt und aus [27] entnommen. Dabei handelt es sich um einen 20 T-Bitter-Magneten des High Field Magnet Laboratory, Radboud University Nijmegen, in dem auch der Frosch aus Abb. 2.2 schwebt. Die höchste magnetische Flussdichte wird erreicht bei $I = 20\,\mathrm{kA}$ bei einer Spannung von 300 V (6 MW Leistung) mit zwei konzentrischen Spulen, die in Reihe geschaltet sind (s. Abb. 2.6a). Einige technische Details sind der Website des Hochfeld-Magnetlabors entnommen [27]: Die äußere Spule hat ca. 128 Windungen, die durch Isolatoren voneinander getrennt sind, wobei jede Windung aus 3–4 Cu-Scheiben besteht s. Abb. 2.6b).

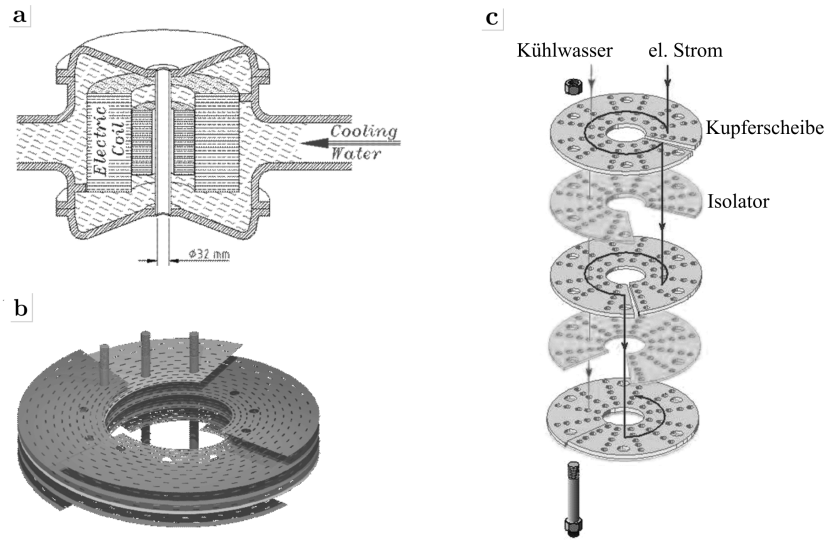


Abbildung **2.6**
a: Schematischer Aufbau eines Bitter-Magneten.
b: Ausschnitt einer Magnetspule aus Cu-Scheiben und Isolatoren.
c: Schematische Wege des Kühlwassers sowie des elektrischen Stroms durch die Spule. Abbildungen entnommen aus [27].

Die innere Spule hat ca. 86 Windungen. Der Magnet wird mit entionisiertem Wasser gekühlt, dessen Temperatur 10°C beträgt mit einem Durchfluss von $300\,\mathrm{m^3h^{-1}}$ und einem Vorlaufdruck von 120 kPa (12 bar). Das Kühlwasser fließt in axialer Richtung durch kleine Löcher in den Scheiben des Magneten wie in Abb. 2.6c zu sehen ist. Mit einem Bitter-Magneten konnten mit 36.2 T die bislang weltweit höchsten magnetischen Flussdichten eines einzelnen Magneten im Dauerbetrieb erreicht werden. Dieser Rekord-Magnet steht im National High Magnetic Field Laboratory in Tallahassee, Florida (USA) [28], verbraucht knapp 20 MW Leistung und benötigt einen Kühlwasser-Durchfluss von ca. $500\,\mathrm{m^3h^{-1}}$.

Supraleitende Spulen

Eine Alternative zu Bitter-Magnete können Spulen aus supraleitendem Material sein. Mit diesen sind heute Flussdichten bis zu 20 T realisierbar. Der Vorteil an Supraleitern ist, dass sie einen verschwindenden elektrischen dc-Widerstand haben und daher der elektrische Strom über lange Zeit verlustfrei aufrechterhalten bleibt. Dabei gilt es jedoch zu berücksichtigen, dass die Supraleitung nur unterhalb einer kritischen Temperatur auftritt und diese mit steigendem Magnetfeld abnimmt. Des Weiteren gibt es eine kritische Stromstärke, oberhalb derer der Supraleiter wieder nomalleitend wird. Auch diese nimmt mit stärker werdendem Magnetfeld ab. Hinzu kommt, dass die bislang bekannten geeigneten Materialien sich nicht leicht formen lassen. Insbesondere Nb_3Sn, das sich durch eine recht hohe kritische Temperatur von ca. 18 K auszeichnet und daher besonders geeignet ist zur Erzeugung hoher magnetischer Flussdichten, ist sehr spröde und lässt sich nicht zu einer Spule wickeln. Leichter zu verarbeiten, aber mit niedrigerer kritischer Temperatur sind Nb-Ti-basierte Supraleiter. Oftmals werden zur Erzeugung hoher magnetischer Flussdichten zwei Spulen eingesetzt: Eine äußere aus Nb-Ti und eine innere aus Nb_3Sn. Da die äußere Spule im Betrieb deutlich geringeren Magnetfeldern ausgesetzt ist, nimmt deren kritische Temperatur weitaus weniger ab, sodass die Supraleitung in diesem Material auch bei maximaler Flussdichte im Inneren des Magneten erhalten bleibt.

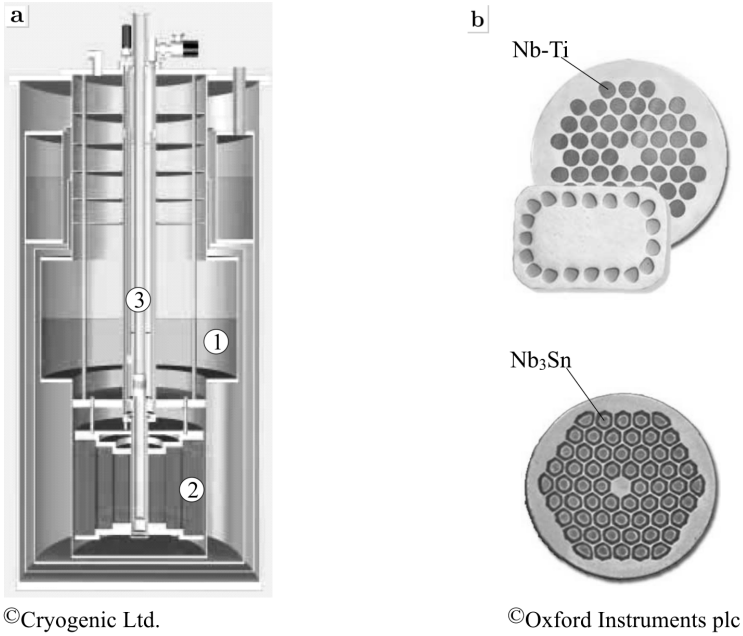


Abbildung **2.7**
a: Schematischer Aufbau eines Magneten mit supraleitender Spule bestehend aus einem Flüssighelium-Reservoir (1) um die Spule (2) zu kühlen und einer Öffnung für den Probenhalter (3).
b: Querschnitt eines supraleitenden Drahtes aus Ni-Ti in Cu (oben) und Nb_3Sn in Ta-ummantelter Bronze in Cu (unten). Die Durchmesser dieser Drähte liegen bei ca. 1 mm.

Die Herstellung der supraleitenden Spulen geschieht in mehreren Prozessen. Für die Nb-Ti-Spulen werden in einen Kupferblock Löcher gebohrt und dieser dann erwärmt. Im warmen Zustand werden kalte Stäbe aus einer Nb-Ti-Legierung in die Bohrungen eingeführt, die nach dem Abkühlen des Kupfers fest mit diesem verbunden sind. Der Block wird nun solange immer wieder gewalzt, bis ein dünner Leiter mit einem Querschnitt von ca. 2 mm^2 entstanden ist, der einige Adern aus dem supraleitendem Nb-Ti enthält (s. Abb. 2.7, links) und sich wie ein einfacher Kupferdraht zu einer Spule wickeln lässt. Die Herstellung eines Cu-Leiters, der Adern aus der spröden Ni_3Sn-Legierung enthält, basiert auf einem ähnlichen Prinzip, ist jedoch weitaus komplizierter: Dabei werden kalte Stäbe aus dotiertem Nb in einen erwärmten Bronzeblock eingeführt. Dieser ist von einer dünnen Schicht Tantal sowie einer dicker Außenschicht aus Kupfer umgeben. Nun kann daraus auch ein dünner Leiter gezogen werden, der zwar noch nicht supraleitend ist, aber dafür sich relativ problemlos zu einer Spule wickeln lässt. Um anschließend die Supraleitung einzustellen muss in einem weiteren Prozessschritt durch Tempern Zinn aus der Bronze in die Nb-Adern diffundieren. Das Tempern wird abgebrochen, wenn die Zusammensetzung

der supraleitenden Legierung Nb_3Sn erreicht ist. Der Tantal-Mantel dient dabei als Diffusionsbarriere, damit das Sn nicht in das Kupfer diffundiert. Ein Querschnitt eines solchen Leiters ist in Abb. 2.7 (rechts) gezeigt. Eine weitere Methode, supraleitende Drähte aus spröden Supraleitern herzustellen ist, diese als Puder z.B. in Silber-Röhrchen zu füllen und anschließend zu formen und zu heizen. Elektrische Verbindungen zwischen einzelnen Spulensegmenten, sog. *Joints*, werden mit einem speziellen Lot hergestellt, das ebenfalls supraleitende Eigenschaften bei tiefen Temperaturen besitzt. Da die kritische Temperatur allerdings nicht so niedrig ist wie bei den verwendeten Spulenmaterialien, muss darauf geachtet werden, dass diese Übergänge in Bereichen mit niedrigen magnetischen Flussdichten liegen. Werden bei einem Joint nicht alle supraleitenden Adern verbunden, so fließt ein Teil des Stroms über das normalleitende Kupfer ab, was zu Verlusten führt. Das Kühlen der supraleitenden Spulen geschieht aus einem Reservoir mit flüssigen Helium, das eine Temperatur von 4.2 K hat.

Mit einer Joule-Thomson-Kühleinheit kann die Temperatur des die Spulen umgebenden Heliums auf ca. 2 K gesenkt werden. Verliert die Spule an einer Stelle ihre supraleitende Eigenschaft z.B. dadurch, dass die kritische Feldstärke überschritten wurde, so tritt an diese Stelle durch den elektrischen Strom Wärmeentwicklung auf. Übersteigt diese Wärmeentwicklung die Kühlleistung des Heliums, so vergrößert sich der nomalleitende Bereich in der Spule durch Wärmeleitung im Material und noch mehr Wärme entsteht. Diese Kettenreaktion führt dazu, dass schlagartig die gesamte Spule normalleitend wird (sog. *Quench*) und das flüssige Helium in der Spule verdampft. Anschließend beginnt auch das flüssige Helium im Reservoir zu sieden bis die Spule wieder abgekühlt ist oder das Reservoir leer ist. Dabei kann die Spulen schweren Schaden nehmen, insbesondere die empfindlichen Adern aus Nb_3Sn können reißen durch die mechanischen Belastungen durch den abrupten Wegfall des Magnetfeldes sowie ungleichmäßiger Wärmeausdehnung.

2.3 Streufelder und Entmagnetisierungsfelder

Bringt man eine Probe in ein Magnetfeld, so wird im Innern dieser Probe eine Magnetisierung $\mathbf{M}$ hervorgerufen, für die gilt: $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ (vgl. Gl. (2.7)). Da eine reale Probe nur eine endliche Ausdehnung hat, muss man etwas genauer betrachten, was an der Oberfläche passiert. Wie in Abb. 2.8 skizziert, treten an der Oberfläche einer homogen magnetisierten ellipsoiden Probe Quellen (−) und Senken (+) der Magnetisierung auf. Da jedoch die magnetische Flussdichte gemäß der Maxwell-Gleichung $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ quellenfrei ist, müssen die Quellen bzw. Senken der Magnetiserung wiederum als Senken bzw. Quellen der magnetischen Feldstärke aufgefasst werden. Formal lässt sich dies schreiben als

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{B} = \mu_0 \nabla \cdot (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = 0 \\ \Rightarrow \nabla \cdot \mathbf{M} = -\nabla \cdot \mathbf{H}. \end{aligned} \tag{2.25}$$

Im Inneren der Probe entsteht so ein Magnetfeld, dass der Magnetisierung entgegengesetzt ist. Dieses bezeichnet man als Entmagnetisierungsfeld $\mathbf{H}_N$. Außerhalb der Probe wird dieses Feld als magnetisches Streufeld $\mathbf{H}_S$ bezeichnet . Wie man bereits in der einfachen Skizze in Abb. 2.8 erkennen kann, hängt das Entmagnetisierungsfeld stark von der Probengeometrie

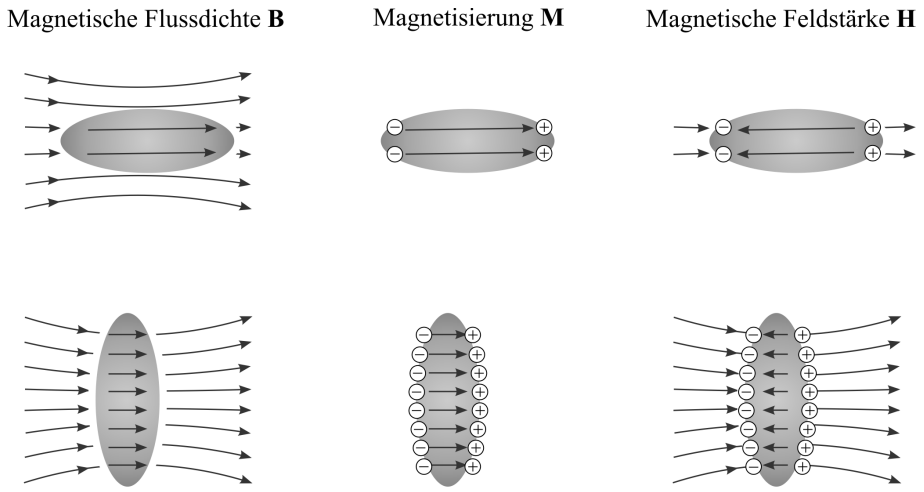


Abbildung **2.8** Skizze zur Beschreibung der Richtung des Entmagnetisierungsfeldes bzw. eines Streufeldes einer ellipsoiden Probe für zwei verschiedene Feldgeometrien der externen magnetischen Flussdichte. Die Länge der Pfeile ist nicht repräsentativ für den Betrag des jeweiligen Vektors.

und deren Orientierung in einem äußeren Feld der magnetischen Flussdichte ab. Für das Beispiel des langgestreckten Rotationsellipsoiden sieht man, dass es weniger Quellen und Senken der Magnetisierung entstehen, wenn die Flussdichte parallel zur langen Achse des Ellipsoiden weist. Das Entmagnetisierungsfeld ist daher vom Betrag deutlich kleiner als die Magnetisierung. Ist die Flussdichte hingegen senkrecht zur langen Achse orientiert, so entstehen viele Quellen und Senken an der Oberfläche und das Entmagnetisierungsfeld ist deutlich stärker. Allgemein lässt sich das Entmagnetisierungsfeld über den Entmagnetisierungstensor N mit der Magnetisierung verknüpfen:

$$\boxed{\mathbf{H}_N = -N\mathbf{M}.} \tag{2.26}$$

Der Entmagnetisierungstensor ist charakterisiert durch die Bedingung $\mathrm{tr}N = 1$. Für den Fall eines Rotationsellipsoiden lässt sich N durch einen Basiswechsel auf die drei Hauptachsen des Ellipsoiden diagonalisieren und die Diagonaleinträge N_{xx}, N_{yy}, N_{zz} mit $N_{xx} + N_{yy} + N_{zz} = 1$ können exakt berechnet werden. In diesem Fall spricht man auch von Entmagnetisierungsfaktoren. Für den einfachsten Fall einer Kugel ist $N_{xx} = N_{yy} = N_{zz} = 1/3$. Als weitere Grenzfälle erhält man für eine Ebene senkrecht zur z-Richtung $N_{xx} = N_{yy} = 0$ und $N_{zz} = 1$ sowie für einen langen Zylinder mit der Symmetrieachse parallel zur z-Richtung $N_{xx} = N_{yy} = 1/2$ und $N_{zz} = 0$. Um durch eine Messung des magnetischen Streufeldes einer Probe Rückschlüsse auf die Magnetisierung ziehen zu können, muss die Probengeometrie möglichst genau bekannt sein. Auf der anderen Seite können Streufelder auch für technische Anwendungen genutzt werden wie

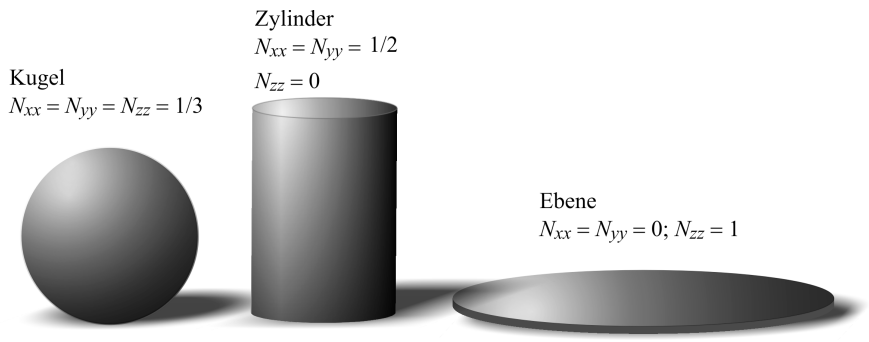


Abbildung **2.9** Entmagnetisierungsfaktoren für Proben einfacher Geometrien.

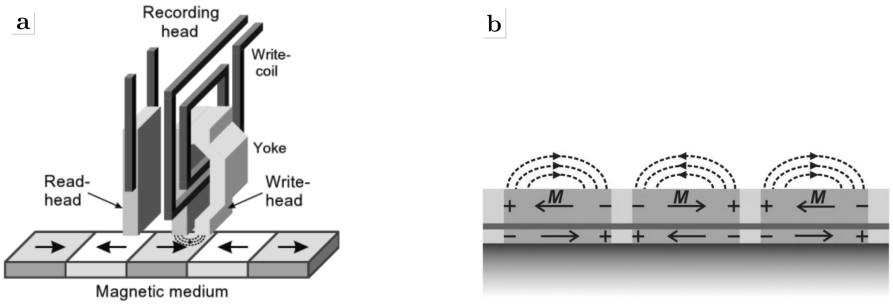


Abbildung **2.10**
a: Streufeld eines Schreibkopfes für magnetische Datenspeicherung [29]
b: Streufeld einer Festplatte zur magnetischen Datenspeicherung [29].

z.B. im Schreibkopf für magnetische Datenspeicher. Dabei wird das magnetische Streufeld eines winzigen Elektromagneten genutzt, der bis auf einen kleinen Spalt, das sog. *Gap* geschlossen ist [29] (s. Abb. 2.10a). Der Elektromagnet besteht aus einem Joch eines Materials, dass sich sehr leicht aufmagnetisieren lässt, also eine hohe magnetische Suszeptibilität hat wie z.B. eine CoFe-Legierung. Um das Joch ist eine Spule gewickelt, durch die ein Strom geschickt wird, um die Magnetisierungsrichtung des Jochs festzulegen. Während das magnetische Streufeld des magnetischen Jochs nahezu verschwindet, wenn es geschlossen ist, so tritt am Gap ein magnetisches Streufeld auf, das einer Flussdichte in der Größenordnung von 1 T entspricht und damit stark genug ist, um die Magnetisierung der darunterliegenden Festplatte umzukehren und so ein Bit zu schreiben. Die Schreibgeschwindigkeit wird dabei im wesentlichen bestimmt durch die Zeit, die benötigt wird, um die Magnetisierung des Schreibkopfes umzukehren. In einem makroskopischen Elektromagneten liegt diese Zeit in der Größenordnung von 1 s und wird festgelegt durch die Induktivität. Wird der Strom durch den Elektromagneten geändert, so erzeugt diese Änderung eine magnetische Flussdichte, die wiederum von einem elektrischen Wirbelfeld E umgeben ist, das einen der Flussänderung entgegenwirkenden Strom induziert. Da die Induktivität in unserem Beispiel mit der Querschnittfläche des magnetischen Jochs abnimmt, kann der winzige Elektromagnet im Schreibkopf deutlich schneller ummagnetisiert werden und man erreicht Zeiten von der Größenordnung 10^{-9} s bzw. Schreibfrequenzen in der Größenordnug 1 GHz.

Ein Lesekopf basiert auf einem ähnlichen Prinzip: Dabei bestimmt das magnetische Streufeld eines Bits (s. Abb. 2.10b) die Magnetisierungsrichtung

in der Spitze des Lesekopfs. Dessen Magnetisierungsrichtung wird dann ausgelesen. Details zu magnetischen Speichermedien werden im Abschnitt **??** vorgestellt und diskutiert.

2.4 Messung von Magnetfeldern

Eine Übersicht über verschiedene Methoden der Messung von Magnetfeldern gibt Tabelle 2.3. Eine Möglichkeit ist es, die Maxwell-Gleichung $\nabla \times \mathbf{E} = -\partial \mathbf{B}/\partial t$ auszunutzen und eine Änderung der magnetischen Flussdichte bzw. des magnetischen Flusses $\Phi = \iint_A \mathbf{B} \cdot \mathrm{d}\mathbf{A}$ als in einer Leiterschleife der orientierten Querschnittfläche $\mathbf{A}$ induzierte Spannung zu messen. Zur Messung magnetischer Streufelder einer magnetischen Probe wird diese Methode z.B. im sog. *Vibrating sample magnetometer* (VSM) oder *Foner-Magnetometer* eingesetzt. Dabei wird die Änderung der Flussdichte erzeugt, indem die Probe in niederfrequente Schwingungen versetzt wird. Diese rufen eine Induktionsspannung in einem Spulensystem, den sog. *Pickup-Spulen*, hervor. So kann über die gemessene induzierte Spannung das Streufeld und darüber die Magnetisierung bestimmt werden.
Eine direkte Bestimmung eines stationären Magnetfeldes ermöglicht die Messung der Hall-Spannung in stromdurchflossenen Halbleiterelementen. Ursache der Hall-Spannung ist die Lorentz-Kraft $\mathbf{F}_L$, die auf die freien

Tabelle **2.3**
Verschieden Methoden zur Magnetfeld-Messung.
[1]Anisotropic magnetoresistance
[2]Giant magnetoresistance.

Sensor	Messprinzip
induktiv	Änderung des magnetischen Flusses erzeugt elektrische Spannung in Leiterschleife; Signal $\propto \partial H/\partial t$
Hall-Effekt	Magnetfeld erzeugt elektrische Querspannung in stromdurchflossenen Halbleiterelement; Signal $\propto H$, $\propto \cos\alpha$
Feldplatte	Magnetfeld ändert elektr. Widerstand einer Metall/Halbleiter-Hybridstruktur; Signal $\propto H^2$
AMR[1]	Magnetfeld ändert elektr. Widerstand eines Ferromagneten; Signal $\propto H$ bis Sättigung, $\propto \cos[2\alpha]$, $\Delta R/R_0 \approx 2-3\%$
GMR[2]	Magnetfeld ändert elektr. Widerstand in magnetischen Schichtsystemen; Signal $\propto H$ bis Sättigung, $\Delta R/R_0 \approx 10\%$

Ladungsträger der Ladung q wirkt gemäß

$$\mathbf{F}_L = q(\mathbf{v} \times \mathbf{B}). \tag{2.27}$$

Wie in Abb. 2.11 zu erkennen ist, führt diese Kraft zu einer Ladungstrennung im Leiter, sodass eine messbare Spannung quer zum Stromfluss (d.h. senkrecht zur Geschwindigkeit $\mathbf{v}$ der Ladungsträger) auftritt. Das dadurch hervorgerufene elektrische Feld übt eine Kraft $\mathbf{F}_E = q\mathbf{E}$ auf die Elektronen aus, die der Lorentz-Kraft entgegenwirkt, sodass sich ein Gleichgewicht einstellt. Im hier skizzierten Fall ist die magnetische Flussdichte parallel zur z-Richtung, die Stromdichte (und damit $\mathbf{v}$) verläuft entlang y, sodass $\mathbf{F}_L$ und $\mathbf{F}_E$ entlang x verlaufen. Im Kräftegleichgewicht ergibt sich daraus

$$E_x = v_y B_z = R_H j_y B_z, \tag{2.28}$$

wobei die Hall-Konstante R_H eingeführt wurde, die die Stärke des Hall-Effekts charakterisiert. Fasst man den Leiter als Plattenkondensator auf, so lässt sich die x-Komponente der elektrischen Feldstärke schreiben als $E_x = U_H/b$ mit der Leiterbreite b. Wird nun noch die Stromdichte j_y über den Strom I durch die Querschnittfläche des Leiters bd ausgedrückt, so erhält man folgende Gleichung für die Hall-Spannung:

$$U_H = R_H \frac{IB_z}{d}. \tag{2.29}$$

An Gleichung (2.27) kann man am Kreuzprodukt bereits erkennen, dass das Messsignal eines Hall-Sensors auch vom Winkel zwischen Strom und magnetischer Flussdichte abhängt. Des Weiteren zeigt sich, dass der Hall-Koeffizient temperaturabhängig ist, was bei der Messung der Flussdichte berücksichtigt werden muss.

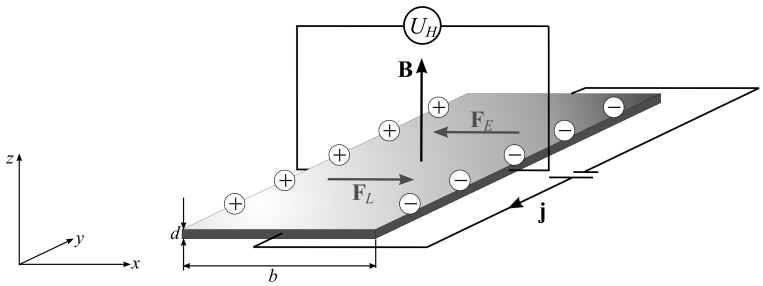


Abbildung **2.11** Skizze zur Messung einer Hall-Spannung U_H in einem stromdurchflossenen Leiter im Feld einer magnetischen Flussdichte.

Auch bei der Messung der Flussdichte mit einer Feldplatte wird die Lorentz-Kraft ausgenutzt. Die Ladungsträger werden in der Feldplatte ebenfalls durch die Lorentz-Kraft abgelenkt, sodass sie einen längeren Weg in speziellen Halbleiter/Metall-Leiterbahnen zurücklegen und ein erhöhter elektrischer Widerstand gemessen werden kann. Feldplatten werden heutzutage allerdings kaum noch eingesetzt und wurden größtenteils verdrängt z.B. durch GMR-(Riesenmagnetowiderstands-)Sensoren. Auch in GMR-Sensoren ruft eine externe magnetische Flussdichte eine Änderung des elektrischen Widerstands hervor. Um diesen Effekt erklären zu können, bedarf es allerdings einer mikroskopischen Betrachtungsweise der Magnetisierung, die erst in den folgenden Kapiteln eingeführt wird. Eine genaue Beschreibung des GMR-Effekt ist in Abschnitt **??** zu finden.

3 Atomarer Magnetismus

Zur Herleitung magnetischer Eigenschaften einzelner Atome wird vom sog. *Schalenmodell* der Atomphysik ausgegangen. Es geht davon aus, dass Elektronen um den Atomkern kreisen (ähnlich wie im Bohrschen Atommodell) und dass der Aufenthaltsort eines Elektrons nur durch eine Wahrscheinlichkeitsfunktion – Wellenfunktion als Lösung der Schrödinger-Gleichung – bestimmt ist. Die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r}, t)$ bzw. der Zustandsvektor $|\psi\rangle$ werden dabei durch vier Quantenzahlen beschrieben:

$$|\psi\rangle = |n, l, m_l, m_s\rangle \,.$$

Dabei ist $n = 1, 2, 3, ...$ die sog. *Hauptquantenzahl* , die die Schale beschreibt, zu der der Zustand des Elektrons gehört, $l = 0, 1, 2, ... < n$ ist die sog. *Nebenquantenzahl* oder auch *Drehimpulsquantenzahl*, die die Form des Orbitals kennzeichnet, d.h. die Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit beschreibt. Die magnetische Quantenzahl des Drehimpulses, $m_l = -l, -(l-1), ..., l-1, l$ beschreibt die räumliche Orientierung des Bahndrehimpulses des Elektrons, genauer: die Projektion des Bahndrehimpulses auf eine Quantisierungachse in Einheiten von $\hbar$. Als Quantisierungsachse dient hier bis auf weiteres die Richtung eines externen Magnetfeldes entlang der z-Richtung. Analog beschreibt die magnetische Spinquantenzahl m_s die Projektion des Spins auf eine Quantisierungachse in Einheiten von $\hbar$. Der Spin des Elektrons ist eine drehimpulsartige Eigenschaft des Elektrons in seinem Ruhesystem und wird als zusätzlicher innerer Freiheitsgrad betrachtet. Für ihn gibt es nur zwei Einstellungsmöglichkeiten: Spin-up ($m_s = \frac{1}{2}$) oder Spin-down ($m_s = -\frac{1}{2}$)

3.1 Pauli-Prinzip und Hundsche Regeln

Elektronen sind Fermionen und unterliegen daher dem Pauli-Prinzip. Das Pauli-Prinzip besagt, dass Elektronen (oder andere Fermionen), die den gleichen Raum belegen, nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen dürfen. Für die Elektronen eines Atoms bedeutet dies: Wenn zwei Elektronen in Haupt- und Nebenquantenzahl sowie in der magnetischen Quantenzahl m_l übereinstimmen, müssen sie sich in der vierten Quantenzahl, der Spinquantenzahl m_s, unterscheiden. Da diese nur die Werte $-\frac{1}{2}$ und $+\frac{1}{2}$ annehmen kann, können sich in einem einzigen Orbital maximal zwei Elektronen aufhalten. Welche Orbitale nun in einem Atom von Elektronen besetzt sind, wird durch die Hundschen Regeln beschrieben. Diese geben einen Hinweis auf die atomare Elektronenkonfiguration bzw. auf die Drehimpulskonfiguration in den Orbitalen eines Elements im Grundzustand. Sie wurden für den Fall der L-S-Kopplung oder Russell-Saunders-Kopplung formuliert, in der sich die Bahndrehimpulse der Elektronen zu einem Gesamtbahndrehimpuls addieren sowie die Spins der Elektronen zu einem Gesamtspin. Der Gesamtdrehimpuls ist dann die Summe aus Gesamtbahndrehimpuls und Gesamtspin. (Die Beschreibung ausgehend von der L-S-Kopplung oder Russell-Saunders-Kopplung trifft nur für leichte Elemente zu, aber auch für schwere Elemente sind die Hundschen Regeln oftmals erfüllt.)

Die Hierarchie der Wechselwirkungen im Atom kann dabei wie folgt festgelegt werden: Hauptbeitrag ist die Coulomb-Energie jedes Elektrons im Feld des Atomkerns, an zweiter Stelle kommt die Coulomb-Abstoßung der Elektronen untereinander und die Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Bahndrehimpuls ist am schwächsten. Möchte man nun des Aufbau eines Atoms mit mehreren Elektronen theoretisch bestimmen, so muss die Schrödinger-Gleichung für dieses Problem gelöst werden. Für eine analytische Lösung muss bereits die Wechselwirkung der Elektronen untereinander vernachlässigt werden und es wird nur die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kern berücksichtigt. Um die schwächere Anziehung der äußeren Elektronen trotzdem zu berücksichtigen, wird ein abgeschirmtes Coulomb-Potential verwandt. Diese Vereinfachung führt allerdings zu ei-

Die Hundschen Regeln:
1. Der Gesamtspin **S** nimmt den maximal möglichen Wert an, die Spins der einzelnen Elektronen stehen also möglichst parallel.
2. Erlaubt das Pauli-Prinzip mehrere Konstellationen mit maximalem Gesamtspin **S**, dann werden die Unterzustände so besetzt, dass der Gesamtbahndrehimpuls **L** maximal wird.
3. Für den Gesamtdrehimpuls **J** gilt: Ist die Schale weniger als halbvoll, so ist $J = \|L - S\|$, ist die Schale mehr als halbvoll, so ist $J = \|L + S\|$.

Tabelle **3.1**
Die Hundschen Regeln zur Besetzung unvollständig gefüllter Schalen eines Atoms

ner Entartung des Grundzustands: Während die Höhe der Energieniveaus zur Hauptquantenzahl n und Nebenquantenzahl l und bei voller Besetzung mit $2(2l + 1)$ Elektronen gut beschrieben werden, tritt bei unvollständig gefüllten Energie-Niveaus das Problem auf, dass es energetisch gleich ist, welche magnetische Quantenzahlen oder Spinquantenzahlen diesen Elektronen zugeordnet werden. Es zeigt sich aber experimentell, dass diese Zuordnung offensichtlich nicht gleich ist, der entartete Grundzustand ist eine Folge des vereinfachten Modells. Die Hundschen Regeln geben nun die Möglichkeit, die Elektronenverteilung bezüglich magnetischer und Spinquantenzahlen zu einem durch n und l gegebenen Energie-Niveau theoretisch vorherzusagen. Dabei wichtige Größen sind der Gesamtspin **S**, der Gesamtbahndrehimpuls **L**, sowie der Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$.

Bei der Besetzung der Orbitale unvollständig gefüllter Schalen ist nun darauf zu achten, dass der Gesamtspin **S** maximal ist (1. Hundsche Regel). Gibt es mehrere Möglichkeiten, einen maximalen Gesamtspin zu erhalten, so werden die Orbitale so besetzt, dass der Gesamtbahndrehimpuls L maximal wird (2. Hundsche Regel). Die Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl J lässt sich für weniger als halbvolle Schale berechnen gemäß $J = |L - S|$, für mehr als halbvolle Schalen gemäß $J = |L + S|$ (3. Hundsche Regel). Ist sie genau halbvoll, so ist $L = 0$ und damit $J = |L - S| = |L + S| = |S|$. Die Tatsache, dass halbvolle Schalen einen verschwindenden Gesamtbahndrehimpuls haben, also $L = 0$, wird auch in manchen Lehrbüchern als weitere Hundsche Regel aufgeführt. Sie folgt jedoch unmittelbar aus der hier vorge-

stellten 1. Hundschen Regel und wird daher nicht extra aufgezählt. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über die Hundschen Regeln. Die entsprechende Besetzung der Orbitale ist für die für die sog. 3d-Übergangsmetalle und Zn in Abb. 3.1 schematisch dargestellt. Diese Metalle zeichnen sich durch eine teilweise gefüllte 3d-Schale aus, dabei gilt es zu beachten, dass die besetzte 4s-Schale energetisch niedriger liegt und daher im Allgemeinen zuerst gefüllt wird, bevor Elektronen in 3d-Niveaus gelangen. (Bei der Ionisierung dieser Metalle werden allerdings zuerst die 4s-Elektronen entfernt.) Zwei Ausnahmen bilden Cr und Cu. Bei diesen Elementen trägt die Faustregel, dass halb oder vollzählig gefüllte Schalen besonders stabil sind, dazu bei, dass nur 1 Elektron im 4s-Zustand zu finden ist, obwohl die 3d-Schale bereits halb (im Falle des Cr) oder vollständig (im Falle des Cu) gefüllt ist. Bei bekannter Elektronenkonfiguration lässt sich die Besetzung der Atomorbitale im Grundzustand mit Hilfe der Hundschen Regeln eindeutig bestimmen. Da die Bahndrehimpuls-Quantenzahl im 4s-Zustand $l = 0$ beträgt und somit die magnetische Quantenzahl $m_l = 0$ ist, gibt es nur ein Atomorbital, dass mit maximal zwei Elektronen besetzt werden kann. In der 3d-Schale ist $l = 2$ und es gibt fünf Atomorbitale mit $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$. Diese Schale wird nun so aufgefüllt, dass der Gesamtspin maximal wird und der Gesamtbahndrehimpuls maximal wird. Berechnet man nun noch den

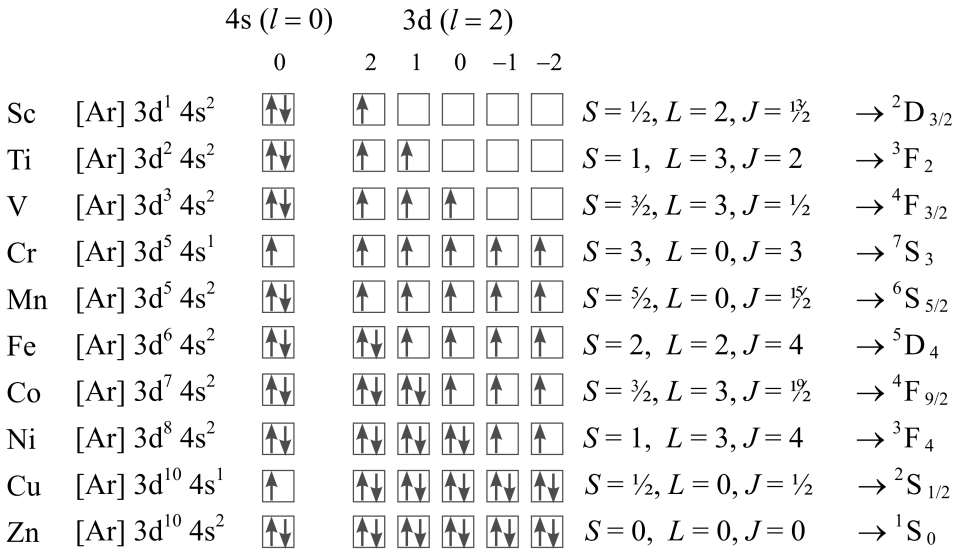


Abbildung **3.1** Besetzung der Schalen der 3d-Übergangsmetalle schematisch im Orbitalmodell mit Gesamtspin **S**, Gesamtbahndrehimpuls **L**, Gesamtdrehimpuls **J** gemäß den Hundschen Regeln sowie dem resultierenden Termsymbol $^{2S+1}L_J$.

Gesamtdrehimpuls nach der 3. Hundschen Regel, so lässt sich der Grundzustand mit einem Termsymbol beschreiben. Termsymbole werden z.B. bei Atomen und Molekülen zur Kennzeichnung von Energieniveaus verwendet und setzt sich zusammen aus der Gesamtbahndrehimpuls-Quantenzahl L, der Gesamtspin-Quantenzahl S bzw. der sog. *Multiplizität* $2S+1$ sowie der Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl J. Für die Werte von $L = 0, 1, 2, 3, 4, ...$ werden der Reihe nach die Buchstaben S, P, D, F, G, ... verwendet in der Schreibweise

$$^{2S+1}L_J.$$

So ergibt sich z.B. für Fe: $S = 5\,\frac{1}{2} + 1\,(-\frac{1}{2}) = 2$, $L = 2+1+0-1-2+2 = 2$ und somit für diese mehr als halbvolle Schale eine Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl $J = |S + L| = 4$. Als Termsymbol lässt sich Fe im Grundzustand also schreiben als $^5\mathrm{D}_4$. Für Cu ist die 3d-Schale bereits vollständig gefüllt, es findet sich nur ein unkompensierter Spin im 4s-Zustand. Also ergibt sich mit $L = 0$, $S = J = \frac{1}{2}$ als Termsymbol $^2\mathrm{S}_{1/2}$.

3.2 Magnetisches Spin- und Bahnmoment

Das gesamte magnetische Moment eines Atoms beinhaltet einen Beitrag der Elektronenhülle und einem meist deutlich schwächeren Beitrag des Kernmoments. Das magnetische Moment der Elektronenhülle wiederum setzt sich zusammen aus dem magnetischen Bahnmoment, das mit dem Bahndrehimpuls des Elektrons verknüpft ist, und dem magnetischen Spinmoment, das durch den Spin des Elektrons hervorgerufen wird. Wie wir später noch sehen werden, ist im Allgemeinen das Kernmoment vernachlässigbar klein im Vergleich zum magnetischen Moment der Elektronenhülle.
Im Folgenden wird die Verknüpfung zwischen Bahndrehimpuls eines Elektrons und dessen magnetischen Bahnmoments ausgehend von der klassischen Betrachtung hergeleitet bevor es dann das magnetische Spinmoment des Elektrons vorgestellt wird, für das es kein klassisches Analogon gibt. Um einen Ausdruck für das magnetische Bahnmoment eines Elektrons formulieren zu können, wird das Elektron auf seiner Bahn wie ein Kreisstrom aufgefasst mit $I = -e\omega/(2\pi)$, der um eine Fläche $S = \pi R^2$ mit

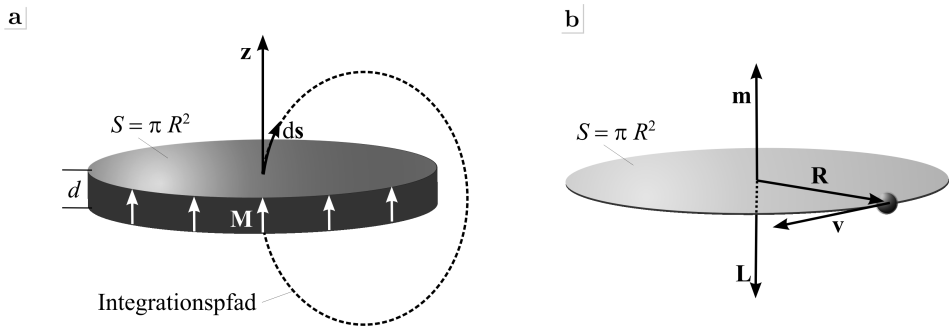


Abbildung **3.2**
a: Scheibe der Dicke d mit endlicher Magnetisierung und Integrationspfad zur Herleitung des magnetischen Bahnmoments eines Elektrons.
b: Zur Definition des magnetischen Bahnmoments eines Elektrons auf einer Kreisbahn.

der Winkelgeschwindigkeit ω fließt. Wie schon in Abb. 2.4 skizziert, soll die Flächennormale zu S entlang der z-Richtung liegen. Um diesen mit einem magnetischen Moment in Verbindung bringen zu können, liegt die Betrachtung einer dünnen magnetischen Scheibe bzw. eines flachen Zylinders mit der Oberfläche S und der Dicke d nahe, die eine Magnetisierung entlang der z-Richtung aufweist. Dies ist in Abb. 3.2a skizziert. Für das Umlaufintegral entlang des dort skizzierten Integrationspfades gilt

$$\oint \mathbf{H} \cdot \mathrm{d}\mathbf{s} = 0, \tag{3.1}$$

da das Entmagnetisierungsfeld H_N im Innern der Scheibe dem Streufeld im Außenraum entgegengesetzt ist (vgl. Abschnitt 2.3). Wird nun ausgenutzt, dass $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ ist, also $\mathbf{H} = \mathbf{B}/\mu_0 - \mathbf{M}$, ergibt sich:

$$\frac{1}{\mu_0} \oint \mathbf{B} \cdot \mathrm{d}\mathbf{s} - \oint_0^d \mathbf{M} \cdot \mathrm{d}\mathbf{s} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\mu_0} \oint \mathbf{B} \cdot \mathrm{d}\mathbf{s} = \oint_0^d \mathbf{M} \cdot \mathrm{d}\mathbf{s} = Md. \tag{3.2}$$

Für einen Kreisstrom entspricht die linke Seite der Gleichung gerade dem Strom I, was direkt aus der Integralform der Maxwell-Gleichung $\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j}$ folgt:

$$\frac{1}{\mu_0} \oint \mathbf{B} \cdot \mathrm{d}\mathbf{s} = \iint_A \mathbf{j} \cdot \mathrm{d}\mathbf{A} = I, \tag{3.3}$$

also $I = Md$. Nutzt man nun noch aus, dass das magnetische Moment homogener Körper dem Produkt aus Magnetisierung und Volumen entspricht

und das Volumen der dünnen Scheibe gegeben ist durch $V = Sd$, erhält man für den Betrag des magnetischen Moments:

$$|\mathbf{m}| = MV = MSd = \frac{I}{d}Sd = SI = \pi R^2 I. \tag{3.4}$$

Ausgehend von einem Elektron der Ladung $-e$, das sich mit einer Winkelgeschwindigkeit ω auf einer Kreisbahn bewegt, ergibt sich somit

$$|\mathbf{m}| = \left|\pi R^2 \frac{-e\omega}{2\pi}\right| = \left|-\frac{e\omega R^2}{2}\right|. \tag{3.5}$$

Diese Gleichung lässt sich auch vektoriell schreiben, da wie aus Abb. 3.2 ersichtlich ist, die Magnetisierung und damit das magnetische Moment entlang der z-Richtung liegt ebenso wie der Pseudovektor der Winkelgeschwindigkeit $\boldsymbol{\omega}$. Mit der Definition der Geschwindigkeit $\mathbf{v} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}$ und der Verwendung der Graßmann-Identität[1] ergibt sich daraus

$$\mathbf{m} = -\frac{e}{2}(\mathbf{R} \times \mathbf{v}). \tag{3.6}$$

Diesen Ausdruck kann man nun mit mit dem klassischen Bahndrehimpuls eines Elektrons der Masse m_{el} vergleichen, der sich formal schreiben lässt als

$$\mathbf{L} = m_{el}(\mathbf{R} \times \mathbf{v}) = m_{el}R^2\boldsymbol{\omega}. \tag{3.7}$$

Durch Kombination der beiden letzten Gleichung erhält man nun einen klassischen Ausdruck für das magnetische Bahnmoment:

$$\mathbf{m} = -\frac{e}{2m_{el}}\mathbf{L}. \tag{3.8}$$

Geht man nun über zu einer quantenmechanischen Betrachtung, so ist der Erwartungswert von $\mathbf{L}$ keine Observable, sondern nur die Komponente entlang einer Quantisierungsachse (hier entlang z), die durch ein angelegtes Feld definiert ist. Der Erwartungswert $\langle L_z \rangle$ eines einzelnen Elektrons mit Wellenfunktion ψ ist gegeben durch:

$$\langle \mathrm{L}_z \rangle = \langle \psi | \mathrm{L}_z | \psi \rangle = \hbar m_l. \tag{3.9}$$

[1] $\mathbf{R} \times \mathbf{v} = \mathbf{R} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}) = (\mathbf{R} \cdot \mathbf{R})\boldsymbol{\omega} - (\mathbf{R} \cdot \boldsymbol{\omega})\mathbf{R} = R^2\boldsymbol{\omega}$

Der Wert $\hbar m_l$ ist Eigenwert des Operators L_z. Der quantenmechanische Ausdruck des gemessenen magnetischen Moments in z-Richtung lässt sich damit schreiben als

$$\langle m^z_{orb}\rangle = -\frac{e}{2m_{el}}\langle \mathrm{L}_z\rangle = -\frac{e}{2m_e}\hbar\, m_l = -\mu_B\, m_l \tag{3.10}$$

$$= -\frac{\mu_B}{\hbar}\langle \mathrm{L}_z\rangle\,, \tag{3.11}$$

wobei $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_{el}}$ das Bohrsche Magneton definiert. Für Nukleonen ist das magnetische Moment analog über das sog. *Kernmagneton* $\mu_K = \frac{e\hbar}{2m_p}$ definiert mit der Protonenmasse m_p. Da die Protonenmasse jedoch ca. 1836 mal höher ist als das Bohrsche Magneton, ist das magnetische Moment entsprechend kleiner und in den meisten Fällen vernachlässigbar.
Für den Elektronenspin gibt es keine klassische Beschreibung. Er hat eine halbzahlige Spinquantenzahl und Eigenwerte $s_z = \pm\hbar/2$. Trotzdem erzeugt der Elektronenspin ein magnetisches Spinmoment, das ungefähr einem Bohrschen Magneton entspricht. Obwohl dies klassisch nicht nachvollziehbar ist, wird es experimentell beobachtet und wird in der Quantenmechanik durch die relativistische Dirac-Gleichung beschrieben. Berücksichtigt man also dieses um ca. den Faktor 2 höhere magnetische Moment, so erhält man:

$$\left\langle m^z_{spin}\right\rangle = -2\frac{\mu_B}{\hbar}\langle \mathrm{S}_z\rangle\,. \tag{3.12}$$

Den Betrag des Verhältnisses von magnetischem Bahnmoment zum Bahndrehimpuls bzw. von magnetischem Spinmoment und Spin nennt man *magnetogyrisches Verhältnis* γ. In vielen Lehrbüchern findet man auch die Bezeichnung gyromagnetisches Verhältnis, was allerdings sprachlich nicht korrekt ist. Das magnetogyrische Verhältnis unterscheidet sich für Bahnmagnetismus ($\gamma_l = \mu_B/\hbar = e/(2m_{el})$) und Spinmagnetismus ($\gamma_s = 2\mu_B/\hbar = e/(m_{el})$), ebenso wie der über $\gamma\hbar/\mu_B = g$ definierte sog. *g-Faktor* mit $g_l = 1$ bzw. $g_s = 2$. Für das gesamte magnetische Moment ergibt sich:

$$\boxed{\begin{aligned}\langle m^z_{tot}\rangle &= \left\langle m^z_{spin}\right\rangle + \langle m^z_{orb}\rangle = -\frac{\mu_B}{\hbar}\left(2\left\langle m^z_{spin}\right\rangle + \langle m^z_{orb}\rangle\right)\\ &= -\frac{\mu_B}{\hbar}\left(g_s\left\langle m^z_{spin}\right\rangle + g_l\langle m^z_{orb}\rangle\right).\end{aligned}} \tag{3.13}$$

Aufgrund der unterschiedlichen g-Faktoren ist das gesamte magnetische Moment nicht unbedingt kollinear zum Gesamtdrehmoment. Der Spin-g-Faktor zeigt des Weiteren noch eine Abweichung vom Wert 2, die einer Abweichung des magnetischen Spinmoments in der Größenodnung $10^{-3}\mu_B$ liegt. Dieser Unterschied lässt sich darauf zurückführen, dass die Dirac-Gleichung die Erzeugung und Vernichtung von Photonen und Elektron-Positron-Paaren bei der Ankopplung eines Elektrons an ein Magnetfeld nicht berücksichtigt. Entsprechende Korrekturen, die im Rahmen der Quantenelektrodynamik behandelt werden, liefern einen theoretischen Wert von

$$g_s^{theo} = 2.002\,319\,304\,8(8)$$

Experimente liefern derzeit einen Wert von

$$g_s^{exp} = 2.002\,319\,304\,361\,53(53)$$

Die Berechnung des g-Faktors und der Vergleich mit dem Experiment dient für Präzisionstests des Standardmodells der Elementarteilchen. Eine Methode zur Bestimmung des magnetogyrischen Verhälnisses ist der Einstein-de-Haas-Effekt, der 1915 von A. Einstein und W.J. de Haas entdeckt wurde. Dieser Effekt dient als ein makroskopischer Nachweis der Drehimpulse von Elektronenspin und Elektronenbahn und ist das einzige Experiment, das von A. Einstein veröffentlicht wurde. Dabei hängt ein magnetisierbarer Stab an einem Faden in einer Spule mit vertikaler magnetischer Flussdichte (Abb. 3.3). Beim Umkehren der Stromrichtung durch die Spule kehrt sich auch die Magnetisierung des Stabes um. Das heißt, die Ausrichtung der

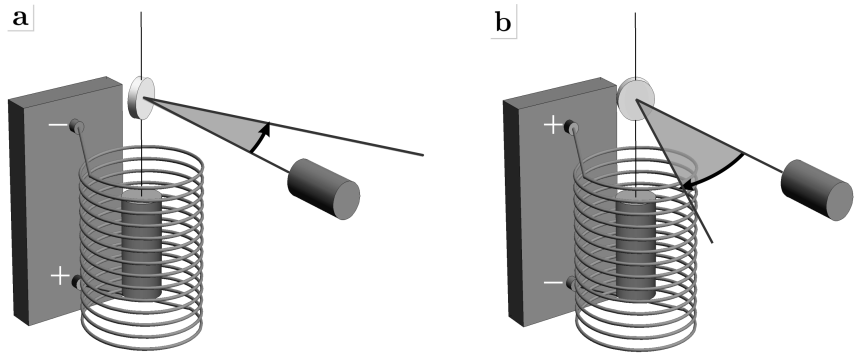


Abbildung **3.3**
Skizze des Aufbaus zum Einstein-de-Haas-Experiment für verschiedene Richtungen der magnetischen Flussdichte (Abb. nach [31]).

atomaren magnetischen Momente bzw. die atomaren Drehimpulse ändern ihre Richtung. Da der Drehimpuls jedoch eine Erhaltungsgröße ist, muss nun ein genauso großer äußerer Drehimpuls in Gegenrichtung entstehen, der den Stab in Rotation versetzt. Diese Rotation kann mit einem Spiegel und Lichtzeiger gemessen werden. Wird nun noch das magnetische Moment des Stabes bestimmt, kann dieses Experiment genutzt werden um den g-Faktor zu bestimmen und damit Rückschlüsse darauf zu ziehen, ob das makroskopische magnetische Moment des Stabes hauptsächlich auf Spinmagnetismus oder Bahnmagnetismus zurückzuführen ist. In dem Originalversuch erhielten Eintein und de Haas allerdings sehr ungenaue Werte, die sie als $g \approx 1$ interpretierten also einen dominierenden Bahnmagnetismus vermuteten und ihre Arbeit daher auch unter dem Titel *Experimenteller Nachweis der Ampèreschen Molekularströme* veröffentlichten [30]. Heute weiß man, dass der Spinmagnetismus im Allgemeinen in magnetisierbaren Festkörpern dominiert und tatsächlich liefern Experimente mit einem verfeinerten Aufbau nach Einstein und de Haas $g \approx 2$.

3.2.1 Stern-Gerlach-Experiment

Die Richtungsquantelung des Spins und seines magnetischen Moments wurde erstmals 1922 von O. Stern und W. Gerlach experimentell nachgewiesen. Zu dieser Zeit war jedoch der Elektronenspin noch unbekannt, sodass das Ergebnis damals als eine Bestätigung des Bohrschen Atommodells fehlinterpretiert wurde. In dem Versuch wird ein Strahl elektrisch neutraler Ag-Atome aus einem Ofen durch ein Blendensystem kollimiert entlang der x-Richtung in ein inhomogenes Feld der magnetischen Flussdichte mit einem starken Gradienten $\partial B/\partial z$ geschickt wie es in Abb. 3.4 skizziert ist. Der Gradient ist parallel zum Feld der Flussdichte und senkrecht zur Richtung des Ag-Strahls. Auf ein magnetisches Moment wirkt somit gemäß Gleichung (2.8) eine Kraft

$$F_z = m_z \frac{\partial B_z}{\partial z}. \tag{3.14}$$

O. Stern und W. Gerlach beobachteten nun, dass der Atomstrahl nach Passieren des magnetischen Gradientenfeldes in zwei Teilstrahlen aufgespalten

war, wobei ein Teilstrahl nach oben und einer nach unten abgelenkt wurde. Um zu zeigen, dass es keine klassische Erklärung für dieses Ergebnis gibt, sollen im Folgenden zuerst zwei einfache klassische Fälle betrachtet werden: Ein Strahl aus idealen magnetischen Dipolen und kleine Kompassnadeln (Stabmagnete). Wird ein Strahl räumlich zufällig orientierter idealer magnetische Dipole in das magnetische Gradientenfeld geschickt, so hängt die z-Komponente des Dipols und damit die Stärke der Auslenkung von dem Winkel θ zwischen magnetischem Moment und der z-Achse ab, sodass gilt

$$F_z = m_z \frac{\partial B_z}{\partial z} = m \cos\theta \frac{\partial B_z}{\partial z}. \tag{3.15}$$

Da alle Winkel θ vorkommen, erhält man eine kontinuierliche Auffächerung des Strahls entlang z und man erhält auf einem Schirm ein wie in Abb. 3.4b (oben) skizzierte Verteilung. Die Querschnittform des aufgefächerten Strahls hängt dabei vom Blendensystem und dem Verlauf des Gradientenfeldes in x-Richtung ab. Wegen Energie- und Drehimpulserhaltung ist es nicht möglich, dass sich die idealen magnetischen Dipolmomente ausrichten wie man es von einer Kompassnadel kennt. Sie bleiben in der Orientierung, in der sie in das magnetische Gradientenfeld eingetreten sind. Nimmt man nun aber einen Strahl zufällig orientierter winziger Stabmagnete oder Kompassnadeln, so stellen sich diese parallel zum Feld der äußeren Flussdichte ein. Dies ist möglich, da die Ausrichtung der magnetischen Momente bei gleichzeitiger entsprechender Rotation des gesamten Körpers Energie-

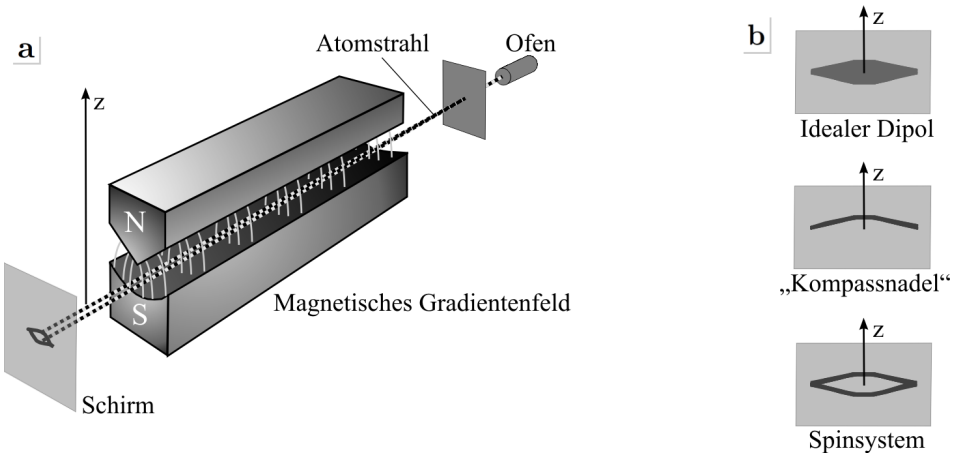


Abbildung **3.4**
a: Skizze des Aufbaus zum Stern-Gerlach-Experiment
b: Querschnitt des abgelenkten Strahls für verschiedene Systeme.

und Drehimpulserhaltung genügt (vgl. hierzu auch das Einstein-de-Haas-Experiment im vorherigen Abschnitt). Dauert die Ausrichtung länger als die Flugzeit durch den Magneten, so erhält man eine Auffächerung ähnlich der für die idealen magnetischen Dipole. Haben sich alle Kompassnadeln orientiert ($\theta = 0$) bevor sie den Magneten verlassen haben, so werden alle maximal im Gradientenfeld ausgelenkt und man erhält die in Abb. 3.4b (Mitte) skizzierte Ablenkung des Strahls. Das wurde z.B. für Co-Cluster, kleine Partikel aus ca. 115 Co-Atomen, gefunden [32] und ist in Abb. 3.5 zu sehen. Wie man sieht, geht der Strahl aus Co-Clustern ohne externes Magnetfeld gerade durch den Magneten. Im magnetischen Gradientenfeld wird der Strahl jedoch messbar abgelenkt. Mit zunehmender Stärke des Gradienten wird die Ablenkung größer. Ein solcher Versuchsaufbau wird dazu genutzt, um das magnetische Moment solcher Cluster zu bestimmen. Findet anschließend noch eine Massenbestimmung statt, können so Rückschlüsse auf das magnetische Moment pro Atom in solchen Clustern gezogen werden [33–35].

Die Ag-Atome im Stern-Gerlach-Experiment wurde nun allerdings zu gleichen Teilen nach oben oder nach unten abgelenkt wie in Abb. 3.4b (unten), wobei es keine Atome gab, die nicht oder weniger als maximal ausgelenkt wurden. Dies ist nur mit der Quantenmechanik nachvollziehbar. Die Ag-Atome haben im Grundzustand eine Elektronenkonfiguration [Kr] $4d^{10}\ 5s^1$, d.h. der Gesamtbahndrehimpuls ist $L = 0$, der Gesamtspin ist $S = \frac{1}{2}$. Somit zeigen die Ag-Atome einen reinen Spinmagnetismus. Für das magnetische Spinmoment entlang der Quantisierungsachse gilt nach Gleichung (3.12) $\left\langle m^z_{spin} \right\rangle = -2\frac{\mu_B}{\hbar} \langle S_z \rangle = -2\mu_B m_s$. Da die magnetische Spinquantenzahl nur die Werte $\pm\frac{1}{2}$ annehmen kann, beträgt die Auslenkung des Stahls aus Ag-Atomen:

$$F_z = \pm 2\mu_B m_s \frac{\partial B_z}{\partial z}. \tag{3.16}$$

Das Minuszeichen gilt dabei für $m_s = +\frac{1}{2}$, also Spin-up-Elektronen, und das Pluszeichen für $m_s = -\frac{1}{2}$, also Spin-down-Elektronen. Die Zuordnung zu Spin-up- oder Spin-down-Elektronen erfolgt über Wahrscheinlichkeiten, die abhängig sind von der Orientierung des Spins relativ zur Quantisierungsachse z. Das Superpositionsprinzip der Quantenmechanik besagt nämlich,

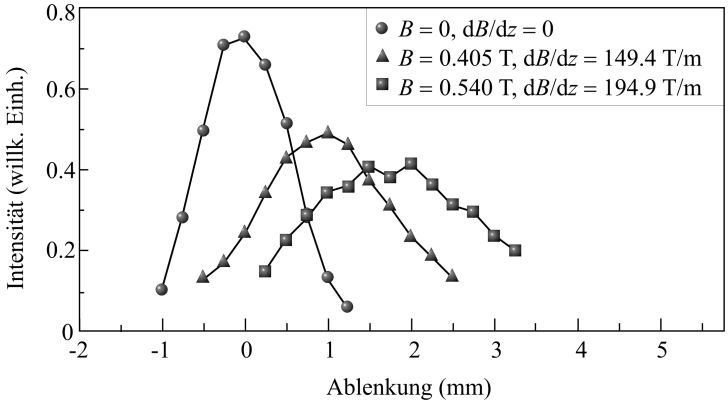


Abbildung **3.5** Ablenkung kleiner Cluster aus ca. 115 Atomen im magnetischen Gradientenfeld. Daten aus [32]

dass ein Spin **S** in beliebiger Orientierung relativ zu einer Quantisierungsachse (hier die Richtung der magnetischen Flussdichte $\mathbf{B}||\mathbf{e}_z$) beschrieben werden kann als Superposition eines Spins parallel zu **B** (Spin-up, $\uparrow$) und antiparallel zu **B** (Spin-down, $\downarrow$). Eine allgemeine Spinwellenfunktion hat die Form

$$\chi = u_1 \left|\uparrow\right\rangle + u_2 \left|\downarrow\right\rangle , \tag{3.17}$$

wobei u_1 und u_2 komplexe Zahlen sind mit $|u_1|^2 + |u_2|^2 = 1$. Ein Spin einer beliebigen Orientierung relativ zu ist mit der Wahrscheinlichkeit $u_1 u_1^*$ im Spin-up-Zustand $|\uparrow\rangle$ und mit der Wahrscheinlichkeit $u_2 u_2^*$ im Spin-down-Zustand $|\downarrow\rangle$. Ist der Spin genau senkrecht zu **B** (also $\theta = 90°$), so ist $|u_1| = |u_2| = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Während ein klassischer magnetischer Dipol in dieser Orientierung keine Ablenkung im magnetischen Gradientenfeld erfährt ($\cos 90° = 0 \Rightarrow F_z = 0$), so wird der Spin mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% nach oben und mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% nach unten abgelenkt.

Wie anfangs bereits erwähnt, wurde das Experiment von O. Stern und W. Gerlach durchgeführt und interpretiert, als der Elektronenspin noch nicht bekannt war [37–39]. Zu dieser Zeit war das Bohrsche Atommodell weit verbreitet, in dem Elektronen strahlungsfrei auf bestimmten Bahnen um den Atomkern kreisen. Das dabei erzeugte magnetische Moment hat zwei Einstellungsrichtungen entsprechend einer Rotation im Uhrzeigersinn oder entgegen dem Uhrzeigersinn. Hinzu kommt nach Sommerfeld, dass der Bahndrehimpuls quantisiert ist und nur ganz bestimmte diskre-

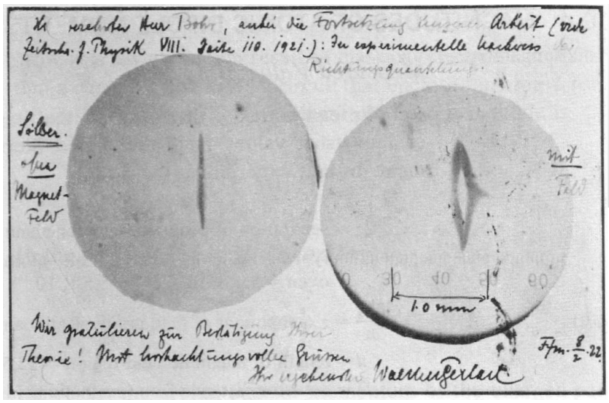


Abbildung **3.6**
Postkarte von W. Gerlach an N. Bohr [40].

te Winkel mit der Richtung eines äußeren Magnetfeldes bilden kann. Obwohl O. Stern einige Jahre zuvor noch zusammen mit M. von Laue vereinbart hatte, die Beschäftigung mit der Physik aufzugeben, wenn „an diesem Bohrschen Unsinn etwas dran wäre“ [36], sollte das Experiment zeigen, dass das Verhalten der Atome im magnetischen Gradientenfeld mit dem Bohr-Sommerfeldschen Atommodell verträglich ist. W. Gerlach schickte daher auch eine Postkarte mit einer Kopie der veröffentlichten Daten an N. Bohr mit Glückwünschen zur Bestätigung seines Atommodells (s. Abb. 3.6): „Hochverehrter Herr Bohr, anbei die Fortsetzung unserer Arbeit (siehe Zeitschr. f. Physik VIII, Seite 110. 1921.): Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung. [linke Abbildung:] Silber. ohne Magnetfeld [rechte Abbildung:] mit Feld. Wir gratulieren zur Bestätigung Ihrer Theorie! Mit hochachtungsvollen Grüßen, Ihr ergebenster Walther Gerlach. Ffm 8/2/22“. Weitere Details und Anekdoten zum Stern-Gerlach-Experiment gibt es in dem kurzen Artikel von B. Friedrich und D. Herschbach [40].

3.2.2 Mott-Detektor

Möchte man nun die Spin-Zustände freier Elektronen voneinander trennen, so ist das mit einem Aufbau nach Stern-Gerlach nicht möglich. Da Elektronen eine elektrische Ladung tragen, überwiegt die Ablenkung in einem makroskopischen Magnetfeld aufgrund der Lorentz-Kraft bei weitem den kleinen Effekt der Spinaufspaltung bei typischerweise kleinen Feldgradienten um Größenordnungen. In dem Stern-Gerlach-Versuch hat dies nur

funktioniert, da elektrisch neutrale Atome einen Gesamtspin trugen. Eine Möglichkeit, einen starken Feldgradienten auszunutzen, ist die *Mott-Streuung*. Sie wurde benannt nach N.F. Mott, der diese Möglichkeit vorschlug [41]. Dabei werden hochenergetische, relativistische Elektronen auf ein Target gelenkt, z.B. eine Au-Folie. Aus Sicht der Elektronen werden die positiven Atomrümpfe mit hoher Geschwindigkeit auf die Elektronen beschleunigt. Wie in Abb. 3.7 skizziert, führt die beschleunigte (positive) Ladung zu einem magnetischen Wirbelfeld, das einen starken radialen Feldgradienten aufweist. Zu der Streuung im Coulomb-Potential, wie es von der Rutherford-Streuung bekannt ist, kommt nun noch die Wechselwirkung des magnetischen Spinmoments des Elektrons mit der magnetischen Flussdichte des Wirbelfeldes hinzu. Betrachtet man die Richtung der Ablenkung für Spin-up- und Spin-down-Elektronen, so stellt man fest, dass die Spin-up-Elektronen nach rechts und die Spin-down-Elektronen nach links zusätzlich abgelenkt werden. Man spricht dabei von einer *Links-Rechts-Asymmetrie*. Für die Spin-down-Elektronen ist das in Abb. 3.7 skizziert. Aufgrund des negativen Vorzeichens in Gleichung (3.12), die Spin und magnetisches Spinmoment miteinander verknüpft, weist das magnetische Spinmoment in diesem Fall nach oben. Passiert es den positiven Atomrumpf auf der linken Seite (linkes Bild), so ist das magnetische Spinmoment antiparallel zur magnetischen Flussdichte ausgerichtet. Wie beim Stern-Gerlach-Versuch wird das Elektron nun in die Richtung des abnehmenden Feldgradienten abgelenkt, d.h. weg vom Atomrumpf, weiter nach links. Passiert es den positiven Atomrumpf auf der rechten Seite, so ist das magnetische Spinmoment nun parallel zur magnetischen Flussdichte ausgerichtet und das Elektron

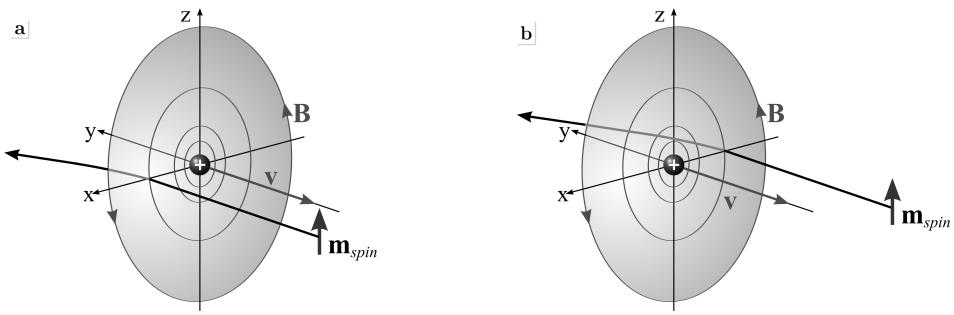


Abbildung **3.7** Schematische Darstellung der Mott-Streuung eines Spin-down-Elektrones.

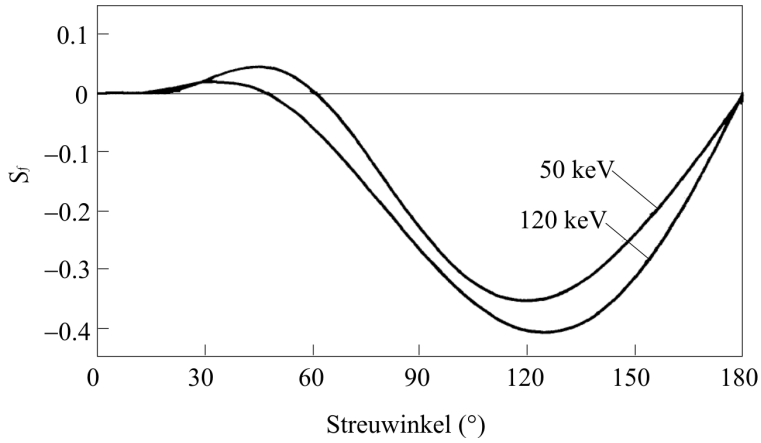


Abbildung **3.8** Sherman-Funktion von Au zum Zusammenhang zwischen Spinpolaristion eines Elektronenstrahls und detektierbare Asymmetrie in der Mott-Streuung. Abb. nach [42]

wird in die Richtung des zunehmenden Feldgradienten abgelenkt, also zum Atomrumpf hin, ebenfalls nach links. Das heißt, egal auf welcher Seite das Elektron den Atomrumpf passiert, es erfährt immer eine Ablenkung nach links, wenn sein magnetisches Spinmoment nach oben weist (Spin-down-Zustand). Weist sein magnetisches Moment nach unten (Spin-up-Zustand), so erfährt es eine Ablenkung nach rechts. (Zum Nachweis einer longitudinalen Spinpolarisation ist diese Methode übrigens nicht geeignet, dafür müsste die Spin-Polaristion zuerst in eine transversale überführt werden.) Möchte man nun die transversale Spinpolarisation eines Elektronenstrahls $P_\perp$ bestimmen, d.h. ein mögliches Ungleichgewicht zwischen Spin-up- und Spin-down-Elektronen, so kann man die Intensitäten der unter dem gleichen Winkel nach links oder rechts gestreuten Elektronen (I_L bzw. I_R) miteinander vergleichen:

$$P_\perp = \frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{n_\uparrow + n_\downarrow} = S_f^{-1} \frac{I_R - I_L}{I_R + I_L}. \tag{3.18}$$

Dabei ist S_f die sog. *Sherman-Funktion*, die abhängig ist vom Target-Element, dee Elektronenenergie und dem Winkel. Da die gemessene Asymmetrie für eine bestimmte Polarisation möglichst groß sein soll, sollte die Sherman-Funktion einen möglichst hohen Wert liefern. Für Au hat die Sherman-Funktion einen recht hohen Wert von ca. 0.4 bei einem Streuwinkel von 120° und einer Elektronenenergie von 120 keV wie in Abb. 3.8 gezeigt ist. Die Polarisation, die so gemessen wird, ist immer senkrecht zur

Streuebene, d.h. senkrecht zu der Ebene, in der die Impulsvektoren einfallender und gestreuter Elektronen liegen. Einige Anwendungen spinpolarisierter Detektion werden in späteren Abschnitten behandelt werden, insbesondere zur mikroskopischen Abbildung von Magnetisierungsdomänen.

3.2.3 Spin-Bahn-Wechselwirkung

Im Folgenden soll die Kopplung von Bahndrehimpuls und Spin genauer beschrieben werden. Zunächst wird hier ein einzelnen Elektron betrachtet mit Spin $\mathbf{s}$ und Bahndrehimpuls $\mathbf{l}$. Das Ergebnis für die Spin-Bahn-Wechselwirkung kann jedoch ohne weiteres auf den Gesamtspin $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$ und den Gesamtbahndrehimpuls $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$ eines Atoms mit Ordnungszahl Z übertragen werden. Im Ruhesystem des Elektrons bewegt sich der Atomkern mit der Ladung $+Ze$ und das Elektron und es ergibt sich ein Wirbelfeld der magnetischen Flussdichte zu

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j}. \tag{3.19}$$

Bei der Rücktransformation in das Schwerpunktsystem des Atoms, in dem der Atomkern im wesentlichen ruht, gilt für diese zusätzliche magnetische Induktion

$$\mathbf{B}^* = -\frac{\mathbf{v} \times \mathbf{E}}{2c^2}. \tag{3.20}$$

Dabei gilt $\mathbf{B}^* = -\frac{\mathbf{v}\times\mathbf{E}}{c^2}$, wenn die beiden Ruhesysteme mit konstanter Geschwindigkeit $|\mathbf{v}| \ll c$ relativ zueinander bewegen [29, 46]. Tritt nun noch eine zusätzliche Beschleunigung senkrecht zu $\mathbf{v}$ auf, wie es hier auf der Kreisbahn der Fall ist, tritt ein relativistischer Korrektur-Faktor vom Wert $1/2$ auf, der sog. *Thomas-Faktor*. Wie z.B. im Lehrbuch von J.D. Jackson [46] ausführlich behandelt, beruht diese Korrektur auf einem rein kinematischen Effekt. Da das Ruhesystem des Elektron eine Beschleunigung senkrecht zu $\mathbf{v}$ erfährt, dreht es sich aus Sicht des Atomkerns pro Umlauf zusätzlich einmal um sich selbst. Wird nun das elektrische Feld durch das elektrostatische Skalarpotential Φ ausgedrückt gemäß $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$, erhält

man

$$\mathbf{B}^* = \frac{1}{2c^2}\,\mathbf{v}\times\nabla\Phi = \frac{1}{2m_{el}c^2}\,\mathbf{p}\times\nabla\Phi. \tag{3.21}$$

Wird noch die sphärische Symmetrie des elektrostatischen Potentials ausnutzt, d.h. $\nabla\Phi(r) = \frac{\mathbf{r}}{r}\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}r}$ sowie für den Bahndrehimpuls $\mathbf{L} = \mathbf{r}\times\mathbf{p}$, ergibt sich

$$\mathbf{B}^* = \frac{1}{2m_{el}c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}r}\,\mathbf{p}\times\mathbf{r} = -\frac{1}{2m_{el}c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}r}\,\mathbf{l}. \tag{3.22}$$

Der zusätzliche Beitrag zum Hamilton-Operator durch die Wechselwirkung des magnetischen Spinmoments in dieser durch die Bahnbewegung erzeugten magnetischen Flussdichte ergibt sich somit zu

$$\boxed{\begin{aligned}\mathrm{H}_{SO} &= +\frac{1}{2m_{el}c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}r}\,\mathbf{m}_{spin}\cdot\mathbf{L} = -\frac{g_s\mu_B}{\hbar}\frac{1}{2m_{el}c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}r}\,\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}\\ &= \xi(r)\,\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}.\end{aligned}} \tag{3.23}$$

Dabei ist der Erwartungswert $\lambda = \hbar^2\,\langle\xi(r)\rangle$ die sog. *Spin-Bahn-Kopplungskonstante*. Da $\mathrm{d}\Phi/\mathrm{d}r < 0$ ist, ist $\xi(r) > 0$. Im Folgenden soll $\xi(r)$ berechnet werden für das einfache elektrostatische Potential $\Phi = Ze/(4\pi\epsilon_0 r)$.

$$\begin{aligned}\xi(r) &= -\frac{g_s\mu_B}{\hbar}\frac{1}{2m_{el}c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}r} = \frac{g_s\mu_B}{\hbar}\frac{1}{2m_{el}c^2}\frac{1}{r}\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{g_s\mu_B Ze}{8\pi\hbar\epsilon_0 c^2 m_{el} r^3}\\ &= \frac{g_s\mu_B\mu_0 Ze}{8\pi\hbar m_{el} r^3} = \frac{g_s\mu_0 Ze^2}{16\pi m_{el}^2 r^3} \approx \frac{\mu_0 Ze^2}{8\pi m_{el}^2 r^3}\end{aligned} \tag{3.24}$$

Dabei wurde noch ausgenutzt, dass $\epsilon_0 c^2 = 1/\mu_0$, $\mu_B/\hbar = e/(2m_{el})$ und $g_s \approx 2$ ist. Mit $\mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2 + 2\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} + \mathbf{S}^2$ lässt sich Gleichung (3.23) umschreiben zu

$$\mathrm{H}_{SO} = \xi(r)\,\mathbf{S}\cdot\mathbf{L} = \frac{\xi(r)}{2}\left(\mathbf{J^2} - \mathbf{L^2} - \mathbf{S}^2\right). \tag{3.25}$$

Die Energieniveaus des Atoms ohne Spin-Bahn-Kopplung erfahren so eine Aufspaltung gegeben durch

$$\Delta E_{SO} = \langle\mathrm{H}_{SO}\rangle = \frac{\lambda}{2}\left(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)\right). \tag{3.26}$$

Die Spin-Bahn-Kopplungskonstante liegt in den meisten Fällen in der Größenordnung 10–100 meV. Sie ist in Abbildung 3.9 für die Valenzelektronen neutraler Atome im Grundzustand als Funktion der Ordnungszahl dargestellt.

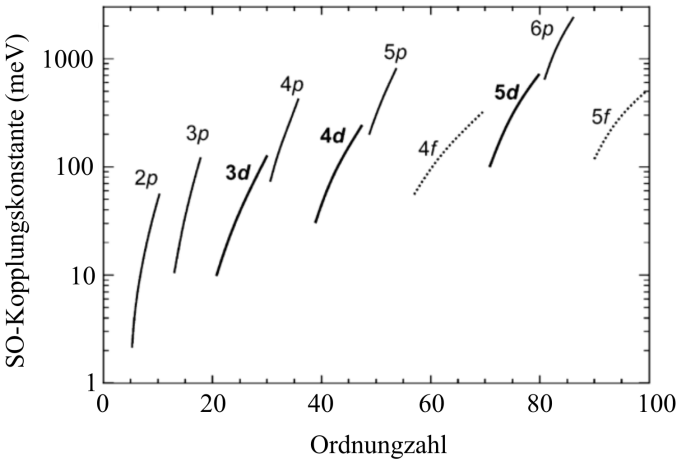


Abbildung **3.9** Spin-Bahn-Kopplungskonstanten λ als Funktion der Ordnungszahl [29].

3.3 Atome im homogenen Magnetfeld

Im Folgenden soll nun das Verhalten von Atomen im Magnetfeld beschrieben werden, insbesondere deren magnetische Suszeptibilität. Dabei geht es noch nicht um dynamische Prozesse. Die Spin-Bahn-Kopplung wird hier ebenfalls vorerst nicht berücksicht. Betrachtet man nun den Hamilton-Operator eines Atoms mit Z Elektronen zunächst ohne äußeres Magnetfeld, so lautet dieser:

$$\mathrm{H}_0 = \sum_{i=1}^{Z} \frac{1}{2m_{el}} \mathbf{p}_i^2 + V(\mathbf{r}_1, ...\mathbf{r}_Z), \tag{3.27}$$

wobei der erste Summand die kinetische Energie widerspiegelt und der zweite Summand das Coulomb-Potential. In einem zusätzlichen äußeren Magnetfeld mit dem Vektorpotential $\mathbf{A}$ der magnetischen Flussdichte, beträgt die kinetische Energie

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m_{el} \mathbf{v}^2 = \frac{1}{2m_{el}} \left(\mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r})\right).$$

Das Vektorpotential $\mathbf{A}$ wird hier so gewählt, dass die Coulomb-Eichung $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ erfüllt ist, insbesondere $\mathbf{A} = \frac{1}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{r})$. Allgemein ist die Energie eines magnetischen Moments im Feld einer magnetischen Flussdichte gegeben durch: $E_{mag} = \mathbf{m} \cdot \mathbf{B}$, sodass man im Falle des magnetischen Spinmoments

$$E_{mag} = \frac{g_s \mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}$$

erhält und somit für den Hamilton-Operator eines Atoms mit Z Elektronen im Magnetfeld

$$
\begin{aligned}
\mathrm{H} &= \sum_{i=1}^{Z} \frac{1}{2m_{el}} \left(\mathbf{p}_i + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)\right)^2 + \frac{g_s \mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} + V(\mathbf{r}_1, ...\mathbf{r}_Z) \\
&= \sum_{i=1}^{Z} \frac{1}{2m_{el}} \mathbf{p}_i^2 + \sum_{i=1}^{Z} \frac{1}{2m_{el}} 2\mathbf{p}_i e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^{Z} \frac{1}{2m_{el}} e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)^2 \\
&\qquad\qquad + \frac{g_s \mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} + V(\mathbf{r}_1, ...\mathbf{r}_Z) \\
&= \mathrm{H}_0 + \sum_{i=1}^{Z} \frac{e}{2m_{el}} 2\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^{Z} \frac{e^2}{2m_{el}} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)^2 + \frac{g_s \mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} \\
&= \mathrm{H}_0 + \frac{e}{2m_{el}} \sum_{i=1}^{Z} \mathbf{p}_i \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i) + \frac{e^2}{8m_{el}} \sum_{i=1}^{Z} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 + \frac{g_s \mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} \\
&= \mathrm{H}_0 + \frac{e}{2m_{el}} \sum_{i=1}^{Z} \mathbf{B} \cdot (\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i) + \frac{e^2}{8m_{el}} \sum_{i=1}^{Z} (B^2 y_i^2 + B^2 x_i^2) + \frac{g_s \mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} \\
&= \mathrm{H}_0 + \frac{e}{2m_{el}} \mathbf{B} \sum_{i=1}^{Z} \cdot \mathbf{L}_i + \frac{e^2 B^2}{8m_{el}} \sum_{i=1}^{Z} (y_i^2 + x_i^2) + \frac{g_s \mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} \\
&= \mathrm{H}_0 + \frac{e}{2m_{el}} \mathbf{B}\mathbf{L} + \frac{e^2 B^2}{8m_{el}} \sum_{i=1}^{Z} (\frac{1}{3} \left\langle r_i^2 \right\rangle + \frac{1}{3} \left\langle r_i^2 \right\rangle) + \frac{g_s \mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} \\
&= \mathrm{H}_0 + \underbrace{\frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L} + g_s \mathbf{S}) \cdot \mathbf{B}}_{\mathrm{H}_{para}} + \underbrace{\frac{e^2 B^2}{12 m_{el}} \sum_{i=1}^{Z} \left\langle r_i^2 \right\rangle}_{\mathrm{H}_{dia}} . \qquad (3.28)
\end{aligned}
$$

Dabei wurde bei den letzten Umformungen genutzt, dass $\mathbf{p}_i \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i) = \det(\mathbf{p}_i, \mathbf{B}, \mathbf{r}_i) = \det(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, \mathbf{B}) = \det(\mathbf{B}, \mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) = \mathbf{B} \cdot (\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i)$ sowie dass bei sphärischer Symmetrie gilt $x_i = y_i = \frac{1}{3} \langle r_i \rangle$. Der erste Term beschreibt das Atom ohne Magnetfeld, der zweite beinhaltet die magnetischen Momente der Elektronenhülle und deren Energie im Magnetfeld. Sie können sich so zum äußeren Feld orientieren, dass das Skalarprodukt negativ wird und so zu einer paramagnetischen Energieabsenkung führen. Der letzte Term ist immer positiv und führt zu einer diamagnetischen Energieerhöhung. Diese Energieänderungen sind sehr klein: Für eine magnetische Flussdichte von 1 T liegt der paramagnetische Term in der Größenordnung von 10^{-4} eV,

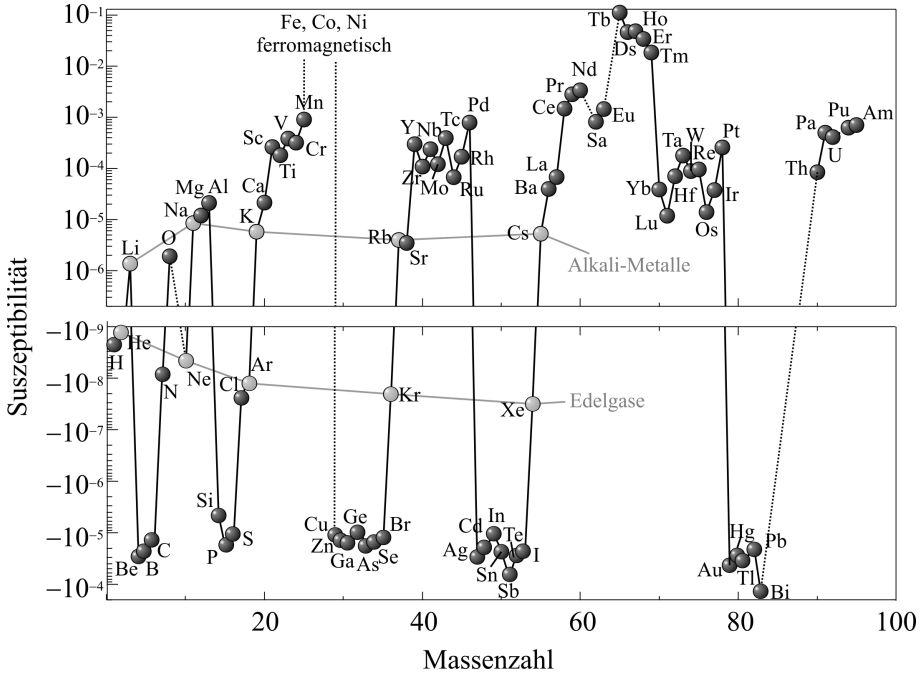


Abbildung **3.10** Atomare Suszeptibilität als Funktion der Ordnungszahl [43].

der diamagnetische in der Größenordnung von 10^{-9} eV. Somit können diese Effekte im Rahmen der Störungstheorie behandelt werden. Um die nötige Ordnung der Näherung im Rahmen der Störungstheorie zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität abzuschätzen, wird im Folgenden kurz die freie Energie betrachtet. Das Differential der freien Energie bei konstanter Teilchenzahl und konstantem elektrischen Feld lautet:

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V - m\mathrm{d}B, \tag{3.29}$$

sodass man durch die erste Ableitung das magnetische Moment m erhält und durch die zweite Ableitung die magnetische Suszeptibilität:

$$\chi = \frac{\mu_0}{V}\frac{\partial m}{\partial B} = -\frac{\mu_0}{V}\frac{\partial^2 F}{\partial B^2}. \tag{3.30}$$

Daher müssen bei der Betrachtung der Verschiebung der Energieniveaus durch das äußere Magnetfeld im Rahmen der quantenmechanischen Störungstheorie alle Terme bis zur quadratischen Ordnung in B berücksichtigt werden. Für die Verschiebung der Energieniveaus ergibt sich so:
wobei $|n\rangle$ den Eigenzustand des ungestörten Hamiltonoperators beschreibt, also des Atoms ohne äußeres Magnetfeld. Im Falle abgeschlossener Schalen

wie sie bei den Edelgasen zu finden sind, ist $L = S = J = 0$ und der paramagnetische Anteil verschwindet im Grundzustand. Daher sind Edelgase diamagnetisch. In Abb. 3.10 ist die Suszeptibilität als Funktion der Ordnungszahl für verschiedene Atome im Grundzustand gezeigt. Tatsächlich findet man Diamagnetismus bei den Edelgasen, während bei den Alkali-Atomen mit abgeschlossenen Schalen und einem zusätzlichen s-Elektron mit unkompensierten Spin Paramagnetismus vorliegt. Im Folgenden werden diese beiden Formen des Magnetismus sowie der Paramagnetismus für $J = 0$ näher beschrieben.

3.3.1 Diamagnetismus

Die diamagnetische Verschiebung des Grundzustands ist gemäß Gleichung (**??**) und Gleichung (3.28) gegeben durch

$$\Delta E_0^{dia} = \langle 0| \mathrm{H}_{dia} |0\rangle = \langle 0| \frac{e^2 B^2}{12 m_{el}} \sum_{i=1}^{Z} \left\langle r_i^2 \right\rangle |0\rangle = \frac{e^2 B^2}{12 m_{el}} \sum_{i=1}^{Z} \left\langle r_i^2 \right\rangle \tag{3.31}$$

und für die diamagnetische Suszeptibilität von N Atomen im Grundzustand ergibt sich

$$\chi_L = -\frac{\mu_0}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial B^2} = -\frac{N\mu_0}{V} \frac{\partial^2}{\partial B^2} \Delta E_0^{dia} = -\frac{N\mu_0}{V} \frac{\partial}{\partial B} \left(\frac{e^2 B}{6 m_{el}} \sum_{i=1}^{Z} \left\langle r_i^2 \right\rangle \right).$$

Larmor-Suszeptibilität

$$\boxed{\Rightarrow \chi_L = -\frac{N\mu_0}{V} \frac{e^2}{6 m_{el}} \sum_{i=1}^{Z} \left\langle r_i^2 \right\rangle \approx -\frac{N\mu_0}{V} \frac{e^2}{6 m_{el}} Z_a r^2.} \tag{3.32}$$

Das ist die sog. *Larmor-Suszeptibilität*. Dabei wurde die Summe genähert durch das Produkt aus Elektronenzahl Z_a in der äußersten Schale und quadriertem Atom- oder Ionenradius r. Diese Näherung ist gerechtfertigt unter der Annahme, dass die Elektronen in der äußersten Schale ungefähr denselben Wert von $\left\langle r_i^2 \right\rangle$ haben. In Abb. 3.11 ist die experimentell bestimmte molare Suszeptibilität als Funktion von $Z_a r^2$ für verschieden Ionen aufgetragen, wobei der Ionenradius ebenfalls experimentell bestimmt wurde. Dabei wird der lineare Zusammenhang gut wiedergegeben. Die Werte der diamagnetischen Suszeptibilität sind im Allgemein sehr klein, sie

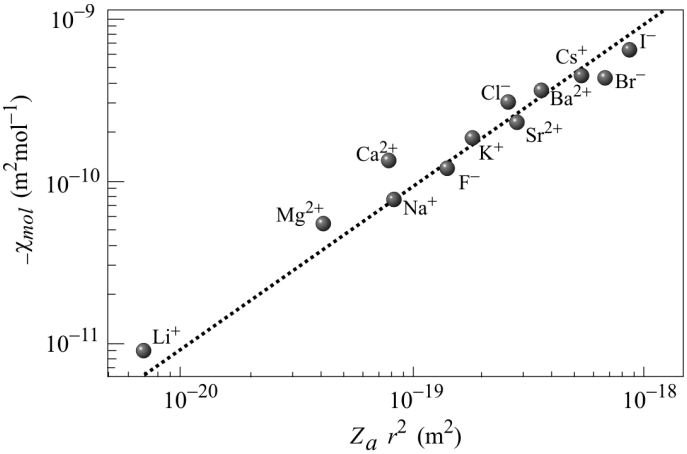


Abbildung **3.11** Diamagnetische molare Suszeptibilität von Ionen mit abgeschlossenen Schalen [44].

liegen für Atome im Festkörper in der Größenordnung -10^{-6} bis -10^{-5} wie man leicht abschätzen kann, wenn man als typische Dichte 10^{28} Atome pro m^3 annimmt, die Zahl der Elektronen in der äußersten Schale in der Größenordnung 10 und den Atomdurchmesser in der Größenordnung 10^{-10} m sowie die entsprechenden Naturkonstanten in oben stehende Gleichung für die Suszeptibilität einsetzt. Die diamagnetische Suszeptibilität kann jedoch in einigen Molekülen und Festkörpern 1–2 Größenordnungen größer werden. Ein Beispiel dafür ist Graphit: Elektronen in delokalisierten π-Orbitalen können sich auf Kreisbahnen in einer Ebene bewegen, die einen weitaus größeren Radius haben als es in einzelnen Atomen oder Ionen möglich ist. Die diamagnetische Suszeptibilität ist allerdings in diesem Fall stark von der Richtung des externen Magnetfelds abhängig. Für endliche Temperaturen werden auch Zustände oberhalb des Grundzustands häufiger besetzt, sodass die Betrachtung des Grundzustands allein nicht mehr ausreichend sein kann. Es zeigt sich allerdings, dass diese Effekte sehr klein sind und der Diamagnetismus quasi temperaturunabhängig ist.

3.3.2 Paramagnetismus

Da für den Fall $J \neq 0$ der Term $\langle n| \mathrm{H}_{para} |n\rangle$ in Gleichung (**??**) für den Grundzustand dominiert, wird zuerst die Suszeptibilität für den Fall $J = 0$ betrachtet, sodass nur der quadratische Term beiträgt der Störungsrechnung

in 2. Ordnung.

$$\Delta E_0^{para}(J=0) = \sum_{m\neq 0} \frac{|\langle m|\mathrm{H}_{para}|0\rangle|^2}{E_0 - E_m} = \sum_{m\neq 0} \frac{\left|\langle m|\frac{\mu_B}{\hbar}(\mathbf{L}+g_s\mathbf{S})\cdot\mathbf{B}|0\rangle\right|^2}{E_0 - E_m}$$
$$= -\sum_{m\neq 0} \frac{\left|\langle m|\frac{\mu_B}{\hbar}(\mathbf{L}+g_s\mathbf{S})\cdot\mathbf{B}|0\rangle\right|^2}{E_m - E_0}. \tag{3.33}$$

Hat die magnetische Flussdichte wieder nur eine Komponente entlang z, so ergibt sich daraus:

$$\Delta E_0^{para}(J=0) = -\sum_{m\neq 0} \frac{\left|\langle m|\frac{\mu_B}{\hbar}(\mathrm{L}_z+g_s\mathrm{S}_z)B|0\rangle\right|^2}{E_m - E_0}$$
$$= -\frac{\mu_B^2}{\hbar^2}B^2 \sum_{m\neq 0} \frac{|\langle m|(\mathrm{L}_z+g_s\mathrm{S}_z)|0\rangle|^2}{E_m - E_0} \tag{3.34}$$

und für die paramagnetische Suszeptibilität des Grundzustands mit $J=0$ erhält man:

$$\chi_{vV} = -\frac{N\mu_0}{V}\frac{\partial^2}{\partial B^2}\Delta E_0^{para}(J=0) \tag{3.35}$$

Van-Vleck-Suszeptibilität

$$\boxed{\Rightarrow \chi_{vV} = \frac{2N\mu_0}{V}\frac{\mu_B^2}{\hbar^2}\sum_{m\neq 0}\frac{|\langle m|(\mathrm{L}_z+g_s\mathrm{S}_z)|0\rangle|^2}{E_m - E_0}.} \tag{3.36}$$

Da jeder angeregte Zustand eine höhere Energie hat als der Grundzustand, also $E_m - E_0 > 0$ ist die Suszeptibilität positiv und man erkennt, dass es sich hierbei um einen paramagnetischen Beitrag handelt. Eine Abschätzung der Größenordnung liefert für diesen Beitrag zur Suszeptibilität 10^{-5}–10^{-4}. Dabei wurde wiederum als typische Dichte 10^{28} Atome pro m^3 angenommen, eine Energiedifferenz vom Grundzustand zum 1. angeregten Zustand in der Größenordnung 1 eV und ca. $\hbar^2$–$10\hbar^2$ für den quadrierten Eigenwert von Bahndrehimpuls- und Spinoperator. Dieser Beitrag zum Paramagnetismus eines Atoms wird nach J.H. van Vleck auch *van-Vleck-Paramagnetismus* genannt und liefert dann einen wesentlichen Beitrag zur Suszeptibilität, wenn

$J = 0$ ist, aber nicht $L = S = 0$. Im letzten Fall ist nämlich auch $L_z \left|n\right\rangle = 0$ sowie $S_z \left|n\right\rangle = 0$ und somit verschwindet die van-Vleck-Suszeptibilität. Das ist der Grund, warum z.B. die Edelgase einen reinen Diamagnetismus aufweisen. Die Bedingung $J = 0$ kann aber gemäß den Hundschen Regeln auch erfüllt sein, wenn in einer weniger als halbvollen Schale $L = S$ ist. Das ist z.B. der Fall für Eu^{3+} in Eu_2O_3. Das Eu^{3+}-Ion hat sechs Elektronen in der äußersten 4f-Schale und damit $S = 6\,\frac{1}{2} = 3$ und $L = 3+2+1+0-1-2 = 3$. Der Grund für das Auftreten des van-Vleck-Paramagnetismus ist, dass die äußere magnetische Flussdichte Übergänge in angeregte Zustände induzieren kann. Da üblicherweise die Energiedifferenz $E_m - E_0$ sehr viel größer als die thermische Energie $k_B T$ ist, sind thermische Anregungen hierbei vernachlässigbar. Der van-Vleck-Paramagnetismus ist daher wie der oben berechnete diamagnetische Beitrag temperaturunabhängig.

Thermische Anregungen sind allerdings sehr wichtig für den Fall $J \neq 0$, da der ohne äußere magnetische Flussdichte energetisch entartete Grundzustand in $2J+1$ Zustände aufspaltet, deren Energien analog zu denen von Bahndrehimpuls und Spin gegeben sind durch das Produkt aus magnetischem Moment $g_J m_J \mu_B$:

$$E(m_J) = g_J \mu_B \, \mathbf{B} \cdot \mathbf{J} = g_J m_J \mu_B \, B, \tag{3.37}$$

wobei $m_J = -J, -(J-1), ...J-1, J$ die magnetische Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl ist und g_J der zugehörige g-Faktor. Man kann zeigen, dass sich dieser für $g_s = 2$ und $g_l = 1$ als Funktion von J sowie der Gesamtspin-Quantenzahl S und der Gesamtbahndrehimpuls-Quantenzahl L schreiben lässt als

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \tag{3.38}$$

Diesen g-Faktor nennt man auch *Landéscher g-Faktor*. Die thermische Besetzung dieser Zustände folgt der Boltzmann-Statistik, die im Folgenden benutzt wird, um aus der Zustandssumme den Mittelwert der magnetischen Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl $\langle m_J \rangle$ zu berechnen. Für die Zustandssum-

me gilt:

$$Z = \sum_{m_J=-J}^{J} \exp\left[\frac{-E(m_J)}{k_B T}\right] = \sum_{m_J=-J}^{J} \exp\left[\frac{-g_J m_J \mu_B B}{k_B T}\right]$$
$$= \sum_{m_J=-J}^{J} \exp\left[-m_J x\right] = \sum_{m_J=-J}^{J} \exp\left[m_J x\right], \tag{3.39}$$

mit $x = g_J \mu_B B/(k_B T)$. In den nächsten Schritten wird $\exp[x] = q$ substituiert und nach einer weiteren Umformung bezüglich der Summation ausgenutzt, dass $\sum_{i=1}^{R}(as^{i-1}) = a(1-s^R)/(1-s)$. (Für die detaillierte Rechnung: s. Vorlesung). Sodann erhält man

$$Z = \sum_{m_J=-J}^{J} q_J^m = \frac{\exp[(J+1/2)x] - \exp[-(J+1/2)x]}{\exp[x/2] - \exp[-x/2]}$$
$$= \frac{\sinh[(J+1/2)x]}{\sinh[x/2]}. \tag{3.40}$$

Der Mittelwert der magnetischen Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl kann aus der Zustandssumme berechnet werden gemäß $\langle m_J \rangle = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial x}$ zu berechnen. (Auch hier wird die detaillierte Rechnung in der Vorlesung gezeigt.) Daraus ergibt sich

$$\langle m_J \rangle = -(J+1/2)\,\coth(J+1/2)x] - \frac{1}{2}\,\coth[x/2]. \tag{3.41}$$

Da die Magnetisierung nichts weiter ist, als das gesamte magnetische Moment pro Volumen erhält man für N Atome

$$M = -\frac{N}{V}\, g_J \mu_B \langle m_J \rangle = \frac{N}{V}\, g_J \mu_B \left((J+1/2)\,\coth[(J+1/2)x] - \frac{1}{2}\,\coth[x/2]\right).$$

Setzt man nun $\frac{N}{V}\, g_J \mu_B J = M_s$ und $x = y/J$, so lässt sich diese Gleichung weiter umformen:

Langevin-Paramagnetismus

$$\boxed{\frac{M}{M_s} = \frac{2J+1}{2J}\coth\left[\frac{2J+1}{2J}\,y\right] - \frac{1}{2J}\coth\left[\frac{1}{2J}\,y\right] = B_J(y)} \tag{3.42}$$

mit der sog. *Brillouin-Funktion* B_J und der Sättigungsmagnetisierung M_s. Für den Grenzfall kleiner magnetischer Flussdichten bzw. hoher Temperaturen ($y \ll 1$) kann die Näherung $\coth[a] \approx \frac{1}{a} + \frac{a}{3}$ benutzt werden und es

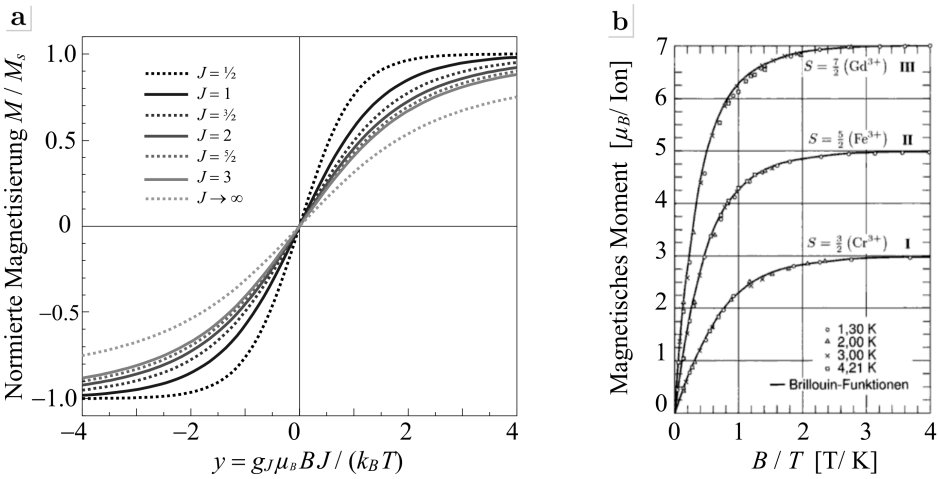


Abbildung **3.12**
a: Paramagnetische Magnetisierung nach Gleichung (3.42) für verschiedene Werte von J sowie den Grenzfall $J \to \infty$.
b: Magnetisches Moment für verschiedene Ionen [45].

ergibt sich

$$\begin{aligned}\frac{M}{M_s} &= \frac{1}{y} + \left(\frac{2J+1}{2J}\right)^2 \frac{y}{3} - \frac{1}{y} - \left(\frac{1}{2J}\right)^2 \frac{y}{3} \\ &= \frac{(2J+1)^2 - 1}{4J^2}\,\frac{y}{3} = \frac{J+1}{3J}y. \end{aligned} \tag{3.43}$$

Um die magnetische Suszeptibilität zu erhalten, wird $y = Jg_J\mu_B B/(k_B T)$ sowie $M_s = \frac{N}{V}\, g_J \mu_B J$ wieder eingesetzt

$$\boxed{\chi = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{\mu_0 N J(J+1) g_J^2 \mu_B^2}{3Vk_BT} = \frac{C}{T},} \tag{3.44}$$

wobei $C = \frac{\mu_0 N J(J+1) g_J^2 \mu_B^2}{3Vk_B}$ die sog. *Curie-Konstante* ist.
Für den anderen Grenzfall $y \gg 1$, erhält man aus Gleichung 3.42

$$\begin{aligned} \frac{M}{M_s} &= \frac{2J+1}{2J} - \frac{1}{2J} = 1 \\ \Leftrightarrow M = M_s &= \frac{N}{V} g_J \mu_B J, \end{aligned} \tag{3.45}$$

wobei eingegangen ist, dass der Wert der coth-Funktion für sehr große Argumente gegen 1 strebt. In dem Fall hoher magnetischer Flussdichten und/oder tiefe Temperaturen entspricht die Magnetisierung also der Sättigungsmagnetisierung. Als Abschätzung für den Wert von y nehmen wir z.B. an, dass $J = 1/2$, $g_J = 2$, $B = 1\,\mathrm{T}$ und $T = 300\,\mathrm{K}$. Für diese Werte erhält

man $y \approx 2 \times 10^{-3}$, sodass die Näherung $y \ll 1$ zutrifft. Als nächstes werden noch zwei Grenzfälle der Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl betrachtet: $J = 1/2$ und $J \to \infty$. Im ersten Fall ergibt sich:

$$\begin{aligned} B_{1/2}(y) &= 2\coth[2y] - coth[y] = \frac{1+\coth^2[y]}{\coth[y]} - \coth[y] \\ &= \frac{1+\coth^2[y]}{\coth[y]} - \frac{\coth^2[y]}{\coth[y]} = \frac{1}{\coth[y]} = \tanh[y] \end{aligned} \tag{3.46}$$

Der zweite Fall entspricht dem klassischen Limes und man erhält mit der Näherung $\coth[a] \approx \frac{1}{a}$ für kleine Werte von a sowie $(2J+1)/(2J) \approx 1$ für große J folgenden Ausdruck:

$$B_\infty(y) = \coth[y] - \frac{1}{2J}\frac{2J}{y} = \coth[y] - \frac{1}{y} = L(y), \tag{3.47}$$

wobei L(y) die sog. *Langevin-Funktion* ist.

4 Magnetismus delokalisierter Elektronen und Bandferromagnetismus

4.1 Modell des freien Elektronengases

Als Grundlage für die Betrachtung des Magnetismus delokalisierter Elektronen dient hier als einfachstes Modell das freie Elektronengas. In diesem Abschnitt werden kurz einige wichtige Eigenschaften behandelt und mathematisch formuliert. Auf eine Herleitung wird an dieser Stelle verzichtet. Die stationäre Schrödinger-Gleichung eines freien Elektrons lautet

$$\mathrm{H}_0\psi = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_{el}}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m_{el}}\nabla^2\psi = E\psi. \tag{4.1}$$

Eigenfunktionen sind ebene Wellen der Form $\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\exp[i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}]$ und die Energieeigenwerte sind

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_{el}}\mathbf{k}^2. \tag{4.2}$$

Sie beschreiben die bekannte parabelförmige Dispersionsrelation freier Elektronen. Bei $T = 0$ besetzen die Elektronen alle möglichen Zustände bis zur Fermi-Energie E_F. Die Zustandsdichte lässt sich formal schreiben als

$$\boxed{D(E) = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m_{el}}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{E}} \tag{4.3}$$

Die Gesamtzahl der Elektronen ergibt sich durch Integration der Zustandsdichte über der Energie von 0 bis zur Fermi-Energie :

$$N = \int_0^{E_F} D(E)\mathrm{d}E = \frac{2}{3}\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m_{el}}{\hbar^2}\right)^{3/2} E_F^{3/2} = \frac{2}{3}D(E_F)\,E_F \tag{4.4}$$

und die Zustandsdichte an der Fermi-Kante lässt sich somit schreiben als

$$\boxed{D(E_F) = \frac{3N}{2E_F}.} \tag{4.5}$$

Weitere hilfreiche Ausdrücke erhält man, wenn man die Zustandsdichte und Gesamtzahl der elektronischen Zustände umschreibt als Funktionen des Betrags des Wellenvektors. So erhält man aus Geichung (4.3) unter Zuhilfenahme der Gleichung (4.2)

$$\begin{aligned} D(k) &= \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m_{el}}{\hbar^2}\right)^{3/2}\left(\frac{\hbar^2}{2m_{el}}\right)^{1/2} k \\ &= \frac{Vm_{el}}{\pi^2\hbar^2}k. \end{aligned} \tag{4.6}$$

Die Gesamtzahl der elektronischen Zustände an der Fermi-Energie erhält man aus Gleichung (4.4):

$$N = \frac{2}{3}\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m_{el}}{\hbar^2}\right)^{3/2} E_F^{3/2} = \frac{V}{3\pi^2}k_F^3. \tag{4.7}$$

Bei endlichen Temperaturen wird der stufenförmige Übergang von unbesetzten zu besetzen Zuständen an der Fermi-Energie verbreitert durch die Fermi-Funktion

$$f(E,T) = \frac{1}{\exp\left[\frac{E-\mu}{k_B T}\right]}, \tag{4.8}$$

wobei μ das chemische Potential ist. Es ist definiert als die Energie, bei der die Fermi-Funktion den Wert $\frac{1}{2}$ liefert und hängt daher von der Temperatur ab. Bei den meisten Metallen liefert die Fermi-Funktion nur eine geringe Verbreiterung des Übergangs zwischen unbesetzten und besetzten Zuständen unterhalb der Schmelztemperatur, der Übergang ist noch nahezu stufenförmig. Für $T = 0$ ist $\mu = E_F$.

4.2 Landau-Diamagnetismus

Ganz analog zum Fall des Atoms im homogenen Magnetfeld, lässt sich der Hamilton-Operator eines freien Elektrons schreiben als

$$\mathrm{H} = \frac{1}{2m_{el}}(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 + \frac{g_s\mu_B}{\hbar}\mathbf{S}\cdot\mathbf{B}, \tag{4.9}$$

wobei $\mathbf{A}$ wiederum das Vektorpotential der magnetischen Flussdichte $\mathbf{B}$ ist. Der Unterschied zum Atom im Magnetfeld liegt hier natürlich bereits im

Hamiltonoperator H_0 des Falls ohne äußeres Magnetfeld. Im ersten Term ist der diamagnetische Anteil enthalten, im zweiten Term der paramagnetische. Zunächst wird wieder der diamagnetische Beitrag betrachtet. Die magnetische Flussdichte soll wieder in z-Richtung weisen, d.h. $\mathbf{B} = (0, 0, B)^{\mathrm{T}}$ und das Vektorpotential der magnetischen Flussdichte soll wieder die Coulomb-Eichung $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ erfüllen. Eine geschickte Wahl für das Vektorpotential ist $\mathbf{A} = (0, Bx, 0)^{\mathrm{T}}$. Der Hamilton-Operator zum diamagnetischen Anteil lässt sich somit schreiben als

$$\begin{aligned}\mathrm{H}_{dia} &= \frac{1}{2m_{el}}(\mathrm{p}_x^2 + \mathrm{p}_y^2 + \mathrm{p}_z^2 + 2\mathrm{p}_y eB\mathrm{x} + e^2B^2\mathrm{x}^2) \\ &= \frac{1}{2m_{el}}\left[\mathrm{p}_x^2 + (\mathrm{p}_y + eB\mathrm{x})^2 + \mathrm{p}_z^2)\right]. \end{aligned} \tag{4.10}$$

Da nur die x-Komponente des Ortsoperators in dieser Gleichung vorkommt, werden die Wellenfunktionen in y- und z-Richtung ebene Wellen bleiben, sodass der Ansatz $\psi(x, y, z) = \exp[ik_z z]\ \exp[ik_y y]\ \psi_x(x)$ gewählt wird. Damit ist $\mathrm{p}_y\psi = \hbar k_y \psi$ und $\mathrm{p}_z\psi = \hbar k_z \psi$ und man erhält die Eigenwertgleichung

$$\begin{aligned}\frac{1}{2m_{el}}\left[\mathrm{p}_x^2 + (\mathrm{p}_y + eB\mathrm{x})^2 + \mathrm{p}_z^2)\right]\psi &= E\psi \\ \Rightarrow \frac{1}{2m_{el}}\left[\mathrm{p}_x^2 + (\hbar k_y + eB\mathrm{x})^2 + \hbar^2 k_z^2)\right]\psi_x &= E\psi_x \\ \frac{1}{2m_{el}}\left[\mathrm{p}_x^2 + e^2B^2\left(\frac{\hbar^2 k_y^2}{e^2B^2} + 2\frac{\hbar k_y}{eB} + x^2\right) + \hbar^2 k_z^2\right]\psi_x &= E\psi_x \\ \frac{1}{2m_{el}}\left[\mathrm{p}_x^2 + e^2B^2(x - x_0)^2 + \hbar^2 k_z^2\right]\psi_x &= E\psi_x \\ \frac{1}{2m_{el}}\left[\mathrm{p}_x^2 + \frac{e^2B^2}{m_{el}^2}m_{el}^2(x - x_0)^2 + \hbar^2 k_z^2\right]\psi_x &= E\psi_x \\ \left[\frac{\mathrm{p}_x^2}{2m_{el}} + \frac{1}{2}\omega_c^2 m_{el}(x - x_0)^2 + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_{el}}\right]\psi_x &= E\psi_x \end{aligned} \tag{4.11}$$

mit $x_0 = -\hbar k_y/(eB)$ und der Zyklotronfrequenz $\omega_c = eB/m_{el}$. Dabei beschreiben die ersten beiden Terme des Fall eines eindimensionalen harmonischen Oszillators und der dritte Term eine ebene Welle. Es ergeben sich daraus also quantisierte Energieniveaus gemäß

$$\boxed{E_l = \left(l + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_{el}}.} \tag{4.12}$$

Landau-Quantisierung

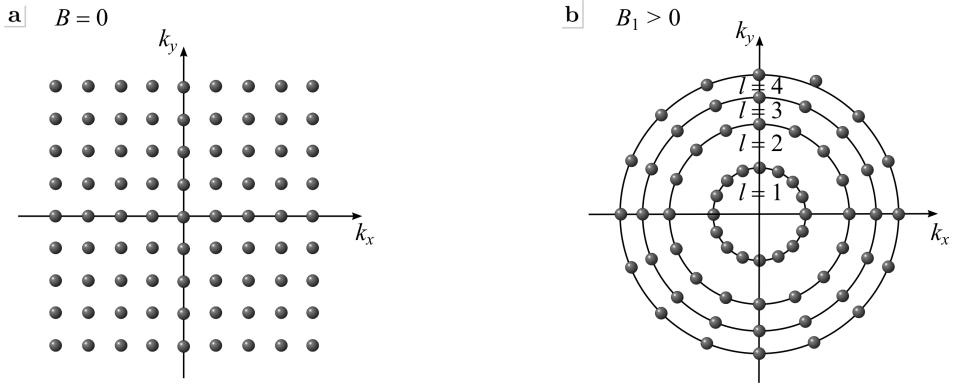


Abbildung **4.1**
a: Erlaubte elektronische Zustände in der (k_x,k_y)-Ebene ohne äußeres Magnetfeld.
b: In einem angelegten Magnetfeld entlang der z-Richtung kondensieren die Zustände aus **a** auf Kreise in der (k_x,k_y)-Ebene. Die Winkelposition der Punkte hat hier keine Bedeutung.

Das heißt, die Ausbildung freier ebener Wellen wird nur in Feldrichtung (hier die z-Richtung) zugelassen, senkrecht dazu werden die Komponenten der Wellenvektoren quantisiert. Sie liegen auf Zylinderoberflächen im k-Raum, den sog. *Landau-Röhren*. Dies kann man weiter verdeutlichen, indem man die Energieerhaltung bei $B = 0$ betrachtet. Für diesen Fall müssen die Lösungen für ebene Wellen in beliebige Richtungen mit der Landau-Quantisierung übereinstimmen:

$$\frac{\hbar^2}{2m_{el}}\left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\right) = \left(l + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c + \frac{\hbar^2}{2m_{el}}k_z^2$$
$$\Rightarrow k_x^2 + k_y^2 = \frac{2m_{el}\omega_c}{\hbar}\left(l + \frac{1}{2}\right) \tag{4.13}$$

Das ist in Abb. 4.1 skizziert für die Zustände im k-Raum in der (k_x,k_y)-Ebene, also bei konstantem z-Wert. Beim Einschalten des Magnetfelds „kondensieren“ die Zustände auf den Landau-Röhren, was zur Bildung energetisch entarteter Zustände führt. Da die Zahl der Zustände erhalten bleiben muss, kann man den Wert der Entartung g in der (k_x,k_y)-Ebene berechnen, indem man die Fläche zwischen zwei benachbarten Landau-Niveaus mit der Fläche $(2\pi/L)^2$ vergleicht, die jeder Zustand ohne Magnetfeld einnimmt:

$$g = \frac{\pi k_{l+1}^2 - \pi k_l^2}{(2\pi/L)^2} = \frac{2\pi m_{el}\omega_c/\hbar}{(2\pi/L)^2} = \frac{m_{el}L^2\omega_c}{2\pi\hbar} = \frac{L^2 eB}{2\pi\hbar} \tag{4.14}$$

Man sieht, dass der Entartungsgrad unabhängig von der Landau-Quantenzahl l ist und linear mit der magnetischen Flussdichte zunimmt. Das liegt

anschaulich daran, dass auch die Fläche zwischen benachbarten Landau-Niveaus linear mit der magnetischen Flussdichte zunimmt und daher mehr Zustände in dasselbe Niveau kondensieren müssen. Mit steigender magnetischer Flussdichte wandern also die Landau-Niveaus weiter auseinander und der Entartungsgrad nimmt zu. Bei hohen magnetischen Flussdichten ist es möglich, dass alle Elektronen dasselbe Landau-Niveau bevölkern. Die Flussdichte, bei der der Entartungsgrad gerade der Gesamtzahl besetzter Zustände N entspricht, wird mit B_0 bezeichnet.

Verringert man nun die magnetische Flussdichte, muss das nächsthöhere Niveau besetzt werden, die Zahl der Elektronen im höchsten besetzten Landau-Niveau nimmt also schlagartig ab und wächst anschließend wieder proportional zu B an bis dieses zweite Niveau maximal besetzt ist. Das ist genau dann der Fall, wenn der Entartungsgrad genau $N/2$ entspricht. Das ist also zunächst so für $B = B_0/2$, danach wird das dritte Landau-Niveau besetzt bis $B = B_0/3$ usw. Es ergibt sich somit eine periodische Änderung in der Zahl der besetzten Zustände im obersten Landau-Niveau in $1/B$. Mit derselben Periodizität ändert sich auch die Gesamtenergie und alle physikalischen Größen, die sich daraus ableiten. In zwei Dimensionen ist das in Abb. 4.2 näher verdeutlicht: Im Fall 4.2a ist die Stärke der magnetischen Flussdichte B_1 so gewählt, dass die Gesamtenergie des Systems genauso groß ist wie für den Fall $B = 0$. In diesem Fall haben einige der Elektronen bei Kondensation in ein Landau-Niveau ihre Energie erhöht, aber genauso viele Elektronen haben ihre Energie dabei erniedrigt. Und zwar um den

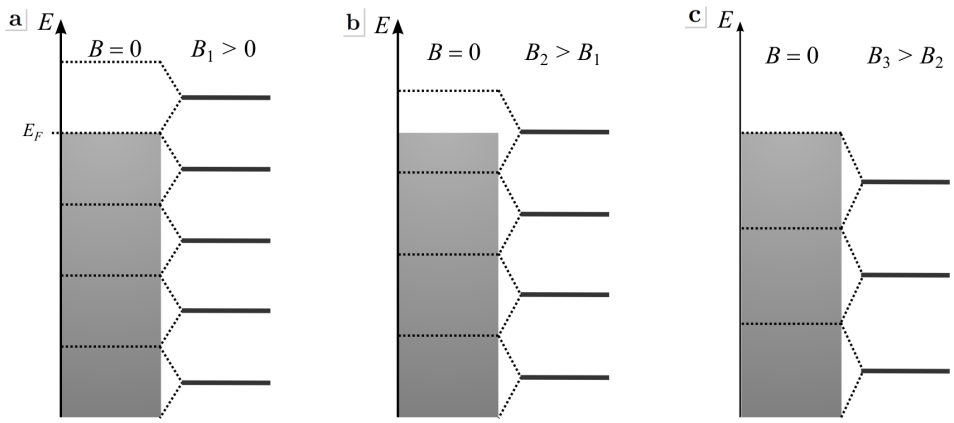
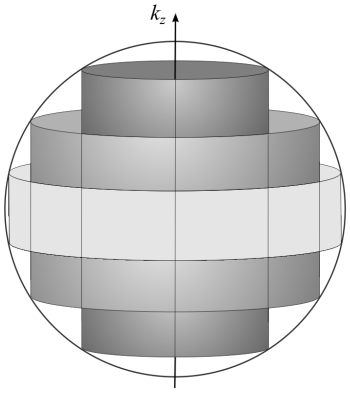


Abbildung **4.2**
Durch eine äußere magnet. Flussdichte B kondensieren die Zustände auf Landau-Niveaus.
a: Für $B = B_1$ ist die Gesamtenergie so groß wie im Fall $B = 0$;
b: für $B_2 > B_1$ ist die Gesamtenergie höher;
c: für $B = B_3 > B_2$ ist die Gesamtenergie wie im Fall $B = 0$ bzw. $B = B_1$.



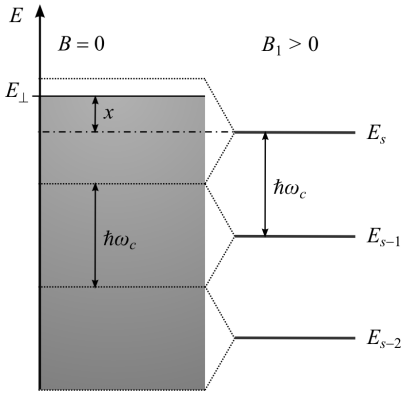


Abbildung **4.3** **(links)**: Schematische Darstellung von Landau-Zylindern in einer Fermi-Kugel.

Abbildung **4.4** (**rechts)**: Zur Herleitung der Energieänderung im freien Elektronengas durch Kondensation in Landau-Niveaus.

gleichen Wert, sodass die Gesamtenergie gleich ist. Erhöht man nun das Feld weiter auf einen Wert $B_2 > B_1$ wie in Abb. 4.2b, so erhöht sich die Gesamtenergie. Durch weitere Erhöhung der magnetischen Flussdichte wie in Abb. 4.2c skizziert, kann die Gesamtenergie allerdings wieder minimal werden. Dort ist nun bereits ein Landau-Niveau weniger besetzt (dafür mit höherer Entartung) und wie im Fall 4.2a ist die Gesamtenergie wieder nur so groß wie für $B = 0$. Im Folgenden werden zuerst diese in $1/B$ periodisch oszillierenden Änderungen der Gesamtenergie untersucht und deren Auswirkung auf verschiedenen experimentelle Messgrößen kurz diskutiert bevor das diamagnetische Verhalten näher beschrieben wird. Um die Periode der Oszillationen zu bestimmen, müssen also im Fall des 3-dimensionales freien Elektronengases die Werte der magnetischen Flussdichte betrachtet werden, bei denen die Fläche zwischen benachbarten Landau-Zylinders gerade der Querschnittfläche der Fermi-Kugel im **k**-Raum entspricht. Das ist in Abb. 4.3 schematisch dargestellt. Die kreisförmige Fermi-Fläche senkrecht zur Richtung der magnetischen Flussdichte ist durch den Betrag des Fermi-Wellenvektors k_F gegeben durch $S = \pi k_F^2$ und man erhält mit der zur Herleitung der Gleichung (4.14) betrachteten Fläche zwischen benachbarten Landau-Niveaus $2\pi m_{el}\omega_c/\hbar = 2\pi eB/\hbar$:

$$\frac{2\pi eB}{\hbar} = \pi k_F^2 = \pi \frac{e}{\hbar}\frac{E_F}{\mu_B} \Rightarrow \Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{E_F}{2\mu_B} \tag{4.15}$$

als Periode der Oszillationen. Für beliebige Fermi-Flächen S_F senkrecht zur

Richtung der magnetischen Flussdichte erhält man:

$$\frac{2\pi eB}{\hbar} = S_F \Rightarrow \Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar S_F} \tag{4.16}$$

Diese Oszillationen der Gesamtenergie sind z.B. im magnetischen Moment $-\partial E/\partial B$ zu beobachten (*de-Haas-van-Alphen-Effekt*) und geben die Möglichkeit, Extremalbahnen der Fermi-Flächen zu charakterisieren. Eine genauere Beschreibung und experimentelle Ergebnisse an Au sind in [45] gezeigt. In der elektrischen Leitfähigkeit und weiteren Transportgrößen werden diese Oszillationen als *Shubnikov-de-Haas-Effekt* bezeichnet. Die Ursache in beiden Fällen dieselbe.

Wie bereits in der Diskussion zu Abb. 4.2 erwähnt, hat die Gesamtenergie Minima bei den Werten der magnetischen Flussdichte, bei denen das Landau-Niveau der Fermi-Energie entspricht. Dort ist die Gesemtenergie genauso groß wie im Fall $B = 0$. Ansonsten ist die Gesamtenergie höher. Im Folgenden soll die mittlere Erhöhung der Energie als Funktion der magnetischen Flussdichte betrachtet werden. Dabei ist die Energieänderung im obersten, teilweise besetzten Landau-Niveau ausschlaggebend. Wie in Abb. 4.4 skizziert, wird die Energiedifferenz x eingeführt, die den Unterschied zwischen der höchsten Energie des besetzten Zustands ohne Landau-Aufspaltung $E_\perp$ und dem höchsten Landau-Niveau E_s angibt:

$$x = E_\perp - E_s = E_F - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_{el}} - E_s \tag{4.17}$$

Alle Zustände werde hierbei formal in Blöcke der Breite $\hbar\omega_c$ unterteilt, die dann in jeweils ein Landau-Niveau kondensieren. Die Besetzungszahl des obersten Landau-Niveaus ist gegeben durch das Verhältnis der gefüllten Energien im obersten Block $(E_\perp - (E_s - \hbar\omega_c/2))$ und der gesamten Energiebreite $\hbar\omega_c$ sowie der Entartung g:

$$\lambda = g\frac{E_\perp - (E_s - \hbar\omega_c/2)}{\hbar\omega_c} = \frac{g}{2}\left(1 + \frac{2x}{\hbar\omega_c}\right). \tag{4.18}$$

Ohne die Aufspaltung in Landau-Niveaus erhält man die mittlere Energie U_0 des obersten Blocks durch Multiplikation der Besetzungszahl mit der

mittleren Energie:

$$\begin{aligned} U_0 &= \lambda \frac{E_\perp + (E_s - \frac{1}{2}\hbar\omega_c)}{2} = \frac{\lambda}{2}\left(\frac{E_\perp + E_\perp - x - \frac{1}{2}\hbar\omega_c}{2}\right) \\ &= \frac{g}{2}\left(1 + \frac{2x}{\hbar\omega_c}\right)\left(E_\perp - \frac{x}{2} - \frac{\hbar\omega_c}{4}\right) \\ &= \frac{g}{2}\left(E_\perp + \frac{2E_\perp x}{\hbar\omega_c} - x - \frac{x^2}{\hbar\omega_c} - \frac{\hbar\omega_c}{4}\right) \end{aligned} \tag{4.19}$$

Das ist die mittlere Energie ohne Landau-Aufspaltung für einen festen Wert für k_z. Die Integration über die gesamte Fermi-Fläche soll nun so durchgeführt werden, dass zuerst der Mittelwert über alle x-Werte gebildet wird und später mit der Zahl der Zustände in k_z-Richtung multipliziert wird. Für die Mittelwerte von x^2 und x erhält man

$$\langle x \rangle = \frac{1}{\hbar\omega_c}\int_{-\hbar\omega_c}^{+\hbar\omega_c} x \mathrm{d}x = \frac{1}{\hbar\omega_c}\frac{1}{2}\left(\frac{\hbar^2\omega_c^2}{4} - \frac{\hbar^2\omega_c^2}{4}\right) = 0 \tag{4.20a}$$

$$\left\langle x^2 \right\rangle = \frac{1}{\hbar\omega_c}\int_{-\hbar\omega_c}^{+\hbar\omega_c} x^2 \mathrm{d}x = \frac{1}{\hbar\omega_c}\frac{1}{3}\left(\frac{\hbar^3\omega_c^3}{8} + \frac{\hbar^3\omega_c^3}{8}\right) = \frac{\hbar^2\omega_c^2}{12} \tag{4.20b}$$

und somit für den Mittelwert der Energie des obersten Blocks:

$$\langle U_0 \rangle = \frac{g}{2}\left(E_\perp + \frac{2E_\perp \langle x \rangle}{\hbar\omega_c} - \langle x \rangle - \frac{\left\langle x^2 \right\rangle}{\hbar\omega_c} - \frac{\hbar\omega_c}{4}\right) = \frac{g}{2}\left(E_\perp - \frac{\hbar\omega_c}{3}\right) \tag{4.21}$$

Die Gesamtenergie des obersten Landau-Niveaus U_L erhält man aus dem Produkt der Energie dieses Niveaus mit der Besetzungszahl. Anschließend wird wieder über alle Werte von x gemittelt und man erhält:

$$\begin{aligned} U_L = \lambda E_s &= \frac{g}{2}\left(1 + \frac{2x}{\hbar\omega_c}\right)(E_\perp - x) \\ &= \frac{g}{2}\left(E_\perp + \frac{2E_\perp x}{\hbar\omega_c} - x - \frac{2x^2}{\hbar\omega_c}\right) \end{aligned} \tag{4.22}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \langle U_L \rangle &= \frac{g}{2}\left(E_\perp + \frac{2E_\perp \langle x \rangle}{\hbar\omega_c} - \langle x \rangle - \frac{2\left\langle x^2 \right\rangle}{\hbar\omega_c}\right) \\ &= \frac{g}{2}\left(E_\perp + \frac{\hbar\omega_c}{6}\right) \end{aligned} \tag{4.23}$$

Um die gesamte mittlere Energiedifferenz zwischen den mittleren Gesamtenergien mit und ohne Aufspaltung in Landau-Niveaus zu berechnen, wird die Entartung in k_z-Richtung durch einen zusätzlichen Faktor $k_F/(2\pi L^{-1})$ berücksichtigt sowie die bislang vernachlässigte Spinentartung durch einen Faktor zwei und es ergibt sich

$$\begin{aligned}\Delta E &= 2\frac{k_F}{2\pi/L}\langle\Delta U\rangle = \frac{k_F L}{\pi}\left(\langle U_L\rangle - \langle U_0\rangle\right) = \frac{k_F L}{\pi}\frac{g\hbar\omega_c}{12} \\ &= \frac{k_F L\hbar\omega_c}{12\pi}\frac{L^2 m_{el}\omega_c}{2\pi\hbar} = \frac{k_F L^3 m_{el}\omega_c^2}{24\pi^2} = \frac{k_F V m_{el} e^2 B^2}{24\pi^2 m_{el}^2} \\ &= \frac{k_F V e^2 B^2}{24\pi^2 m_{el}}. \end{aligned} \tag{4.24}$$

Als magnetische Suszeptibilität erhält man daraus

$$\chi_{Lan} = -\frac{\mu_0}{V}\frac{\partial}{\partial B}(\Delta E) = -\frac{\mu_0 k_F e^2}{12\pi^2 m_{el}} \tag{4.25}$$

$$= -\frac{\mu_0}{3V}\mu_B^2 D(E_F). \tag{4.26}$$

Landau-Suszeptibilität

Um auf den letzten Ausdruck zu gelangen wurde Gleichung (4.6) benutzt:

$$\begin{aligned}\chi_{Lan} &= -\frac{\mu_0 k_F e^2}{12\pi^2 m_{el}} = -\frac{\mu_0}{3\pi^2}\frac{e^2 m_{el}}{4m_{el}^2}k_F = -\mu_0\mu_B^2\frac{m_{el}k_F}{\pi^2\hbar^2} \\ &= -\frac{\mu_0}{3V}\mu_B^2 D(k_F) = -\frac{\mu_0}{3V}\mu_B^2 D(E_F).\end{aligned}$$

Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, ist der Betrag der diamagnetischen Landau-Suszeptibilität dreimal kleiner als die paramagnetische Suszeptibilität des freien Elektronengases.

4.3 Paramagnetismus

Analog zum Fall des atomaren Paramagnetismus mit $J \neq 0$, spalten die Energieniveaus in einem äußeren Magnetfeld auf, je nach Vorzeichen der magnetischen Spinquantenzahl (vgl. Gleichung (3.38)):

$$E_{mag} = g_s\frac{\mu_B}{\hbar}\mathbf{S}\cdot\mathbf{B} = g_s m_s \mu_B B = \pm\mu_B B. \tag{4.27}$$

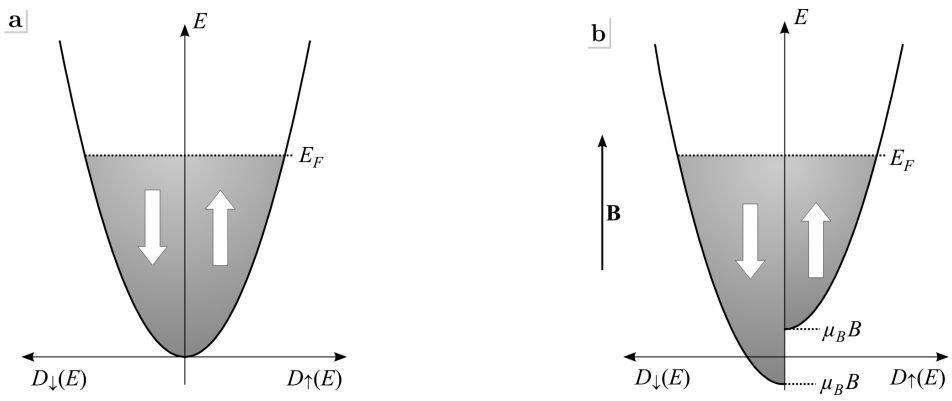


Abbildung **4.5**
a: Schematische spinaufgelöste Zustandsdichten des freien Elektronengases.
b: Verschiebung der spinaufgelösten Zustandsdichten des freien Elektronengases im äußeren Magnetfeld.

Die Energieeigenwerte sind also die des freien Elektronengases mit einer zusätzlichen Verschiebung um E_{mag}, wobei das Vorzeichen von E_{mag} negativ ist, falls das magnetische Spinmoment parallel zum externen Magnetfeld ausgerichtet ist und positiv, falls es antiparallel ausgerichtet ist. Schematisch ist das in Abb. 4.5 dargestellt. Da das System nur eine Fermi-Energie hat, folgt aus der Energieverschiebung der Zustandsdichten direkt eine Besetzungszahl-Differenz zwischen Spin-up- und Spin-down-Zuständen, was ein magnetisches Moment bedeutet. Dieses soll im Folgenden genauer beschrieben werden, um wieder einen Ausdruck für die magnetische Suszeptibilität zu erhalten. Formal ergibt sich für die Energie-Eigenwerte

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_{el}}\mathbf{k}^2 \pm \mu_B B \tag{4.28}$$

und es lassen sich zwei spinaufgelöste Zustandsdichten definieren:

$$D_\uparrow(E) = \frac{1}{2}\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m_{el}}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{E-\mu_B B} \tag{4.29a}$$

$$D_\downarrow(E) = \frac{1}{2}\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m_{el}}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{E+\mu_B B}. \tag{4.29b}$$

Die Besetzungszahl-Differenz zwischen Spin-down- und Spin-up-Zuständen $\Delta N = N_\downarrow - N_\uparrow$ ergibt sich somit zu

$$\Delta N = \frac{1}{2}\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m_{el}}{\hbar^2}\right)^{3/2}\left(\int_{-\mu_B B}^{E_F}\sqrt{E+\mu_B B}\,\mathrm{d}E - \int_{+\mu_B B}^{E_F}\sqrt{E-\mu_B B}\,\mathrm{d}E\right)$$

$$\Rightarrow \Delta N = \frac{1}{2}\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m_{el}}{\hbar^2}\right)^{3/2}\left(\int\limits_0^{E_F+\mu_B B}\sqrt{E}\,\mathrm{d}E - \int\limits_0^{E_F-\mu_B B}\sqrt{E}\,\mathrm{d}E\right)$$

$$= \frac{1}{2}\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m_{el}}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int\limits_{E_F-\mu_B B}^{E_F+\mu_B B}\sqrt{E}\,\mathrm{d}E \tag{4.30}$$

Die Fermi-Energie ist üblicherweise um einige Größenordnungen größer als $\mu_B B$, sodass die Zustandsdichte innerhalb der Integrationsgrenzen als konstant angesehen werden und der Integrand durch $\sqrt{E_F}$ ersetzt werden kann. Somit erhält man für die Besetzungszahl-Differenz:

$$\Delta N = \frac{1}{2}\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m_{el}}{\hbar^2}\right)^{3/2} 2\mu_B B = D(E_F)\,\mu_B B \tag{4.31}$$

und für das resultierende magnetische Moment

$$m = \mu_B \Delta N = D(E_F)\,\mu_B^2 B. \tag{4.32}$$

Die magnetische Suszeptibilität ergibt sich daraus zu:

$$\boxed{\chi_P = \frac{\mu_0}{V}\frac{\partial m}{\partial B} = \frac{\mu_0}{V} D(E_F)\,\mu_B^2.} \tag{4.33}$$

Pauli-Suszeptibilität

Durch Vergleich mit Gleichung (4.26) stellt man fest, dass die Pauli-Suszeptibilität dreimal größer ist als der Betrag der diamagnetischen Landau-Suszeptibilität. In realen Festkörpern müssen jedoch Bandstruktur-Effekte berücksichtigt werden, die sich in einer effektiven Elektronenmasse m^* niederschlagen. Dabei ist die Zustandsdichte an der Fermi-Energie in beiden Fällen um den Faktor m^*/m_{el} erhöht. Zusätzlich wurde zur Umschreibung der Gleichung (4.26) $e^2\hbar^2/(4m_{el}) = \mu_B^2$ gesetzt. Berücksichtigt man allerdings die effektive Elektronenmasse, so ergibt sich ein zusätzlicher Faktor $e^2\hbar^2/(4m^*) = m_{el}^2\mu_B^2/m^{*2}$ und man erhält für die gesamte Suszeptibilität

$$\boxed{\chi = \chi_P + \chi_{Lan} = \chi_P\left(1 - \frac{1}{3}\left(\frac{m_{el}}{m^*}\right)^2\right).} \tag{4.34}$$

In den meisten Metallen ist $m^* \approx m_{el}$ und damit überwiegt der Paramagnetismus. Die Suszeptibilität wird nur dann negativ, wenn für die effektive Elektronenmasse gilt $m^* < m_{el}/\sqrt{3}$. Das ist z.B. der Fall für Bi mit $m^* \approx 0.01 m_{el}$, weshalb Bi diamagnetisch ist.

4.4 Bandferromagnetismus und Stoner-Kriterium

Beim Ferromagnetismus tritt eine spontane Aufspaltung der Energiebänder für Spin-up- und Spin-down-Zustände auf ohne äußeres Magnetfeld. Bei Metallen, für die das bei recht delokalisierten Elektronen auftritt, nennt man dies *Bandferromagnetismus* oder auch *itineranter Ferromagnetismus*. Um zu verstehen, wann diese spontane Energieaufspaltung auftreten kann, werden im folgenden die Energieerhöhung durch die Umkehr des Spins sowie die Energieerniedrigung durch Parallelstellen der Spins betrachtet. Wie in Abb. 4.6 skizziert, können die Elektronen in der Nähe der Fermi-Energie ihren Spin umkehren und müssen dabei in ein um δE höheres Energieniveau wechseln. Für Zustände weit unterhalb der Fermi-Energie wäre die Energie-Differenz bereits zu hoch, um spontan überwunden zu werden. Die Zustandsdichte wird auch hier wieder für Spin-up- und Spin-down-Zustände getrennt betrachtet (vgl. Gleichungen (4.29a), (4.29b)). In diesem Beispiel kehren nun $D_\uparrow(E_F)\,\delta E = \frac{1}{2}D(E_F)\delta E$ Elektronen ihren Spin um und gelangen jeweils in ein um δE höheres Energieniveau. Dabei erhöht sich die kinetische Energie des Systems um

$$\Delta E_{kin} = \frac{1}{2}D(E_F)\delta E \delta E = \frac{1}{2}D(E_F)\,(\delta E)^2. \tag{4.35}$$

Um das nun mit dem Energiegewinn durch paralleles Ausrichten der Spins vergleichen zu können, wird angenommen, dass ein Elektron ein Magnetfeld „spürt“, das von allen anderen Elektronenspins erzeugt wird, dessen Stärke über den Parameter λ gemessen wird:

$$H_{mf} = \lambda M. \tag{4.36}$$

Dieses Feld ist das sog. *Molekularfeld* oder *mean field*, das später noch ausführlicher behandelt wird. Die Magnetisierung lässt sich wieder über das

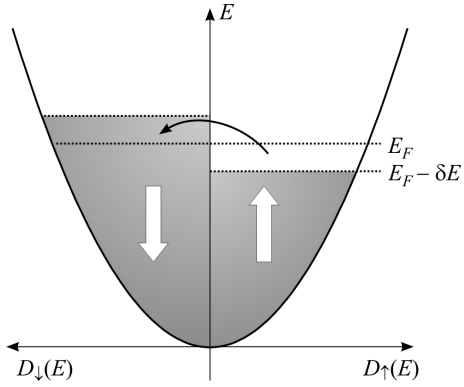


Abbildung **4.6** Skizze zur Herleitung des Bandferromagnetismus.

magnetische Moment bestimmen, das sich aus der Besetzungszahl-Differenz zwischen Spin-down- und Spin-up-Zuständen ergibt:

$$m = \mu_B \Delta N = \mu_B \left(N_\downarrow - N_\uparrow\right) = \mu_B \left(\frac{1}{2}N + \frac{1}{2}D(E_F)\delta E - \frac{1}{2}N + \frac{1}{2}D(E_F)\delta E\right)$$
$$= \mu_B D(E_F)\delta E. \tag{4.37}$$

Da das Differential der freie Energie wieder gegeben ist durch $\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V - m\mathrm{d}B$ (vgl. Gleichung (3.29)) erhält man die Änderung der potentiellen Energie durch Ausrichten der Spins im Molekularfeld durch Integration des magnetischen Moments über die magnetische Flussdichte:

$$\Delta E_{pot} = -\int_0^m m'\mathrm{d}B = -\int_0^m m'\mu_0\lambda\mathrm{d}M = -\frac{\mu_0\lambda}{V}\int_0^m m'\mathrm{d}m' = -\frac{1}{2}\frac{\mu_0\lambda}{V}m^2$$
$$= -\frac{1}{2}\underbrace{\frac{\mu_0\lambda}{V}\mu_B^2}_{U}\left(D(E_F)\delta E\right)^2 \tag{4.38}$$

Die gesamte Energieänderung beträgt somit

$$\Delta E = \Delta E_{kin} + \Delta E_{pot} = \frac{1}{2}D(E_F)(\delta E)^2 - \frac{1}{2}U\left(D(E_F)\delta E\right)^2$$
$$= \frac{1}{2}D(E_F)(\delta E)^2\left[1 - UD(E_F)\right]. \tag{4.39}$$

Ferromagnetismus kann auftreten, wenn $\Delta E \leq 0$ ist, d.h. die Energie des Systems durch Parallelstellen der Elektronenspins abgesenkt wird oder zumindest gleich bleibt. Dies ist der Fall für

$$\boxed{UD(E_F) \geq 1} \tag{4.40}$$

Stoner-Kriterium

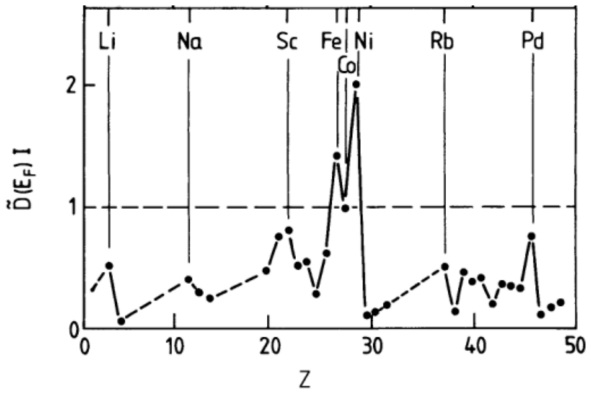


Abbildung **4.7**
Produkt aus Zustandsdichte und Stoner-Parameter als Funktion der Ordnungszahl für verschiedene Metalle [47]

Das ist das sog. *Stoner-Kriterium*. Oftmals wird für die Herleitung auch die Zustandsdichte bei der Fermi-Energie pro Atom und Spinsorte eingeführt $\tilde{D}(E_F) = \frac{V}{2N} D(E_F)$ und man erhält das Stoner-Kriterium formal zu $I\tilde{D}(E_F) \geq 1$ mit dem sog. *Stoner-Parameter* I. In Abb. 4.7 ist dieses Produkt als Funktion der Ordnungszahl für verschiedene Metalle gezeigt (entnommen aus [47]). Man erkennt, dass nur die drei Elemente Fe, Co und Ni das Stoner-Kriterium erfüllen und ferromagnetisch sind. Bei Elementen wie z.B. Pd, die bereits fast das Stoner-Kriterium erfüllen, reicht allerdings mitunter eine leichte Änderung der Zustandsdichte beispielsweise durch Kontakt zu einem Ferromagneten, um eine Magnetisierung im gesamten Material hervorzurufen. Ein solches Material wie Pd zeigt auch eine weitaus höhere magnetische Suszeptibilität als Metalle, die weit davon entfernt sind, das Stoner-Kriterium zu erfüllen. Dieses als *Stoner-Verstärkung der SuszeptibilitätStoner-Verstärkung* bekannte Verhalten soll im Folgenden etwas näher betrachtet werden. Im Feld einer externen magnetischen Flussdichte B kommt es durch den Pauli-Paramagnetismus zu einer Energieabsenkung zusätzlich zur Energieänderung nach Gleichung (4.39) und man erhält insgesamt eine Energieänderung

$$\begin{aligned}\Delta E &= \frac{1}{2} D(E_F)(\delta E)^2 \left[1 - UD(E_F)\right] - mB \\ &= \frac{1}{2} \frac{m^2}{\mu_B^2 D(E_F)} \left[1 - UD(E_F)\right] - mB, \end{aligned} \tag{4.41}$$

wobei noch mit Hilfe der Gleichung (4.37) $D(E_F)(\delta E)^2$ durch einen Aus-

druck ersetzt wurde, der das magnetische Moment enthält. Der Energiezuwachs muss minimal sein, d.h. es soll gelten: $\frac{\partial \Delta E}{\partial m} = 0$ und somit

$$\frac{m}{\mu_B^2 D(E_F)} \left[1 - UD(E_F)\right] - B = 0 \Leftrightarrow m = \frac{\mu_B^2 D(E_F) B}{1 - UD(E_F)} \tag{4.42}$$

Für die magnetische Suszeptibilität erhält man daraus

Stoner-Verstärkung der Pauli-Suszeptibilität

$$\boxed{\chi = \frac{\mu_0}{V}\frac{\partial m}{\partial B} = \frac{\mu_0}{V}\frac{\mu_B^2 D(E_F)}{1 - UD(E_F)} = \frac{\chi_P}{1 - UD(E_F)}.} \tag{4.43}$$

Nun sollen die Ferromagnete Fe, Co und Ni etwas eingehender betrachtet werden. Diese Elemente gehören zu den 3d-Übergangsmetallen und zeichnen sich durch unvollständig besetze 3d-Zustände aus (vgl. Abb. 3.1). Die 3d-Zustände sind auch verantwortlich für den auftretenden starken Ferromagnetismus. Durch das bevorzugte Parallelstellen der Spins kommt es analog zum paramagnetischen Fall in Abb. 4.5b zu einer relativen Energie-Verschiebung der spinaufgelösten Zustandsdichten, hier jedoch bereits ohne äußeres Magnetfeld. Die 3d-Zustände sind allerdings energetisch deutlich lokalisierter, was in Abb. 4.8 schematisch dargestellt ist. Das 3d-Band ist ungefähr 3 eV breit, während die stark delokalisierten s- und p-Zustände ein Energieband der Breite 10 eV oder sogar noch mehr bilden. Energetisch tiefer liegende, stark lokalisierte Rumpfniveaus sind nicht mit skizziert. In diesem Beispiel gibt es mehr Elektronen im 3d-Band im Spin-down-Zustand als Elektronen im Spin-up-Zustand. Da dies jedoch nicht universell gültig ist, sondern bei der spontanen Magnetisierung von Fluktuationen zufällig festgelegt wird bzw. bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes von dessen Richtung abhängt, sollte man besser *Majoritätsspins* und *Minoritätsspins* unterscheiden. Dabei bezeichnet Majorität die Mehrheit und Minorität die Minderheit der Spins und man kann sich merken, dass die Minoritätsspins immer in Richtung der Magnetisierung weisen. Die relative Verschiebung der Schwerpunkte der Bänder für Majoritäts- und Minoritätsspins (auch Majoritätsband und Minoritätsband genannt) bezeichnet man als *Austausch-Aufspaltung* Δ. Die Austausch-Aufspaltung der breiten s- und p-Bänder ist im Allgemeinen sehr klein und kann sogar ein anderes Vorzeichen zeigen als die Austausch-Aufspaltung der 3d-Bänder. Dieses

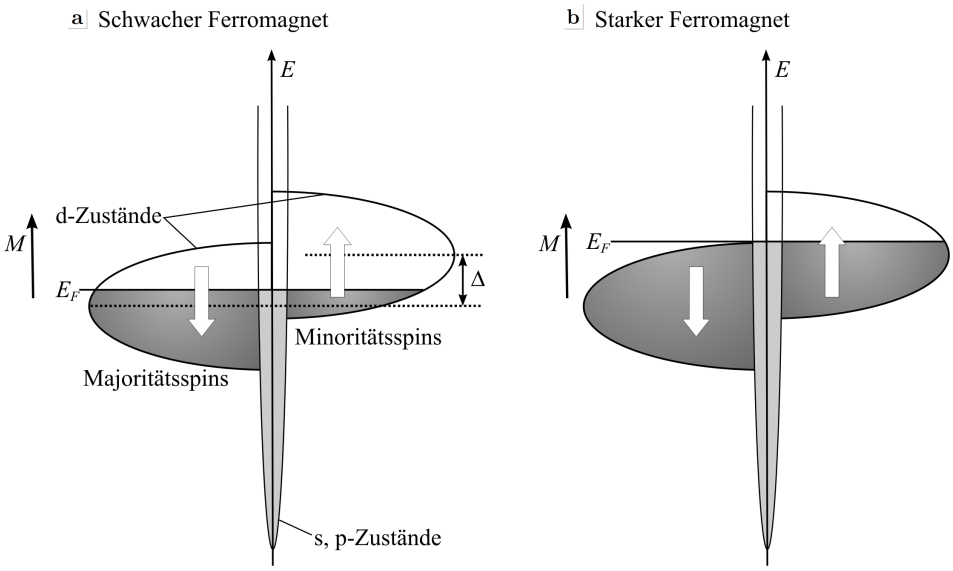


Abbildung **4.8**
Schematische Darstellung der spinaufgelösten Zustandsdichten und einige wichtige Bezeichnungen im Stoner-Modell der 3d-Übergangsmetalle.

einfache Bandmodell für den Ferromagnetismus der 3d-übergangsmetalle geht zurück auf Arbeiten von Mott [14], Slater [15, 16] und Stoner [17, 18] und erlaubte es erstmals zu verstehen, dass die magnetischen Momente von Fe, Co und Ni keine ganzzahligen Vielfachen des Bohrschen Magnetons sein müssen wie man es für Atome erwartet. Werte für die Zahl der 3d-Elektronen pro Atom sowie magnetische Spin- und Bahnmomente pro Atom sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Sie stammen aus Bandstruktur-Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) [29].

Die genauere Bandstruktur der drei ferromagnetischen 3d-Übergangsmetalle und Kupfer ist in Abb. 4.9 gezeigt. Es fällt auf, dass bei den Ferromagneten die Zustandsdichten für Majoritäts- und Minoritätsspins die gleiche Feinstruktur aufweisen und im wesentlichen nur gegeneinander verschoben

Tabelle **4.1**
Zahl der 3d-Elektronen N, magnetisches Spinmoment m_{spin} und magnetisches Bahnmoment m_{orb} für Fe, Co und Ni aus DFT-Rechnungen [29].

	N	m_{spin} (μ_B)	m_{orb} (μ_B)	m_{orb}/m_{spin}
Fe (bcc)	6.07	2.23	0.09	4%
Co (hcp)	7.20	1.67	0.14	8%
Ni (fcc)	8.22	0.68	0.07	10%

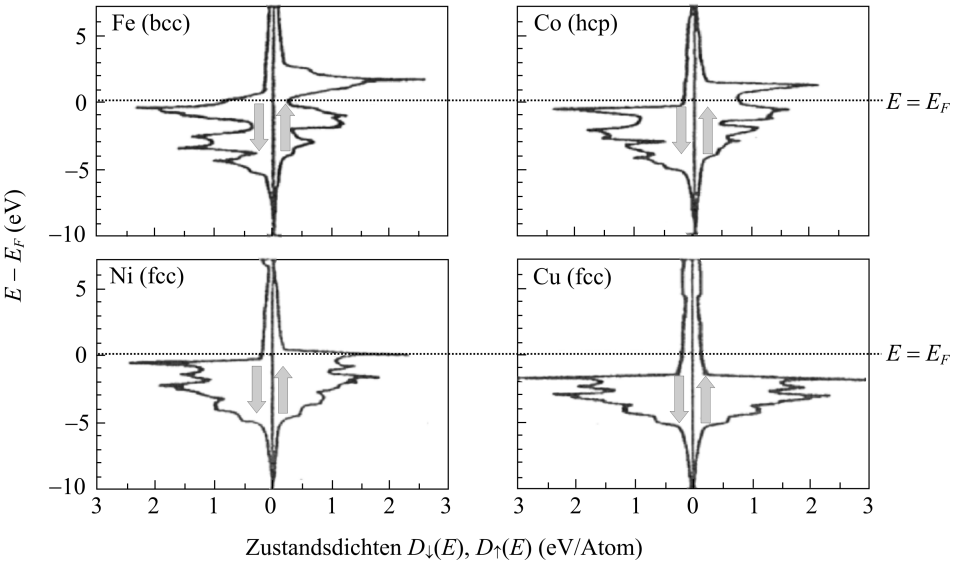


Abbildung **4.9** Spinaufgelöste Bandstruktur der 3d-Übergangsmetalle

sind um die Austausch-Aufspaltung, die hier in der Größenordnung von 1 eV liegt. Das bezeichnet man als *rigid band-Verhalten*. Bei dem nicht-ferromagnetischen Kupfer ist die Austausch-Aufspaltung natürlich Null. Bei näherer Betrachtung der Zustandsdichten der Ferromagnete sieht man, dass die Fermi-Energie bei Co und Ni so liegt, dass das Majoritätsband vollständig besetzt ist und unbesetzte Zustände nur im Minoritätsband zu finden sind. Daher werden Co und Ni auch als starke Ferromagnete bezeichnet. Im Gegensatz dazu ist Fe ein schwacher Ferromagnet, da auch das Majoritätsband nicht vollständig besetzt ist. Diese Bezeichnung ist durchaus missverständlich, da Fe eine deutlich größere Magnetisierung aufweist als Co und Ni. Einen Unterschied gibt es auch in der Spinpolarisation an der Fermi-Energie. Sie ist definiert als

$$P(E_F) = \frac{D_{maj}(E_F) - D_{min}(E_F)}{D_{maj}(E_F) + D_{min}(E_F)} \tag{4.44}$$

und ist positiv für Fe und negativ für Co und Ni. Dabei ist $D_{maj}(E_F)$ die Zustandsdichte an der Fermi-Energie für die Majoritätsspins und $D_{min}(E_F)$ für die Minoritätsspins. Diese Spinpolarisation bestimmt in erster Näherung auch die Spinpolaristion eines Stroms, der durch das Metall geschickt wird, zumindest solange man spinabhängige Streuprozesse außer Acht lässt.

5 Magnetische Ordnung im Festkörper

5.1 Austauschwechselwirkung

Um die mikroskopische Ursache für das spontane Auftreten einer magnetischen Ordnung beschreiben zu können, soll hier zunächst die Wechselwirkung zweier Elektronenspins betrachtet werden. Dazu werden zuerst einigen Bedingungen an die Eigenwerte und Wellenfunktionen, die diese zwei Spins gemeinsam beschreiben, aufgestellt und daraus der Hamilton-Operator hergeleitet, der die Wechselwirkung zwischen der beiden Elektronenspins berücksichtigt. Um diese Wechselwirkung zu beschreiben, wird der Hamilton-Operator die Form $\mathrm{H} = A\,\mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b$ haben. Zunächst werden also die möglichen Eigenwerte von $\mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b$ betrachtet, bevor es zur Bestimmung der Konstanten A geht.

Der Gesamtspin $\mathbf{S} = \mathbf{s}_a + \mathbf{s}_b$ hat zwei mögliche Eigenwerte: $S = 0$ oder $S = 1$. Da die magnetische Gesamtspin-Quantenzahl im ersten Fall nur den einen Wert $m_S = 0$ annehmen kann, nennt man den dazugehörigen zustand auch *Singulett* . Im zweiten Fall beträgt die magnetische Gesamtspin-Quantenzahl $m_S = -1, 0, +1$. Sie kann also drei mögliche Werte annehmen und die dazugehörigen Zustände werden *Triplett* genannt.

Eigenwerte zu $\mathbf{S}^2 = \mathbf{s}_a^2 + \mathbf{s}_b^2 + 2\mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b$ sind demnach $S(S+1) = 0$ für den Singulett-Zustand oder $S(S+1) = 2$ für den Triplett-Zustand. Da die Eigenwerte von $\mathbf{s}_a^2$ und $\mathbf{s}_b^2$ jeweils $1/2\,(1/2+1) = 3/4$ sind, folgt daraus, dass der Eigenwert zu $\mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b$ den Wert $-3/4$ für den Singulett-Zustand mit $S = 0$ bzw. $1/4$ für den Triplett-Zustand mit $S = 1$ annehmen muss.

Die Triplett-Eigenzustände gehören zu einer symmetrischen Spinwellenfunktion χ_T und lassen sich schreiben als $|\uparrow\uparrow\rangle$ zu $m_S = 1$, $|\downarrow\downarrow\rangle$ zu $m_S = -1$ und $\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle\right)$ zu $m_S = 0$. Der Singulett-Eigenzustand gehört zu einer antisymmetischen Spinwellenfunktion χ_S und lässt sich schreiben als $\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\right)$.

Die Gesamt-Wellenfunktion ist das Produkt aus Ortswellenfunktion und Spinwellenfunktion. Gemäß dem verallgemeinerten Pauli-Prinzip für Fermionen muss diese antisymmetrisch sein. Das heißt, dass die symmetrische Spinwellenfunktion χ_T mit einer antisymmetrischen Ortswellenfunktion verknüpft sein muss und die antisymmetrische Spinwellenfunktion χ_S mit einer symmetrischen Ortswellenfunktion. Für die Ortswellenfunktion eines Elektrons a am Ort $\mathbf{r}_1$ und eines Elektrons b am Ort $\mathbf{r}_2$ gibt es nur jeweils eine Linearkombination, die zu einer symmetrischen oder antisymmetrischen Ortswellenfunktion führt:

$$\varphi_+ = \varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2) + \varphi_a(\mathbf{r}_2)\varphi_b(\mathbf{r}_1) \quad \text{(symmetrisch)} \tag{5.1a}$$

$$\varphi_- = \varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2) - \varphi_a(\mathbf{r}_2)\varphi_b(\mathbf{r}_1) \quad \text{(antisymmetrisch).} \tag{5.1b}$$

Als antisymmetrische Gesamt-Wellenfunktionen ergeben sich somit

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_+\chi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2) + \varphi_a(\mathbf{r}_2)\varphi_b(\mathbf{r}_1)\right]\chi_S \tag{5.2a}$$

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_-\chi_T = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2) - \varphi_a(\mathbf{r}_2)\varphi_b(\mathbf{r}_1)\right]\chi_T. \tag{5.2b}$$

mit den dazugehörigen Energie-Eigenwerten

$$E_S = \langle\Psi_S|\mathrm{H}|\Psi_S\rangle = \int \Psi_S^*\mathrm{H}\Psi_S \mathrm{d}\mathbf{r}_1\mathrm{d}\mathbf{r}_2 \tag{5.3a}$$

$$E_T = \langle\Psi_T|\mathrm{H}|\Psi_T\rangle = \int \Psi_T^*\mathrm{H}\Psi_T \mathrm{d}\mathbf{r}_1\mathrm{d}\mathbf{r}_2, \tag{5.3b}$$

wobei die orthogonal auf dem Ortsraum stehenden Spinwellenfuktionen als normiert angenommen werden. Für die Differenz der Energie-Eigenwerte erhält man:

$$\begin{aligned}
E_S - E_T &= \int \Psi_S^*\mathrm{H}\Psi_S \mathrm{d}\mathbf{r}_1\mathrm{d}\mathbf{r}_2 - \int \Psi_T^*\mathrm{H}\Psi_T \mathrm{d}\mathbf{r}_1\mathrm{d}\mathbf{r}_2 \\
&= \frac{1}{2}\int \big(\varphi_a^*(\mathbf{r}_1)\varphi_b^*(\mathbf{r}_2)\mathrm{H}\varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2) + \varphi_a^*(\mathbf{r}_1)\varphi_b^*(\mathbf{r}_2)\mathrm{H}\varphi_a(\mathbf{r}_2)\varphi_b(\mathbf{r}_1) \\
&\qquad + \varphi_a^*(\mathbf{r}_2)\varphi_b^*(\mathbf{r}_1)\mathrm{H}\varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2) + \varphi_a^*(\mathbf{r}_2)\varphi_b^*(\mathbf{r}_1)\mathrm{H}\varphi_a(\mathbf{r}_2)\varphi_b(\mathbf{r}_1) \\
&\qquad - \varphi_a^*(\mathbf{r}_1)\varphi_b^*(\mathbf{r}_2)\mathrm{H}\varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2) + \varphi_a^*(\mathbf{r}_1)\varphi_b^*(\mathbf{r}_2)\mathrm{H}\varphi_a(\mathbf{r}_2)\varphi_b(\mathbf{r}_1) \\
&\qquad + \varphi_a^*(\mathbf{r}_2)\varphi_b^*(\mathbf{r}_1)\mathrm{H}\varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2) - \varphi_a^*(\mathbf{r}_2)\varphi_b^*(\mathbf{r}_1)\mathrm{H}\varphi_a(\mathbf{r}_2)\varphi_b(\mathbf{r}_1)\big)\,\mathrm{d}\mathbf{r}_1\mathrm{d}\mathbf{r}_2
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \int (\varphi_a^*(\mathbf{r}_1)\varphi_b^*(\mathbf{r}_2)\mathrm{H}\varphi_a(\mathbf{r}_2)\varphi_b(\mathbf{r}_1) + \varphi_a^*(\mathbf{r}_2)\varphi_b^*(\mathbf{r}_1)\mathrm{H}\varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2))\,\mathrm{d}\mathbf{r}_1\mathrm{d}\mathbf{r}_2 \\
&= 2\underbrace{\int \varphi_a^*(\mathbf{r}_1)\varphi_b^*(\mathbf{r}_2)\mathrm{H}\varphi_a(\mathbf{r}_2)\varphi_b(\mathbf{r}_1)\,\mathrm{d}\mathbf{r}_1\mathrm{d}\mathbf{r}_2}_{J} \qquad (5.4)
\end{aligned}
$$

Der Parameter $J = (E_S - E_T)/2$ wird als *Austauschintegral* bezeichnet.

5.1.1 Heisenberg-Modell

Mit Hilfe des Austauschintegrals soll nun ein Hamilton-Operator konstruiert werden, der die Wechselwirkung zwischen zwei Spins beschreibt. Wie am Anfang dieses Kapitels beschrieben muss dieser für den Singulett-Zustand $\mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b = -3/4$ den Eigenwert E_S ergeben und für den Triplett-Zustand $\mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b = 1/4$ den Eigenwert E_T. Diese Bedingungen erfüllt der effektive Hamilton-Operator

$$
\begin{aligned}
\mathrm{H} &= \left(\frac{1}{4} - \mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b\right)\, E_S + \left(\frac{3}{4} + \mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b\right)\, E_T \\
&= \frac{1}{4}\, E_S + \frac{3}{4}\, E_T - E_S\, \mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b + E_T\, \mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b \\
&= \frac{E_S + 3E_T}{4} - (E_S - E_T)\, \mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b, \qquad (5.5)
\end{aligned}
$$

der aus einem konstantem und einem spinabhängigen Anteil besteht. Interessant ist hierbei nur der spinabhängige Teil, der die Wechselwirkung beschreibt:

$$
\mathrm{H}_{Spin} = -(E_S - E_T)\, \mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b = -2J\, \mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b. \qquad (5.6)
$$

Das Vorzeichen des Austauschintegrals ist in diesem Ausdruck besonders wichtig: Für $J > 0$ ist der Triplett-Zustand mit paralleler Spinausrichtung

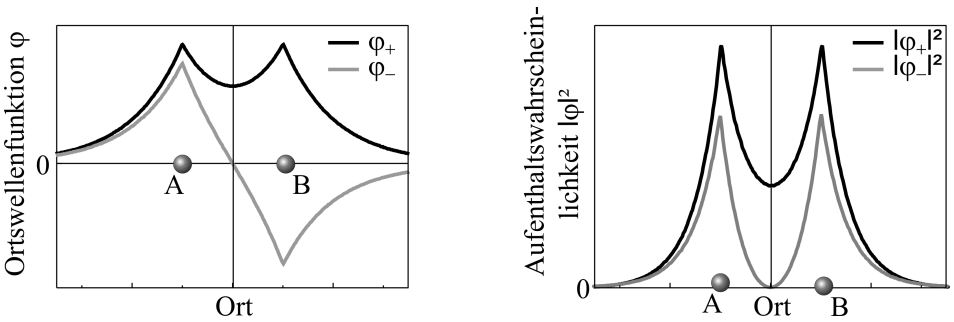


Abbildung **5.1** Skizze der Ortswellenfunktion zweier Elektronen, die zu den Atomen A bzw. B gehören sowie die Aufenthaltswahrscheinlichkeit als Funktion des Ortes.

energetisch bevorzugt ($E_S > E_T$). Für $J < 0$ ist der Singulett-Zustand mit antiparalleler Spinausrichtung bevorzugt ($E_S < E_T$). Dieser für zwei Elektronenspins konstruierte Hamilton-Operator wird im *Heisenberg-Modell* nun auf lokalierte Spins im Festkörper übertragen:

Heisenberg-Hamiltonian

$$\boxed{\mathrm{H}_{ex} = -2 \sum_{i>j} J_{ij}\ \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j = \sum_{i \neq j} J_{ij}\ \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j} \tag{5.7}$$

Dabei bezeichnet J_{ij} das Austauschintegral zwischen dem i-ten und j-ten Spin. Die Summation läuft entweder über $i > j$ um Doppelzählung zu vermeiden oder über alle $i \neq j$, wobei dann der Faktor 2 entfällt. In der Literatur findet man mitunter auch eine andere Definition des Austauschintegrals, die dann zu anderen Vorfaktoren im Hamilton-Operator führt.

Gehören zwei Elektronen zum selben Atom, so ist meist $J > 0$, d.h. der Triplett-Zustand mit paralleler Spinausrichtung wird stabilisiert, was der 1. Hundschen Regel im Atom entspricht. Die direkte Austauschwechselwirkung ist allerdings sehr kurzreichweitig und oft auf nächste Nachbaratome beschränkt ($J_{ij} = \text{const.} = J$) . Das liegt daran, dass für ein nicht vernachlässigbares Austauschintegral die Ortswellenfunktionen der jeweiligen Elektronen deutlich überlappen müssen. Die direkte Austauschwechselwirkung ist selten die Ursache für das Auftreten für Ferromagnetismus. Nicht einmal in den 3d-Übergangsmetallen ist der direkte Austausch relevant. Wie bereits in Abschnitt 4.4 behandelt, liegt dort Bandferromagnetismus vor. Denn bei der Beschreibung der Elektronen in diesen Metallen muss deren Bandcharakter berücksichtigt werden, eine Beschreibung durch lokalisierte Elektronen ist nicht zulässig. Weitere elementare Ferromagnete sind die Lanthanoide Gd, Tb, Dy, Ho und Er, die bei tiefen Temperaturen ferromagnetisch sind. Dort wird der Magnetismus durch die stark lokalisierten 4f-Elektronen hervorgerufen. Allerdings ist dort der Überlapp der entsprechenden Ortswellenfunktionen quasi Null, sodass auch dort keine direkte Austauschwechselwirkung als Ursache für die magnetische Ordnung infrage kommt. Im Folgenden sollen daher verschiedene Mechanismen der indirekten Austauschwechselwirkung vorgestellt werden.

5.1.2 Superaustausch

Eine Form der indirekten Austauschwechselwirkung ist der Superaustausch. Dieser kann beschrieben werden durch virtuelle Hüpf-Prozesse (*Hopping*) von Elektronen zwischen verschiedenen Gitterplätzen, was die Gesamtenergie des Systems reduziert. Da die mathematische Beschreibung des Superaustauschs recht kompliziert ist, sollen an dieser Stelle nur verschiedene Hopping-Szenarien und die dadurch stabilisierte langreichweitige magnetische Ordnung vorgestellt werden. Als Beispiel soll $LaMnO_3$ dienen. Dabei vermitteln Sauerstoff-Anionen (O^{2-}) eine magnetische Ordnung zwischen den Mn^{3+}-Ionen. Mn ist ein 3d-Übergangselement und besitzt als Mn^{3+}-Ion die Elektronenkonfiguration [Ar] $3d^4$. Für die nähere Diskussion der verschiedenen Orbitale sind die d-Orbitale für ein kubisches System in Abb. 5.2 skizziert.

Die Orbitale, die zu den benachbarten Sauerstoff-Anionen weisen, sind d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ und werden auch mit e_g bezeichnet. Sie liegen bei höheren Energien als die drei übrigen Orbitale d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, die auch t_{2g}-Orbitale genannt werden. In der Kristallfeld-Theorie wird die Energiedifferenz zwischen e_g- und t_{2g}-Orbitalen mit 10Dq bezeichnet. Unter Berücksichtigung der 1. Hundschen Regel heißt das für die Mn^{3+}-Ionen im kubischen $LaMnO_3$, dass die drei t_{2g}-Orbitale mit jeweils einem Elektron besetzt sind, ein viertes Elektron ist in einem der e_g-Orbitale zu finden. Die Elektronenspins stehen parallel zueinander.

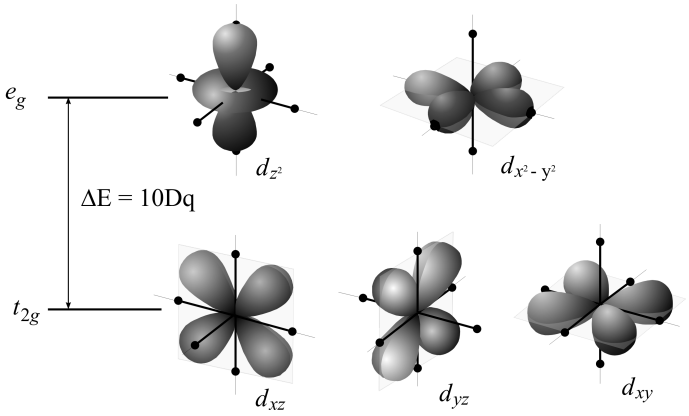


Abbildung **5.2** Aufspaltung der 3d-Orbitale im kubischen Kristallfeld.

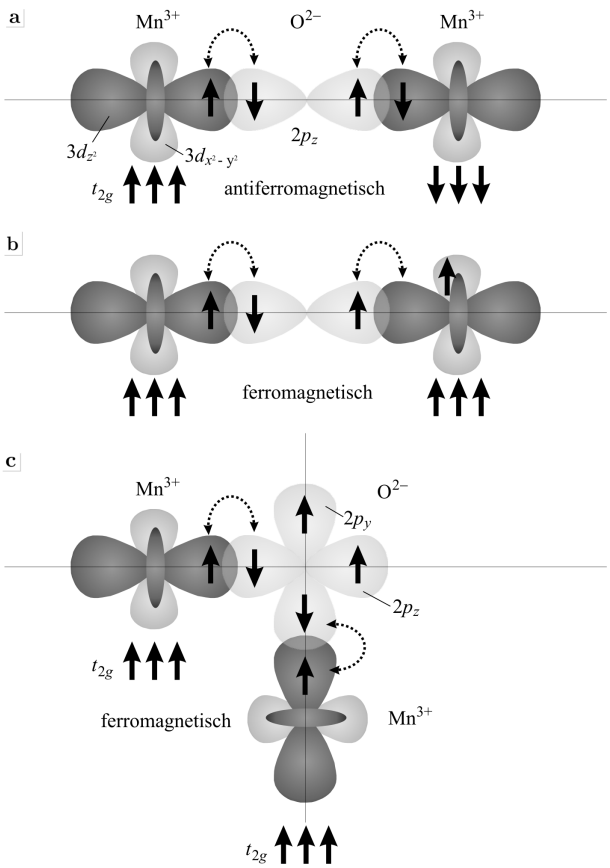


Abbildung **5.3**
Verschiedene Formen des Superaustauschs am Beispiel von Mn^{3+}-Ionen in $LaMnO_3$, die über und O^{2-}-Ionen wechselwirken.
a: 180°-Superaustausch zwischen gefüllten Orbitalen (antiferromagnetisch)
b: 180°-Superaustausch zwischen einem gefüllten und einem leeren Orbital (ferromagnetisch)
c: 90°-Superaustausch zwischen gefüllten Orbitalen

Das Sauerstoff-Anion O^{2-} hat die Elektronenkonfiguration [He]$2p^6$. Die drei p-Orbitale p_x, p_y und p_z sind dabei gefüllt mit jeweils zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin. Für den Fall $LaMnO_3$ sind in Abb. 5.3 die interessanten Orbitale, d.h. die Mn- und O-Orbitale, die miteinander überlappen, und die Elektronenspins darin skizziert. In dem räumlichen Bereich, in dem die Orbitale überlappen, müssen die Spins der Elektronen, die sich dort aufhalten können, antiparallel zueinander ausgerichtet sein.

Im Fall Abb. 5.3a ist das Mn-Elektron in den e_g-Zuständen im d_{z^2}-Orbital zu finden, das mit dem p_z-Orbital des Sauerstoffs überlappt. Die entsprechenden Elektronenspins sind also antiparallel, in dem Beispiel haben wir in kurzer Schreibweibweise Mn-↑ und O-↓. Damit ist der Spin des zweiten Elektrons im p_z-Orbital festgelegt: O-↑. Nun gibt es zwei mögliche Fälle, für die Elektronenkonfiguration des nächsten benachbarten Mn-Ion auf der

anderen Seite: Ist das d_{z^2}-Orbital, das mit dem p_z-Orbital überlappt, mit einem Elektron besetzt, so so muss dies den Spin Mn-↓ haben. Nach der 1. Hundschen Regel stehen wieder alle Elektronenspins der d-Orbitale des Mn parallel zu einander. Vergleicht man die Spinrichtung der d-Elektronen zwischen dem ersten Mn-Ion und diesem nächsten, so sieht man, dass sie antiparallel zu einander stehen, also über den Sauerstoff eine antiferromagnetische Wechselwirkung vermittelt wird. Da in diesen Fällen die Mn-Atome auf einer Achse liegen, wird dies 180°-Superaustausch genannt. Der 180°-Superaustausch zwischen besetzten (oder leeren Orbitalen) ist also antiferromagnetisch. Das Austauschintegral wird dabei bestimmt durch die sog. *Hopping-Amplitude* t_{pd} und der Ladungstransfer-Energie $\Delta_{pd} = E_d - E_p$ zwischen dem O-2p- und dem Mn-3d-Orbital. Es beträgt (ohne Herleitung):

$$J \approx -\frac{2t_{pd}^2}{\delta_{pd}}. \tag{5.8}$$

Im zweiten möglichen Fall für die Elektronenkonfiguration des nächsten benachbarten Mn-Ions auf der anderen Seite, ist das d_{z^2}-Orbital, das mit dem p_z-Orbital überlappt, unbesetzt. Das entsprechnede Mn-Elektron ist stattdessen im $d_{x^2-y^2}$-Orbital. In diesem Fall werden sich die Spins der 3d-Mn-Elektronen wegen der 1. Hundschen Regel parallel zu dem des hüpfenden O-2p-Elektrons einstellen. D.h. wir haben auf der linken Seite die Kopplung zwischen Mn-↑ und O-↓ wie im ersten Fall, nur dass auf der anderen Seite des Sauerstoffs nun die Konfiguration O-↑ und Mn-↑ zu finden ist. Vergleicht man die bevorzugte Spineinstellung der beiden Mn-Ionen, so sieht man, dass der 180°-Superaustausch zwischen einem besetzten und einem leeren Orbital ferromagnetisch ist. Das Austauschintegral enthält dabei einen zusätzlichen Faktor J_H, der die Kopplungsenergie gemäß der 1. Hundschen Regel für Mn berücksichtigt:

$$J \approx -\frac{2t_{pd}^2 J_H}{\delta_{pd}}. \tag{5.9}$$

Als letzter Fall des Superaustauschs im Beispiel $LaMnO_3$ tritt der 90°-Superaustausch auf, der in Abb. 5.3c skizziert ist. Da diese Kopplung über einen Winkel von 90° erfolgt, müssen sowohl das p_z- auch das p_y-Orbital

Tabelle **5.1**
Die Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln zur Beschreibung indirekter Austauschwechselwirkungen.

Die Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln:
1. Der 180°-Superaustausch zwischen gefüllten oder zwischen leeren Orbitalen ist stark und antiferromagnetisch.
2. Der 180°-Superaustausch zwischen einem gefüllten und einem leeren Orbital ist schwach und ferromagnetisch.
3. Der 90°-Superaustausch zwischen gefüllten Orbitalen ist schwach und ferromagnetisch.

des Sauerstoffs betrachtet werden. Auch dort kommt es wiederum zu virtuellen Hüpfprozessen der Sauerstoff-Elektronen in die besetzten Orbitale des Mn, wobei auf antiparallel Spins zwischen dem Mn-Elektron in den jeweiligen e_g-Orbitalen zu achten ist. Die magnetische Ordnung der Mn-Ionen hängt nun natürlich vom Spin der hüpfenden O-2p-Elektronen ab. Da für die zurückgelassenen Elektronen wieder eine parallele Spinstellung aufgrund der 1. Hundschen Regel favorisieren, haben die hüpfenden O-2p-Elektronen den gleichen Spin und vermitteln somit eine ferromagnetische Ordnung zwischen den Mn-Ionen. Diese drei Fälle, die durch ein virtuelles Hopping der Sauerstoff-Elektronen vermittelt werden, fassen die *Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln* zusammen.

5.1.3 Doppelaustausch

In Systemen mit gemischten Valenzen kann es auch zu realem Hopping von Elektronen kommen. Dies ist in Abb. 5.4 für das Beispiel Mn^{3+} und Mn^{4+} skizziert. Der obere Teil der Abbildung stellt die Elektronenkonfiguration in den interessanten Orbitalen da, ohne dass je ein Hopping eines Elektron stattgefunden hätte. Wie schon für die Modelle des Superaustauschs werde die d_{z^2}-Orbitale der Mn-Ionen betrachtet sowie das dazwischen liegende $2p_z$-Orbital des Sauerstoff-Anions. Während sich bei Mn^{3+} ein Elektron im d_{z^2}-Orbital befindet, ist dieses bei Mn^{4+} leer und nur die drei energetisch niedriger liegenden t_{2g}-Orbitale einfach besetzt. Deren Spins sind parallel zueinander ausgerichtet, können zunächst ohne Kopplung jedoch parallel oder antiparallel zu den Elektronenspins des Mn^{3+} sein. Während das Mn-Elektron im d_{z^2}-Orbital des Mn^{3+} in das 2p-Orbital des Sauer-

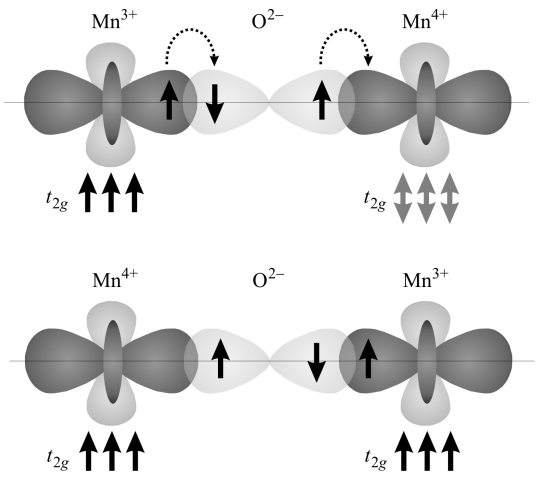


Abbildung **5.4** Durch Elektronen-Hopping vermittelter Doppelaustausch

stoffs hüpfen kann, kann das des Sauerstoffs mit gleichem Spin in das leere d_{z^2}-Orbital des Mn^{4+} hüpfen. Gemäß der 1. Hundschen Regel richten sich nun die Elektronenspins in den t_{2g}-Orbitalen parallel zu dem des Hopping-Elektrons. Nach dem Hopping haben so Mn^{3+} und Mn^{4+} ihre Rollen getauscht und alle Mn-3d-Elektronenspins sind parallel ausgerichtet. In diesem einfachen Modellvorstellung kann das $3d$-Elektron sich relativ frei zwischen den verschiedenen Ionen bewegen. Es ist recht delokalisiert und trägt zu einer erhöhten elektronischen Leitfähigkeit bei. Ein prominentes Beispiel ist Magnetit (Fe_3O_4), in dem Fe^{2+} und Fe^{3+} auf äquivalenten Gitterplätzen durch den Doppelaustausch ferromagnetisch gekoppelt sind und die Leitfähigkeit durch das Hopping erhöht ist. Diese Fe-Ionen sind auf Gitterplätzen, die oktaedrisch von Sauerstoff-Anionen umgeben sind. Es gibt allerdings zusätzlich Fe^{3+} auf Gitterplätzen, die tetraedrisch von Sauerstoff-Anionen umgeben sind. Diese sind durch Superaustausch an die Fe^{3+}-Ionen auf oktaedrisch koordinierten Gitterplätzen antiferromagnetisch gekoppelt. In einer konventionellen kubischen Einheitstzelle dieses Systems befinden sich 32 O^{2-}-Ionen und jeweils acht Fe^{2+}-Ionen auf Oktaeder-Plätzen, acht Fe^{3+}-Ionen auf Oktaeder-Plätzen sowie acht Fe^{3+}-Ionen auf Tetraederplätzen. Aufgrund der antiferromagnetischen Kopplung kompensieren sich die Momente der Fe^{3+}-Ionen zwar, durch die Fe^{2+}-Ionen bleibt jedoch ein magnetisches Nettomoment erhalten. Dies ist ein Beispiel für eine sog. *ferrimagnetische Ordnung*.

5.1.4 Weitere indirekte Austauschwechselwirkungen

Weitere indirekte Austausch-Wechselwirkungen sollen an dieser Stelle nur kurz vorgestellt werden für magnetische Störstellen in Metallen oder Halbleitern.

RKKY-Wechselwirkung

Zwischen magnetischen Störstellen in Metallen kann eine magnetische Ordnung über die Leitungselektronen hervorgerufen werden. Diese Form des Austauschs wird *RKKY*-Wechselwirkung genannt nach ihren Entdeckern Ruderman, Kittel, Kasuya, und Yoshida. Wegen der vermittelnden Leitungselektronen wird diese Wechelwirkung auch *itineranter Austausch* genannt. Dabei rufen die lokalisierten Momente der magnetischen Störstellen eine Spinpolarisation der Leitungselektronen in ihrer Umgebung hervor wie in Abb. 5.5a skizziert. Wie z.B. in [44] hergeleitet, ändert sich die magnetische Suszeptibilität und damit die Magnetisierung durch eine magnetische Störstelle mit dem Abstand r zur Störstelle gemäß

$$\chi(r) \propto \frac{-x\cos x + \sin x}{x^4} \text{ mit } x = 2k_F r. \tag{5.10}$$

Für große Abstände in Bezug auf den inversen Betrag des Fermi-Wellenvektors, lässt sich die Funktion durch $-x^{-3}\cos x$ nähern, was in Abb. 5.5a ebenfalls dargestellt ist. Des Weiteren ist die Einhüllende $\pm x^{-3}$ dort gezeigt. So wird eine räumlich sich ändernde, oszillierende Spinpolarisation hervorgerufen und je nach Abstand der magnetischen Störstellen zueinander bildet sich eine ferromagnetische oder antiferromagnetische indirekte Kopplung zwischen diesen aus wie in Abb. 5.5b beispielhaft für zwei verschiedene Abstände gezeigt ist. Für das Austauschintegral gilt dabei näherungsweise:

$$J(r) \propto \frac{\cos[2k_F r]}{(2k_F r)^3}. \tag{5.11}$$

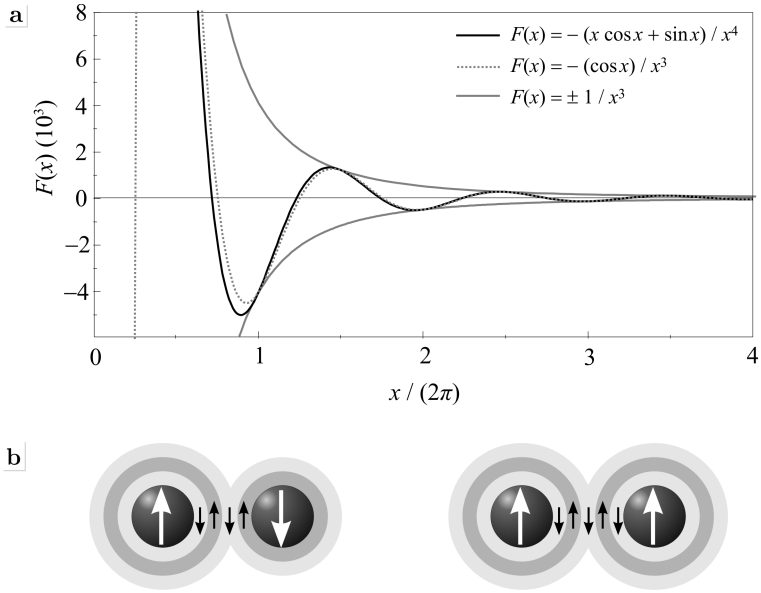


Abbildung **5.5**
a: Oszillationen der magnetischen Suszeptibilität im RKKY-Modell.
b: Antiferromagnetische und ferromagnetische RKKY-Kopplung.

Kinetischer Austausch

Sind die magnetischen Störstellen nicht in einem Metall, sondern als Dotierung in einem Halbleiter, so übernehmen die Ladungsträger im Valenzband die vermittelnde Rolle. Da in einem Halbleiter der mittlere Abstand zwischen den Ladungsträgern weitaus größer ist als bei den stark delokalisierten Leitungselektronen in einem Metall und mitunter größer als der mittlere Abstand zwischen den magnetischen Dotier-Atomen oder -Ionen, kann das oszillatorische Verhalten der magnetischen Kopplung nicht beobachtet werden. Der Abstand r zwischen den magnetischen Dotier-Atomen kommt dabei in die Größenordnung von k_F^{-1}, sodass man sich in dem ganz linken Bereich des Graphen Abb. 5.5a befindet, in dem ferromagnetische Ordnung favorisiert wird. So erwartet man bei Erhöhung der Konzentration der Dotier-Atome einen Übergang vom Paramagnetismus (nicht magnetisch gekoppelt) zum Ferromagnetismus (durch die Valenzband-Ladungsträger im Halbleiter vermittelte magnetische Ordnung). Dies eröffnet die Möglichkeit, Systeme mit ferromagnetischen und halbleitenden Eigenschaften und damit Bauelemente für die Spinelektronik auf Halbleiterbasis herstellen zu können.

5.2 Magnetische Anisotropie

Eine weitere wichtige Größe für die magnetischen Eigenschaften ist die magnetische Anisotropie. Der Begriff der *Anisotropie* kommt aus dem Griechischen und bedeutet soviel wie *ungleiche Richtung*. Bezogen auf den Magnetismus heißt das, dass viele makroskopische magnetische Eigenschaften im Kristall wie z.B. die magnetische Suszeptibilität richtungsabhängig sind. So gibt es kristallographische Richtungen im Festkörper, in denen die Magnetisierung durch ein externes Magnetfeld schon bei geringen Feldstärken ihren Sättigungswert erreicht bzw. sogar ohne äußeres Magnetfeld sich entlang dieser Richtung ausrichtet, und es gibt andere Richtungen, in die die Magnetisierung nur durch sehr hohe externe Magnetfelder gezwungen werden kann. Man spricht im ersten Fall von *leichter Richtung* und im zweiten Fall von *schwerer Richtung*. Dazwischen lassen sich noch verschiedene *mittelschwere Richtungen* finden. Die Energie, die aufgebracht werden muss um die Magnetisierung aus der leichten Richtung in die schwere Richtung zu zwingen, ist die *Anisotropie-Energie*.
In Abb. 5.6 ist dieses Verhalten für Fe, Co und Ni dargestellt. Als Volumenmaterial kristallisiert Fe in einer bcc-Struktur, Co in einer hcp- und Ni in einer fcc-Struktur. Für Fe ist die leichte Richtung der Magnetisierung entlang der [100]-Achse oder den dazu äquivalenten [010]- oder [001]-Achsen. Die die leichten Richtungen somit den Kanten der würfelförmigen Einheitszelle entsprechen, spricht man in diesem Fall von einer *kubischen Anisotropie*. Für Co gibt es nur eine leichte Richtung, die c-Achse der hcp-Struktur, die der Stapelrichtung der hexagonalen Ebenen entspricht. In diesem Fall spricht man von *uniaxialer Anisotropie*. Die Energie eines Systems mit uniaxialer Anisotropie ohne äußeres Magnetfeld in Abhängigkeit des Winkels θ zwischen Magnetisierung und der leichten Achse lässt sich bestimmen gemäß

Uniaxiale Anisotropie

$$\boxed{E = E_{ani} \sin^2 \theta = KV \sin^2 \theta.} \tag{5.12}$$

Die Konstante K ist die Anisotropie-Energiedichte-Konstante, auch kurz *Anisotropie-Konstante* genannt. Ni weist wiederum eine kubische Aniso-

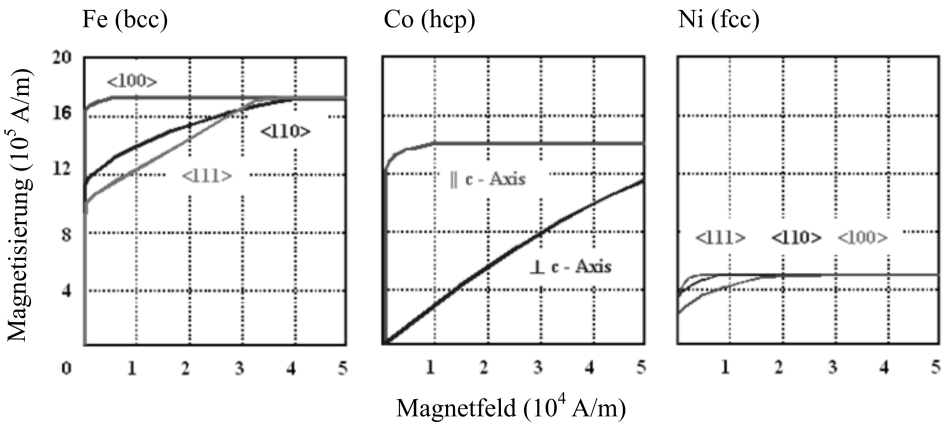


Abbildung **5.6** Anisotrope magnetfeldabhängige Magnetisierung von Fe, Co und Ni.

tropie auf mit den leichten Richtungen entlang den [111] äquivalenten. Bei hohen Temperaturen ändert sich jedoch die leichte Richtung des Ni zu [110], was lange Zeit theoretisch nicht modelliert werden konnte. Da leichte und schwere Richtungen der Magnetisierung im Volumenmaterial mit kristallographischen Richtungen verknüpft sind, nennt man diese Form der Anisotropie *magnetokristalline Anisotropie*. Diese soll nun im Folgenden näher beschrieben werden, bevor als weitere Anisotropie die *Formanisotropie* diskutiert wird, die insbesondere bei dünnen magnetischen Schichten wichtig ist. Als letzter Punkt wird in diesem Abschnitt noch die *Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung* kurz behandelt, die auch als *anisotroper Austausch* bekannt ist.

5.2.1 Magnetokristalline Anisotropie

Als wichtigste Ursache der magnetokristallinen Anisotropie gilt die Spin-Bahn-Kopplung, wie sie in Abschnitt 3.2.3 für atomare Systeme eingeführt wurde. Das Bahnmoment hängt im Festkörper stark von der lokalen Umgebung ab und damit von der kristallographischen Richtung, wie es beispielhaft für ein 3d-Elektron anhand von Abb. 5.7 erklärt werden soll. Das Bahnmoment des d-Elektrons eines freien Atoms kann Werte annehmen von $-2\hbar \leq \langle L_z \rangle \leq +2\hbar$. Legt man ein externes Magnetfeld an, so ist der Zustand $\langle L_z \rangle = -2\hbar$ energetisch am günstigsten. Nun soll das Atom in der Ebene von vier Nachbaratomen umgeben sein, die entweder positiv oder negativ geladen erscheinen. Durch die Bindungen kommt es wieder

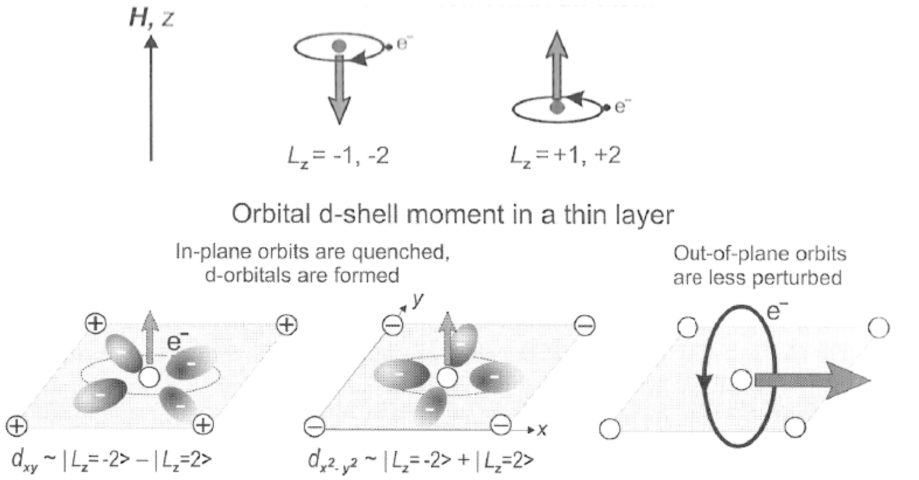


Abbildung **5.7**
Skizze zur Anisotropie des Bahnmoments durch Bindungen [29].

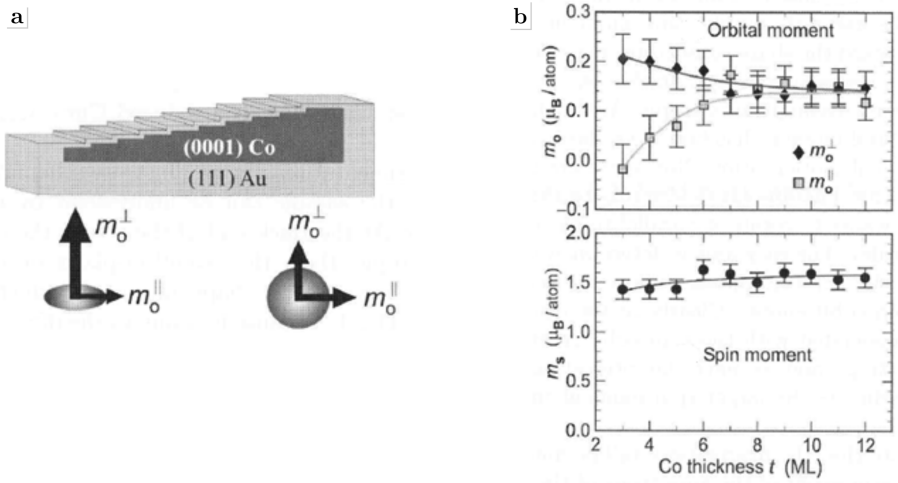


Abbildung **5.8**
Anisotropie des Bahnmoments in einer keilförmigen Co-Schicht [29, 49].

zur Ausbildung von Orbitalen wie in Abb. 5.2.

Diese repräsentieren die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des d-Elektrons und zeigen deutlich, dass eine ungestörte Kreisbahn -wie im einfachsten Modell des freien Atoms- in der Ebene nicht mehr möglich ist. Das mit dieser Bewegung verknüpfte Bahnmoment senkrecht zur Bindungsebene ist daher stark reduziert. Man spricht in diesem Fall von einer Auslöschung oder *Quenching* des Bahnmoments. Im Gegensatz dazu erscheint die Bahnbewegung des d-Elektrons senkrecht zur Bindungsebene weniger gestört durch die Nachbaratome, sodass ein großes Bahnmoment in der Bindungsebene möglich ist. Dieses Beispiel bezeichnet natürlich einen Extremfall. Daraus

lässt sich jedoch ableiten, dass das magnetische Bahnmoment größer ist in einer Ebene, in der die Bindung zu Nachbaratomen stärker ist. Somit ist das Bahnmoment anisotrop und an kristallographische Richtungen geknüpft. Für die Magnetisierung in Fe, Co und Ni ist allerdings das ca. zehnmal größere magnetische Spinmoment verantwortlich. Dieses ist zwar im Heisenberg-Modell isotrop, allerdings durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung an das anisotrope Bahnmoment gekoppelt.
Die Anisotropie des Bahnmoments wurde experimentell z.B. an einer keilförmigen Co-Schicht nachgewiesen und ist in Abb. 5.8 gezeigt. Die Co-Schicht wurde auf einem Gold-Einkristall gewachsen und zum Schutz vor Oxidation mit Gold abgedeckt. Die leichte Richtung der Magnetisierung ist in hcp-Co entlang der c-Achse, also entlang der [0001]-Richtung. Im Volumenmaterial ist die magnetokristalline Anisotropie allerdings sehr klein, sodass das magnetische Bahnmoment in der [0001]-Richtung ($m_o^{\perp}$) und in der hexagonalen Ebene ($m_o^{\parallel}$) auch im Rahmen der Messgenauigkeit gleich ist. In der keilförmigen Probe wird genau das am dicken Ende beobachtet. Wird die Co-Schicht nun immer dünner, so unterscheiden sich die Bindungsverhältnisse in der Ebene und senkrecht dazu immer stärker und führen zu einer ausgeprägten Richtungsabhängigkeit des magnetischen Bahnmoments: Während es in der Ebene (schwere Richtung der Magnetisierung) nahezu vollständig ausgelöscht ist während es senkrecht zur Ebene entlang der [0001]-Richtung (leichte Richtung der Magnetisierung) ca. $0.2\mu_B$ pro Co-Atom beträgt. Leichte und schwere Richtung der Magnetisierung wurden dabei durch Messung der magnetfeldabhängigen Magnetisierung bestimmt. Dieses Ergebnis ist auch aus der Theorie bekannt als *Bruno-Modell*, benannt nach P. Bruno, der in seiner Arbeit [55] gezeigt hat, dass unter bestimmten Randbedingungen die Anisotropie der Spin-Bahn-Kopplung ΔE_{SO} direkt mit der Anisotropie des magnetischen Bahnmoments verknüpft ist:

$$\begin{aligned}\Delta E_{SO} &= \zeta\left[\langle \mathbf{L}\cdot\mathbf{S}\rangle_{schwer} - \langle \mathbf{L}\cdot\mathbf{S}\rangle_{leicht}\right] \\ &= \frac{\xi}{4\mu_B}\left(m_{orb}^{leicht} - m_{orb}^{schwer}\right) > 0. \end{aligned} \tag{5.13}$$

Die magnetokristalline Anisotropie-Energie hängt direkt von der Anisotro-

pie der Spin-Bahn-Wechselwirkung ab:

Anisotropie-Energie im Bruno-Modell

$$E_{ani}^{krist} = \alpha \frac{\zeta}{4\mu_B} \left(m_{orb}^{leicht} - m_{orb}^{schwer} \right). \tag{5.14}$$

Dabei hängt α von der elektronischen Bandstruktur des Systems ab. In dem Beispiel der keilförmigen Co-Keilschicht hat man allerdings durch Messungen der magnetfeldabhängigen Magnetisierung gefunden, dass auch am dicken Ende eine deutliche Vorzugsrichtung der Magnetisierung existiert, obwohl die magnetokristalline Anisotropie dort sehr klein ist. Die leichte Richtung der Magnetisierung liegt in diesem Fall zudem in der Ebene, was nicht der leichten Richtung entspricht, die durch die magnetokristalline Anisotropie vorgegeben ist. Es gibt folglich noch einen weitere Ursache der magnetischen Anisotropie, die im Folgenden erläutert wird.

5.2.2 Formanisotropie

Bei Reduktion der Größe wie z.B. beim Übergang vom Volumenmaterial zu dünnen Schichten tritt als wesentlicher Beitrag zur magnetischen Anisotropie die *Formanisotropie* auf. Diese ist eine direkte Folge der Streufeldminimierung und die Ursache daher nichts anderes als die magnetische Dipol-Wechselwirkung. Wie in Abschnitt 2.3 erklärt, entstehen durch die endliche Ausdehnung eines magnetisierbaren Körpers, Quellen und Senken der Magnetisierung an der Oberfläche, die im Inneren ein Entmagnetisierungsfeld und im Außenraum der Probe ein Streufeld hervorrufen. Der energetisch günstigste zustand ist der, bei dem die Energie der Probe in ihrem eigenen Streufeld minimal wird oder anschaulich: der Zustand, bei dem die wenigstens Quellen und Senken der Magnetisierung an der Oberfläche entstehen. Bei einer dünnen Schicht ist das der Fall, wenn die Magnetisierung in der Schichtebene liegt (vgl. Abb. 2.8). Durch die Formanisotropie wird also in einer dünnen Schicht die leichte Richtung der Magnetisierung in die Ebene gezwungen. Allgemein liegt bei einem Rotationsellipsoiden liegt die leichte Richtung der Magnetisierung aufgrund der Formanisotropie entlang der langen Achse. Ist das Aspektverhältnis der Achsen des Rotationsellipsoiden w und die Sättigungsmagnetisierung M_S, so ist der Beitrag der Formani-

sotropie für einen gestreckten Rotationsellipsoiden (z.B. als gute Näherung für Nanostäbchen) [48]

Formanisotropie für Nanostäbchen

$$E_{ani}^{form} = \frac{1}{2}\mu_0 M_S^2 V \left(1 + \frac{1 - \ln[2w]}{w^2}\right). \tag{5.15}$$

5.2.3 Anisotroper Austausch

Neben der Spin-Bahn-Wechselwirkung und der magnetischen Dipol-Wechselwirkung kann es auch zum anisotropen Austausch kommen. Während die Austausch-Energie im Heisenberg-Modell isotrop ist, kann es durch das Zusammenwirken von Superaustausch und Spin-Bahn-Kopplung zu anisotropen Beiträgen kommen, der sog. *Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung*. Dabei liegt der den indirekten Austausch vermittelnde Ligand nicht auf der Verbindungsachse zwischen den magnetischen Atomen oder Ionen wie beim oben behandelten 180°-Superaustausch, sondern ist um den Abstand x von dieser Achse ausgelenkt. Der zugehörige Hamilton-Operator zu zwei wechselwirkenden Spins lässt sich schreiben als

$$\mathrm{H}_{DM} = \mathbf{D}_{ab} \cdot (\mathbf{s}_a \times \mathbf{s}_b). \tag{5.16}$$

Die Kopplungskonstante $\mathbf{D}_{ab}$ ist dabei proportional zum Kreuzprodukt aus dem Verbindungsvektor zwischen den beiden Spins und dem Abstandsvektor x des vermittelnden Liganden von diesem Verbindungsvektor. Daher ist der anisotrope Austausch unidirektional, d.h. es gibt eine bevorzugte Orientierung der Magnetisierung.

5.3 Ummagnetisierungsprozesse

Für den Fall einer uniaxialen Anisotropie zeigt Abb. 5.9 zwei magnetfeldabhängige Magnetisierungskurven. Im Fall a liegt dabei das externe Magnetfeld entlang der leichten Richtung, im Fall b senkrecht dazu. Der rechteckige Verlauf der Magnetisierungskurve im ersten Fall ist charakterisiert durch die Sättigungsmagnetisierung M_s und dem Koerzitivfeld H_C, das benötigt wird, um die Magnetisierungsrichtung der Probe umzukehren. Ist $H_C \neq 0$ wie in diesem Fall, nennt man die Magnetisierungskurve

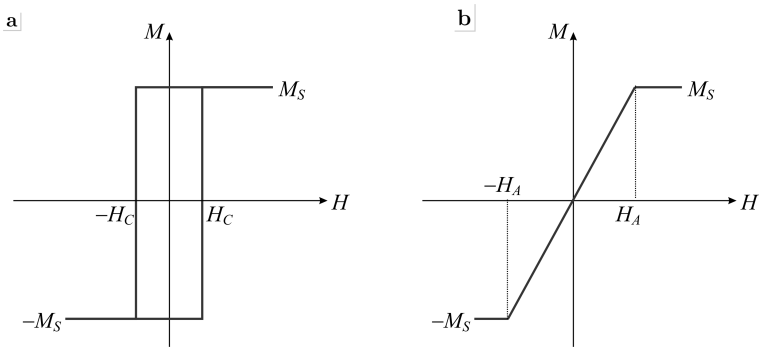


Abbildung **5.9** Magnetfeldabhängige Magnetisierung eines Ferromagneten mit uniaxialer Anisotropie mit der Richtung des Magnetfeldes entlang der leichten Achse (**a**) bzw. senkrecht zur leichten Achse (**b**). [53]

magnetische Hysterese. Liegt das externe Magnetfeld senkrecht zur leichten Richtung der Magnetisierung, so tritt keine magnetische Hysterese auf. Diese Kurve ist charakterisiert durch die Sättigungsmagnetisierung und das sog. Anisotropiefeld H_{ani}. Im Bereich $-H_{ani} < H < H_{ani}$ ändert sich die Magnetisierung der Probe linear. Liegt das externe Magnetfeld entlang einer anderen Richtung an oder handelt es sich um eine polykristalline Probe, so zeigt eine ferromagnetische Probe ein Hysterese-Verhalten wie in Abb. 5.11 skizziert. Es gibt wiederum ein nicht verschwindendes Koerzitivfeld, allerdings wird durch die deutliche Abweichung zu einer rechteckigen Hysterese der Wert der Magnetisierung ohne äußeres Magnetfeld, die *remanente Magnetisierung*, ein weiterer wichtiger Parameter zur Beschreibung des magnetfeldabhängigen Magnetisierungsverlaufs. Materialien, die ein hohes Koerzitivfeld haben, werden *hartmagnetisch* genannt, da die Magnetisierungsrichtung nur durch das Anlegen recht hoher Magnetfelder geändert werden kann. Wie in Abb. 5.10 dargestellt, wird oftmals auch die durch die Hysterese eingeschlossene Fläche eines Ferromagneten als Kriterium herangezogen. Hartmagnetische Materialien sind dabei durch ein große eingeschlossene Fläche der magnetfeldabhängigen Magnetisierungskurve gekennzeichnet. Ihre magnetische Energiedichte beträgt mehrere hundert kJ m^{-3} wie im Fall von Sm-Co- oder Nd-Fe-B-Legierungen. So hat $Nd_2Fe_{14}B$ ein Koerzitivfeld von $\mu_0 H_C \approx 1.2\,\mathrm{T}$ und ist damit gut z.B. als Permanentmagnet geeignet. Ist die von der magnetischen Hysteresekurve eingeschlossene Fläche klein, so spricht man bei einem solchen Material von *weichmagnetisch*. Ein weitverbreitetes Beispiel für ein weichmagnetisches Ma-

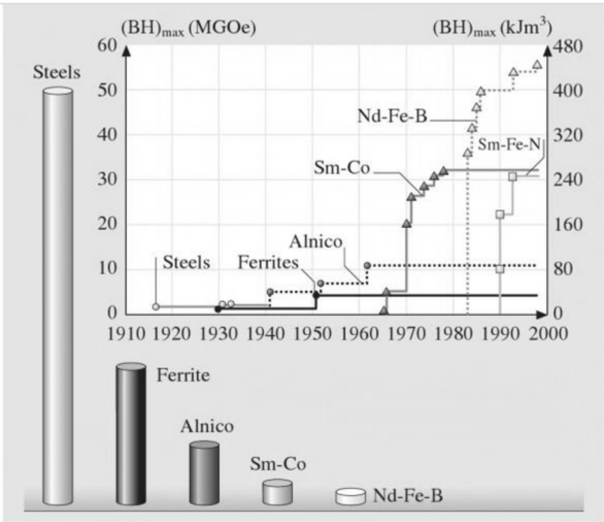


Abbildung **5.10** Magnetische Energiedichte einiger ferromagnetischer Materialien und Volumina gleicher magnetischer Energie für verschiedene Materialien. [53]

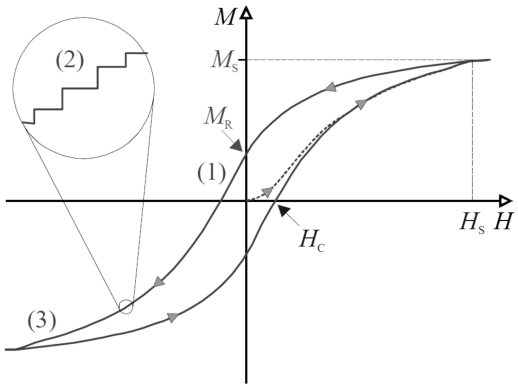


Abbildung **5.11** Magnetfeldabhängige Magnetisierung eines Ferromagneten (Hystereseschleife). [50]

terial ist die Legierung $Fe_{20}Ni_{80}$ (*Permalloy*) mit einem Koerzitivfeld von $\mu_0 H_C \approx 2 \times 10^{-7}$ T. Weichmagnetische Materialien lassen sich durch kleine Magnetfelder schnell ummagnetisieren. mögliche Anwendungen für weichmagnetische Materialien sind daher insbesondere Transformatoren und Motoren.

Im Folgenden sollen die Prozesse, die zur Entstehung eines typischen magnetischen Hysterese-Verhaltens verantwortlich sind, etwas genauer erläutert werden. Dabei wird zwischen drei Bereichen in Abb. 5.11 unterschieden: Im Bereich (1) kommt es zur Ausbildung der magnetischen Hysterese, der Bereich (2) ist durch kleine Sprünge in der gemessenen Magnetisierung gekennzeichnet und im Bereich (3) sind die beiden Äste der Magnetisierungs-

kurve bereits zusammengelaufen, allerdings ist die Sättigungsmagnetisierung noch nicht erreicht. Diese drei Bereich sind gekennzeichnet durch (1) Domänenwandverschiebungen, (2) den Barkhausen-Effekt und (3) einer kohärenten Rotation der Magnetisierung.

5.3.1 Magnetische Domänen und Domänenwände

Zur Minimierung der Streufeldenergie eines Ferromagneten kommt es im Volumenmaterial zur Bildung *magnetischer Domänen*. Das sind Bereiche, in denen die Spins parallel zueinander ausgerichtet sind. In Abb. 5.12 ist das schematisch dargestellt für verschiedene Fälle: Im Fall a gibt es nur eine magnetische Domäne und ein entsprechend starkes magnetisches Streufeld im Außenraum. Dieses wird deutlich reduziert (ungefähr halbiert) im Zustand mit zwei magnetischen Domänen (b), die eine entgegengesetzte Magnetisierung aufweisen. Durch kleinere Domänen (c) kann das Streufeld weiter reduziert werden oder sogar verschwinden durch die Ausbildung von *Abschlussdomänen* (d, e). Die Energiereduktion des Gesamtsystems durch die Minimierung der Streufeldenergie geht jedoch auf Kosten der Austausch-Energie, die eine parallele Ausrichtung aller Spins, also den eindomänigen Zustand favorisiert. Um die Energiezunahme durch die Austausch-Wechselwirkung möglichst gering zu halten, sind im Grenzbereich zwischen Domänen die Spins benachbarter Elektronen nur leicht gegeneinander verkippt. Dieser Bereich ist die *Domänenwand* . In Abb. 5.13 sind mögliche Domänenwände skizziert, über deren Breite die Magnetisierungsrichtung um 180° dreht. Diese Domänenwände heißer daher 180°-

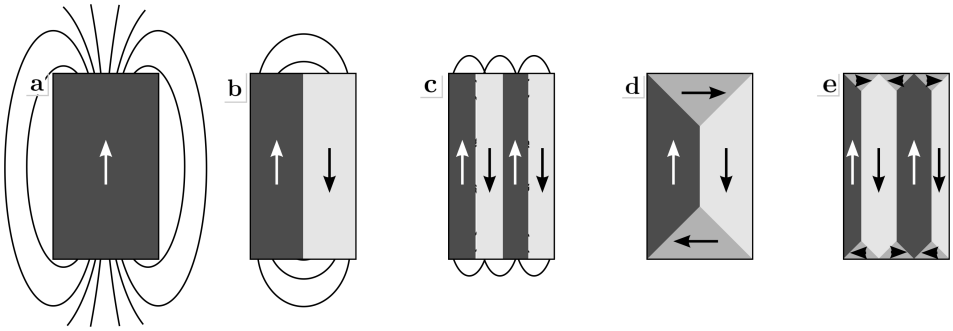


Abbildung **5.12**
Skizze verschiedener Domänenkonfigurationen.

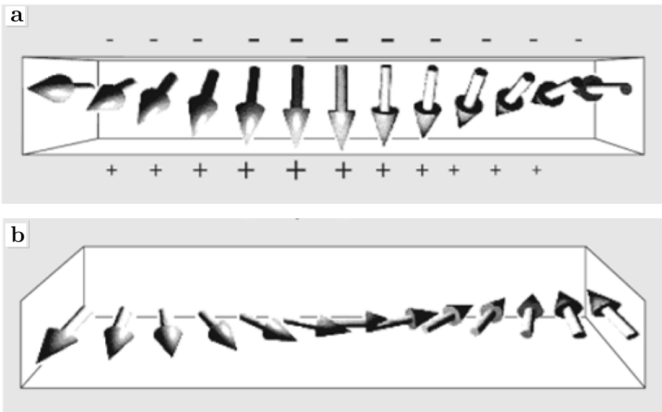


Abbildung **5.13**
a: Bloch-Wand.
b Néel-Wand. [53]

Domänenwände. In Abb. 5.13a ist der am häufigsten verbreitete Fall der sog. *Bloch-Domänenwand* skizziert. Dort dreht sich im Übergangsbereich die Magnetisierung spiralförmig aus der Ebene heraus, was jedoch insbesondere bei dünnen Schichten aufgrund der Formanisotropie energetisch äußerst ungünstig ist. In diesen Fällen kann eine *Néel-Domänenwand* auftreten, bei der sich die Magnetisierungsrichtung in der Ebene dreht.
Im Folgenden werden die Energie-Kosten einer 180°-Domänenwand durch die Austauschwechselwirkung in einem klassischen Bild betrachtet. Ist ϕ dabei der Verkippungswinkel zwischen benachbarten Spins, so ist die Austauschenergie gegeben durch

$$E_{ex} = -2JS^2 \cos\phi. \tag{5.17}$$

Für kleine Winkel lässt sich die cos-Funktion nähern durch $\cos\phi \approx 1-\phi^2/2$, sodass man für die Energiedifferenz durch die Verkippung

$$\Delta E_{ex} \approx JS^2\phi^2 \tag{5.18}$$

erhält. Da sich in einer 180°-Domänenwand der (klassische) Spin über N Gitterplätze um π gedreht wird, ist $\phi = \pi/N$ und somit

$$\Delta E_{ex} \approx NJS^2\frac{\pi^2}{N^2} = \frac{JS^2\pi^2}{N}. \tag{5.19}$$

Der Energiezuwachs ist minimal für große N, d.h. die Domänenwand erstreckte sich über das ganze System, wenn keine andere Wechselwirkung

auf mikroskopischer Basis entgegenwirkte. Diese Wechselwirkung ist die magnetokristalline Anisotropie, denn durch die Verkippung der Elektronenspins sind diese nicht mehr entlang der leichten Richtung der Magnetisierung ausgerichtet. Für den einfachsten Fall einer uniaxialen Anisotropie und dem Winkel θ zwischen klassischem Spin und der leichten Achse der Magnetisierung ergibt sich ein Energiezuwachs gemäß

$$\Delta E_{ani}^{krist} = \sum_{i=1}^{N} KV \sin^2\theta_i \approx \frac{N}{\pi}\int_0^{\pi} KV \sin^2\theta \mathrm{d}\theta = \frac{NKV}{2}. \tag{5.20}$$

Im nächsten Schritt soll der gesamt Energiezuwachs durch die Domänenwand minimiert werden. Die Domänenwand-Energie ist die Summe aus dem Energiezuwachs aus der Austausch-Energie und dem aus der magnetokristallinen Anisotropie-Energie. Notwendiges Kriterium für ein Minimum der Domänenwand-Energie ist eine verschwindende erste Ableitung.

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{DW}}{\partial N} &= -\frac{JS^2\pi^2}{N^2} + \frac{KV}{2} \stackrel{!}{=} 0 \\ \Rightarrow N &= \pi S\sqrt{\frac{2J}{KV}} \end{aligned} \tag{5.21}$$

Für die Breite einer Domänenwand $\delta_{DW} = Na$ mit dem nächsten Nachbar-Abstand a ergibt sich daraus:

Domänenwandbreite

$$\boxed{\delta = \pi a S\sqrt{\frac{2J}{KV}} = \pi\sqrt{\frac{2JS^2a^2}{KV}} = \pi\sqrt{\frac{A}{K}}} \tag{5.22}$$

mit der Austauschkonstanten $A = JS^2za^2$, wobei im Falle eines kubischen Kristalls die Zahl der nächsten Nachbarn $z = 2$ entlang der Domänenwand ist.

Während also das Auftreten von magnetischen Domänen und Domänenwänden durch Austauschenergie und Streufeldenergie verursacht wird, ist die Breite der Domänenwände auf das Zusammenwirken von Austauschenergie und magnetokristalliner Anisotropie-Energie zurückzuführen. Eine Abschätzung der kritischen Größe eines Festkörpers, unterhalb derer keine Domänenwand mehr auftreten kann und der eindomänige Zustand also der energetisch günstigste ist, wird in Kapitel 6 gegeben.

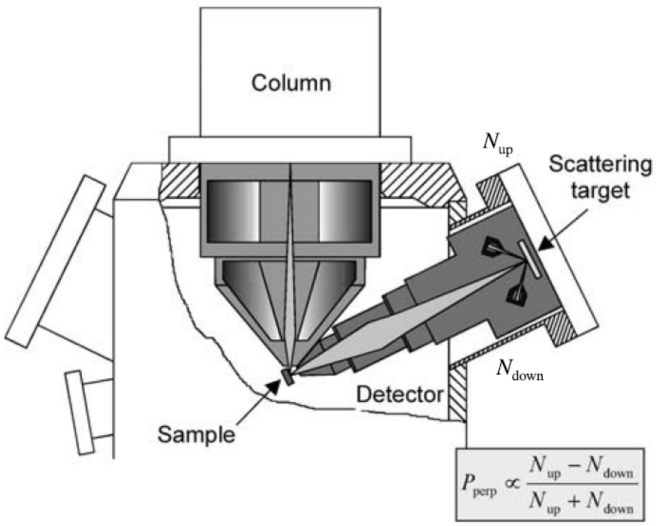


Abbildung **5.14** Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskop mit Polarisations-Analyse (SEMPA) [51].

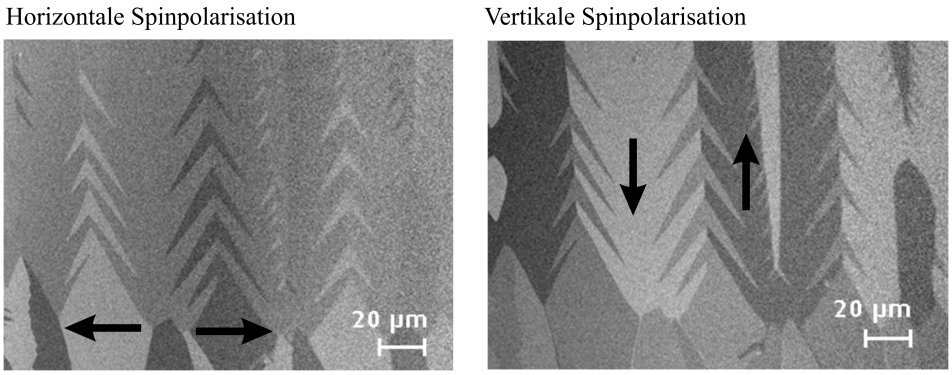


Abbildung **5.15** SEMPA-Abbildung magnetischer Domänen [52].

Magnetische Domänen können durch unterschiedliche Methoden abgebildet werden. Hier soll als Beispiel kurz die Rasterelektronenmikroskopie mit Polarisationsanalyse genannt werden, da sie ein Beispiel für die Anwendung von Mott-Detektoren ist, die in Abschnitt 3.2.2 vorgestellt wurden. Dieses Verfahren wird SEMPA genannt (engl.: *scanning electron microscopy with polarisation analysis*) und gibt die Möglichkeit, Magnetisierungsrichtungen mit einer Auflösung bis zu 5 nm abzubilden. Bei der konventionellen Rasterelektronenmikroskopie (SEM, engl.: *scanning electron microscopy*) ist ein Kontrastmechanismus die Detektion der Sekundärelektronen, die durch einen fokussierten hochenergetischen Elektronenstrahl hervorgerufen werden. Die Sekundärelektronen haben dabei eine weitaus geringere Ener-

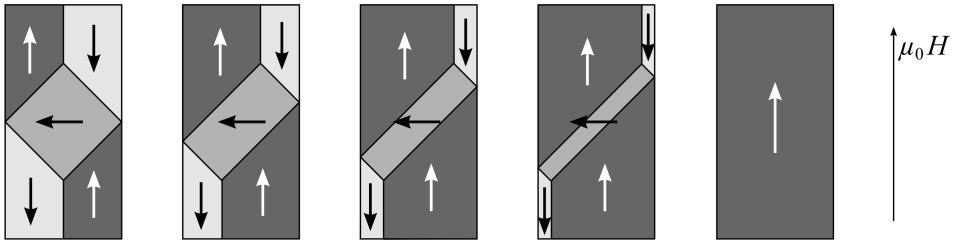


Abbildung **5.16** Domänenwandverschiebung im externen Magnetfeld. Die magnetische Feldstärke steigt von links ($H = 0$) nach rechts.

gie und kommen hauptsächlich aus oberflächennahen Schichten. Von Oberflächen, die dem Detektor zugewandt sind, treffen mehr Sekundärelektronen auf den Detektor als von Oberflächen, die dem Detektor abgewandt liegen. Erstere erscheinen daher im Allgemeinen heller, sodass beim Betrachter solcher SEM-Aufnahmen oftmals der Eindruck einer 3-dimensionalen Abbildung entsteht. Weist nun die untersuchte Probe eine Magnetisierung an der Oberfläche auf, d.h liegt eine Spinpolarisation vor, so sind auch die Sekundärelektronen spinpolarisiert. Der Aufbau eines SEMPA-Mikroskops ist schematisch in Abb. 5.14 dargestellt. Durch Messung der Spinpolarisation der Sekundärelektronen durch Mott-Detektoren, wird unterschiedlicher Kontrast durch unterschiedliche Magnetisierungsrichtungen hervorgerufen wie in Abb. 5.15 zu sehen ist.

Beim Ummagnetisieren eine Probe kommt es nun zu Verschiebungen der Domänenwände. Dabei wachsen zunächst diejenigen magnetischen Domänen, deren Magnetisierung eine möglichst große Komponente parallel zum externen Magnetfeld aufweisen auf Kosten der anderen Domänen. Diese Domänenwandverschiebung ist in Abb. 5.12 skizziert für zunehmende magnetische Feldstärke von links nach rechts. In diesem Fall liegt die Magnetisierung in den wachsenden Domänen bereits parallel zur Richtung des externen Magnetfelds. Ist das nicht der Fall, so findet noch eine kohärente Rotation der Magnetisierung in diese Richtung bei hohen Magnetfeldern statt.

Defekte wie Kristallfehler beeinflussen allerdings die Bewegung der Domänenwände durch den Festkörper und können diese festhalten. Dieses *Pinning* der Domänenwände führt zu einer Erhöhung des Koerzitivfeldes. Bei Ummagnetisierungsprozessen sind Defekte auch oftmals Nukleationszentren bei der Entstehung von Domänenwänden.

Durch diese irreversiblen Prozesse kommt es zu diskontinuierlichen Magnetisierungsänderungen, d.h. einer sprunghaften Änderung der Magnetisierung bei Änderung des äußeren Magnetfelds. Solche Diskontinuitäten sind bekannt als *Barkhausen-Effekt* oder auch *Barkhausen-Sprünge* oder *Barkhausen-Rauschen* nach H. Barkhausen, der diese Unstetigkeiten akustisch nachwies. Des Weiteren kann die Magnetisierungsrichtung in einzelnen Domänen sich auch sprunghaft ändern, indem sie schlagartig in eine Richtung parallel zur leichten Achse umklappt, die günstig zum externen Magnetfeld steht.

5.4 Einfluss endlicher Temperaturen

In diesem Kapitel waren bislang alle Betrachtungen bei $T = 0$. Um den Einfluss endlicher Temperaturen zu bestimmen, wird zunächst die Temperatur-Abhängigkeit der spontanen Magnetisierung eines Ferromagneten betrachtet und anschließend die Magnetisierungsreduktion durch die Anregung von Spinwellen bei tiefen Temperaturen

5.4.1 Curie-Temperatur in der Molekularfeld-Näherung

Wie oben gezeigt, kann ein Ferromagnet eine spontane Magnetisierung durch paralleles Ausrichten der Elektronenspins im Molekularfeld ausbilden. Da das Molekularfeld proportional zur Magnetisierung ist, die temperaturabhängig ist, erwartet man auch eine Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung. Das Problem wird nun behandelt wie die Magnetisierung eines Paramagneten in einer effektiven magnetischen Flussdichte

$$B_{\mathit{eff}} = B + \mu_0 \lambda M, \tag{5.23}$$

die das Molekularfeld enthält. Da sich die Magnetisierung in diesem einfachen Modell immer parallel zur äußeren magnetischen Flussdichte einstellt, wird auf die vektorielle Schreibweise weiter verzichtet. Die Magnetisierung

lässt sich analog zum Langevin-Paramagnetismus schreiben als:

$$M = M_s B_J(y_{eff}) \tag{5.24}$$

$$\text{mit } y_{eff} = \frac{g_J \mu_B J}{k_B T}(B + \mu_0 \lambda M) \tag{5.25}$$

Um eine Aussage über die spontane Magnetisierung zu machen, setzt man nun $B = 0$. Die Magnetisierung wird allerdings durch ein implizites Gleichungssystem beschrieben, das nicht ohne weiteres lösbar ist. Ein Ansatz ist die graphische Lösung wie in Abb. 5.17a dargestellt: Die Magnetisierung wird einerseits beschrieben durch die Brillouin-Funktion und ist zum anderen definiert über die Gleichung (5.25), aus der man für $B = 0$ erhält.

$$M = \frac{k_B T}{\mu_0 \lambda g_J \mu_B J} y_{eff}. \tag{5.26}$$

Also einen Ausdruck, der linear mit y_{eff} geht und dessen Steigung von der Temperatur T abhängt. Plottet man nun die beiden Gleichungen für M, so geben die Schnittpunkte Lösungen des Gleichungssystems an. In Abb. 5.17a ist nun die Brillouin-Funktion für $J = 1/2$ gezeichnet und einige Geraden gemäß Gleichung (5.26). Ist die Temperatur zu hoch, also die Gerade sehr steil, so gibt es keinen gemeinsamen Punkt außer der trivialen Lösung $M = 0$. Bei einer kritischen Temperatur T_C ist die Gerade eine Tangente an die Brillouin-Funktion im Punkt (0,0). Diese Temperatur ist die sog. *Curie-Temperatur* . Für niedrigere Temperaturen gibt es drei Schnittpunkte: den bei $M = 0$ sowie zwei bei $M = \pm M_{sp}$, die den Wert der spontanen Magnetisierung angeben. Da die Lösung $M = 0$ zu einer Geraden gehört, deren Steigung kleiner ist als die Steigung der Brillouin-Funktion am Nullpunkt, ist diese Lösung instabil. Anschaulich heißt das, dass durch eine beliebig kleine Spin-Fluktuation das System übergeht in einen Zustand mit $M = \pm M_{sp}$. Die graphisch ermittelten Lösungen sind in Abb. 5.17b aufgetragen. Man erkennt einen recht steilen Abfall der spontanen Magnetisierung in der Nähe der Curie-Temperatur und einen sich der Sättigungsmagnetisierung nähernden Wert der spontanen Magnetisierung für tiefe Temperaturen.

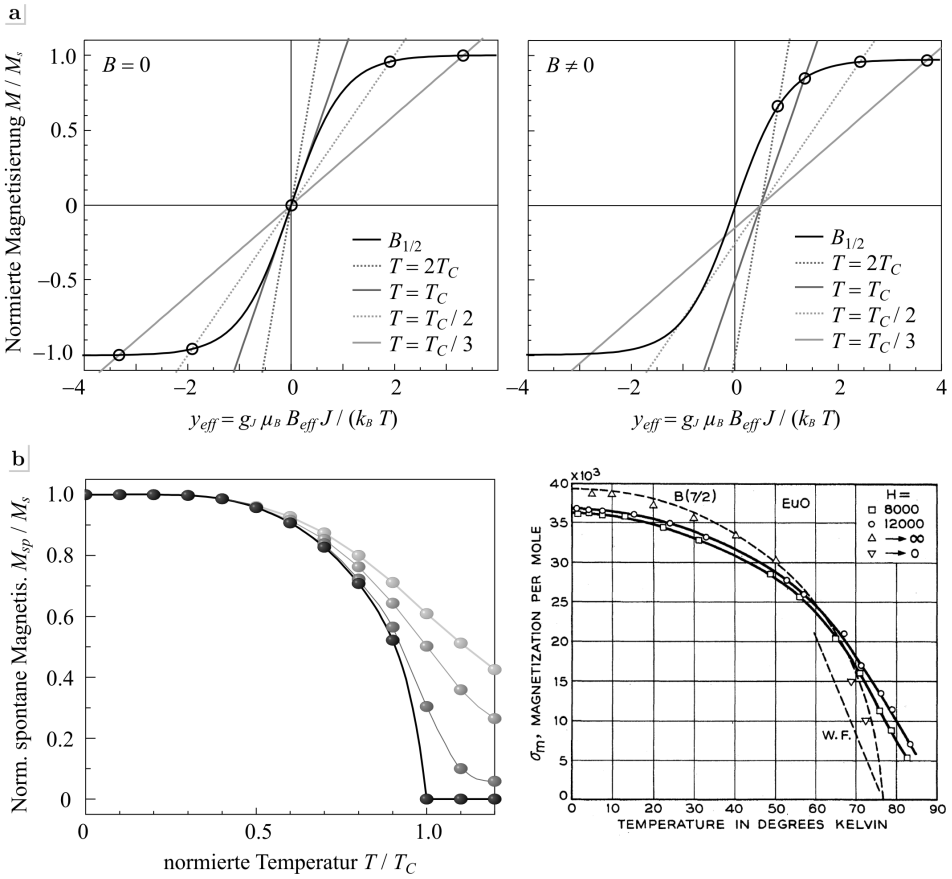


Abbildung **5.17**
a: Zur graphischen Lösung des impliziten Gleichungssystems für M(T).
b: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung eines Ferromagneten; experimentelle Daten aus [54]

Kommt nun noch ein weiterer Beitrag einer magnetischen Flussdichte durch ein externes Magnetfeld hinzu, so liefert die graphische Lösung zur Bestimmung der Magnetisierung selbst bei $T = T_C$ noch einen endlichen Wert. Denn wie in Abb. 5.17a (rechts) gezeigt, verschiebt der zusätzliche Beitrag die Geraden, sodass es bei $T = T_C$ und darüber eine nichttriviale Lösung gibt. Je stärker das externe Magnetfeld, je größer ist der Wert der Magnetisierung bei Temperaturen um und über T_C. Das einfache Modell der Molekularfeld-Näherung liefert eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten für Ferromagnete mit lokalisierten Spins wie z.B. Eu-Oxid [54].

5.4.2 Magnonen

Analog zur Anregung von Phononen (quantisierte Gitterschwingungen) in einem Kristall bei endlichen Temperaturen, können in einem Material mit magnetischer Ordnung Magnonen (quantisierte Spinwellen) thermisch angeregt werden . Dieser Abschnitt ist der Herleitung der Magnonen-Dispersion für eine Spin-Kette, Magnonen-Zustandsdichte und daraus abgeleiteten Größen gewidmet. Um Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu den Phononen zu verdeutlichen, soll ein paar Ergebnisse zu den Phononen im Folgenden kurz zusammengefasst werden. Thermisch angeregte Phononen sind in der Regel akustische Phononen, da bei ihnen die Energie zur Erzeugung eines langwelligen Phonons verschwindend klein ist. Dies wird deutlich in der Dispersion, die in Abb. 5.18 dargestellt ist. Da $\omega \to 0$ für $k \to 0$ (d.h. langwelliger Bereich), werden bereits bei tiefen Temperaturen $T > 0$ solche Phononen angeregt. Die Dispersionsrelation für eine einatomige Kette lässt sich formal schreiben als

$$\omega_{phon} = \sqrt{\frac{4C}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right| \tag{5.27}$$

mit der Kopplungskonstanten (Federkonstanten) C, der Atommasse m und dem Gleichgewichtsabstand a. Für die hier interessanten langwelligen Phononen lässt sich die Dispersion linear nähern. Ihre Steigung entspricht gerade der Schallgeschwindigkeit.

Als nächstes wird eine lineare (klassische) Spin-Kette im Heisenberg-Modell

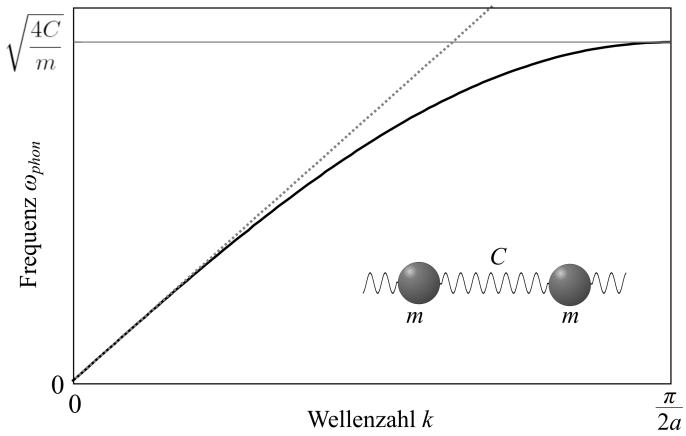


Abbildung **5.18** Dispersion akustischer Phononen einer linearen Kette gleicher Atome.

betrachtet, ohne zusätzliche Wechselwirkungen wie magnetische Anisotropie, Dipol-Wechselwirkung etc. Es sollen nur die direkten nächsten Nachbarspins mit einander gekoppelt sein, sodass sich für den j-ten Spin in der Kette ergibt

$$H = -2J\mathbf{S}_j \cdot (\mathbf{S}_{j-1} + \mathbf{S}_{j+1}) = -\mathbf{m}_j \cdot \left(-\frac{2J}{g\mu_B}(\mathbf{S}_{j-1} + \mathbf{S}_{j+1})\right) = -\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{B}_j \tag{5.28}$$

mit einem effektiven Austauschfeld $\mathbf{B}_j$ für den j-ten Spin. Aus der klassischen Mechanik ist bekannt, dass die zeitliche Ableitung des Drehimpulses $\hbar\mathbf{S}_j$ den angreifenden Drehmoment $\mathbf{m}_j \times \mathbf{B}_j$ entspricht. In dieser klassischen Betrachtungsweise des Spins erhält man damit

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\mathbf{S}_j = \frac{1}{\hbar}\mathbf{m}_j \times \mathbf{B}_j = \frac{2J}{\hbar}(\mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_{j-1} + \mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_{j+1}) \tag{5.29}$$

bzw. für x-, y- und z-Komponente:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}S_j^x = \frac{2J}{\hbar}(S_j^y S_{j-1}^z - S_j^z S_{j-1}^y + S_j^y S_{j+1}^z - S_j^z S_{j+1}^y) \tag{5.30a}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}S_j^y = \frac{2J}{\hbar}(S_j^z S_{j-1}^x - S_j^x S_{j-1}^z + S_j^z S_{j+1}^x - S_j^x S_{j+1}^z) \tag{5.30b}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}S_j^z = \frac{2J}{\hbar}(S_j^x S_{j-1}^y - S_j^y S_{j-1}^x + S_j^x S_{j+1}^y - S_j^y S_{j+1}^x) \tag{5.30c}$$

Im Grundzustand seien alle Spins wieder entlang der z-Achse ausgerichtet, sodass $S_j^z = S$ und $S_j^x = S_j^y = 0$. Für eine kleine Anregung ist nun $S_j^z \approx S$ und alle Produkte aus x- und y-Komponenten vernachlässigbar. Daraus ergibt sich nun folgendes Gleichungssystem:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}S_j^x = \frac{2JS}{\hbar}(2S_j^y - S_{j-1}^y - S_{j+1}^y) \tag{5.31a}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}S_j^y = -\frac{2JS}{\hbar}(2S_j^x - S_{j-1}^x - S_{j+1}^x) \tag{5.31b}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}S_j^z = 0. \tag{5.31c}$$

In dieses Gleichungssystem wird als Lösungsansatz für die x- und y-Achse eine laufende Welle eingesetzt gemäß

$$S_j^x = A\exp[i(jka - \omega t)] \tag{5.32}$$

$$S_j^y = B\exp[i(jka - \omega t)], \tag{5.33}$$

sodass man erhält

$$-i\omega A = \frac{2JS}{\hbar}B(2 - \exp[-ika] - \exp[ika]) = \frac{4JS}{\hbar}B(1 - \cos[ka])$$
$$-i\omega B = -\frac{2JS}{\hbar}A(2 - \exp[-ika] - \exp[ika]) = -\frac{4JS}{\hbar}A(1 - \cos[ka])$$

Das Gleichungssystem hat genau dann eine nichttriviale Lösung, wenn die Koeffizientendeterminante verschwindet

$$\begin{vmatrix} i\omega & \frac{4JS}{\hbar}(1-\cos[ka]) \\ \frac{4JS}{\hbar}(1-\cos[ka]) & -i\omega \end{vmatrix} = \omega^2 - \left(\frac{4JS}{\hbar}(1-\cos[ka])\right)^2 \stackrel{!}{=} 0 \tag{5.35}$$

Magnonen-Dispersion

$$\boxed{\Rightarrow \omega = \frac{4JS}{\hbar}(1 - \cos[ka]).} \tag{5.36}$$

Somit haben wir bereits die Dispersion der Magnonen hergeleitet . Daraus ergibt sich nun $B = -iA$, was einer Kreispräzession eines jeden Spins um die z-Achse entspricht. Das wird ersichtlich bei der Betrachtung der Realteile des Lösungsansatzes und $B = -iA$. Es ergibt sich

$$\Re\left[S_j^x\right] = A\cos[jka - \omega t], \quad \Re\left[S_j^y\right] = A\sin[jka - \omega t] \tag{5.37}$$

Diese Präzession beinhaltet noch eine Phasenverschiebung ka zwischen benachbarten Spins. Die Präzession der Spins um die z-Achse mit einer konstanten Phasenverschiebung zwischen benachbarten Spins ist eine Spinwelle bzw. ein Magnon wie in Abb. 5.19b skizziert. Die Dispersion ist

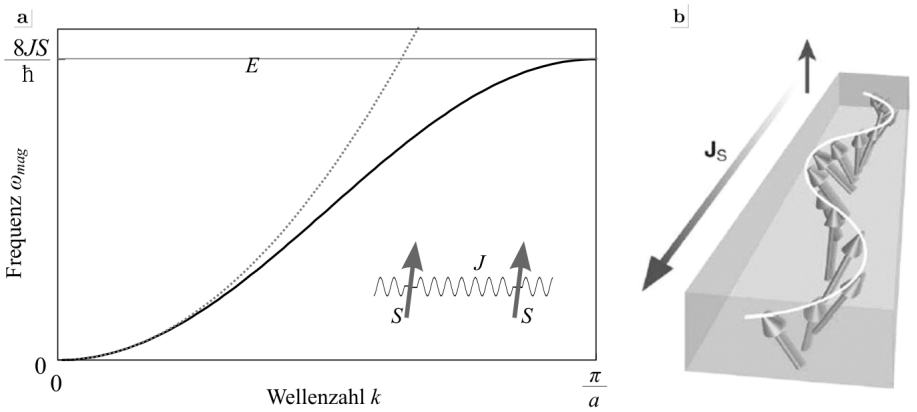


Abbildung **5.19**
a: Dispersion für Magnonen (schwarze durchgezogene Linie) und quadratische Näherung (gepunktete Linie).
b: Schematische Darstellung eines Magnons

in Abb. 5.19a gezeigt. Im langwelligen Bereich ist $ka \ll 1$ und somit $1 - \cos[ka] \approx \frac{1}{2}(ka)^2$, sodass sich die Magnonenenergie formal ergibt zu

Magnonen-Dispersion für tiefe Temperaturen

$$\boxed{\hbar\omega \approx 2JSa^2k^2.} \tag{5.38}$$

In einem lokalisierten Bild entspricht ein Magnon einem einzelnen umgeklappten Elektronenspin an einer Position der Spin-Kette. Bei der Spinwelle wird aber die damit verbundene Reduktion der z-Komponente auf alle Spins in der Kette gleichmäßig verteilt. Da sich die Gesamtspinquantenzahl des Systems durch das Umklappen eines Spins um den Betrag 1 ändert, sind Magnonen folglich Bosonen. Sie sind die erwarteten Bosonen, die durch den Symmetriebruch aufgrund der ausgezeichneten Richtung der Magnetisierung im Rahmen des Goldstone-Theorems auftreten (*Goldstone-Bosonen*).

Durch das Auftreten von Magnonen wird auch die messbare Magnetisierung reduziert. Im Folgenden soll daher die temperaturabhängige Zahl der Magnonen abgeschätzt werden, um daraus die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung zu bestimmen. Diese Temperaturabhängigkeit ist das *Blochsche $T^{3/2}$-Gesetz*. Spinwellen-Anregungen durch Mikrowellen und deren Detektion werden im folgenden Kapitel behandelt.

Blochsches $T^{3/2}$-Gesetz

Um die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung über die Zahl der thermisch angeregten Magnonen abzuschätzen, muss zunächst die Magnonen-Zustandsdichte bestimmt werden. Das Probenvolumen sei dabei im Realraum $V = L^3$, das Volumen eines Magnons im k-Raum ist $(2\pi/L)^3$. Flächen konstanter Energie im k-Raum sind Kugeloberflächen. Daraus ergibt sich die Zahl magnonischer Zustände bis zu einer maximalen Wellenzahl k zu

$$N_{mag} = \frac{4\pi k^3/3}{(2\pi/L)^3} = \frac{Vk^3}{6\pi^2} \tag{5.39}$$

$$\Rightarrow \frac{\mathrm{d}N_{mag}}{\mathrm{d}k} = \frac{Vk^2}{2\pi^2} \tag{5.40}$$

Die Erhöhung von k um $\mathrm{d}k$ liefert nun die Zustandsdichte $D(\omega)$, d.h. die Anzahl der Zustände pro Frequenzintervall $\mathrm{d}\omega$:

$$\mathrm{d}N_{mag} = \frac{Vk^2}{2\pi^2} \equiv D(\omega)\mathrm{d}\omega. \tag{5.41}$$

Im nächsten Schritt wird die für tiefe Temperaturen genäherte Dispersion (5.38) genutzt, um k durch ω und $\mathrm{d}k$ durch $\mathrm{d}\omega$ zu ersetzen und man erhält

$$D(\omega) = \frac{V}{2\pi^2}\frac{\hbar}{4JSa^2}\left(\frac{\hbar\omega}{2JSa^2}\right)^{1/2} = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{\hbar}{2JSa^2}\right)^{3/2}\omega^{1/2}. \tag{5.42}$$

Die Gesamtzahl thermisch angeregter Magnonen ergibt sich aus der Integration der Zustandsdichte multipliziert mit der Bose-Einstein-Verteilung, die die Besetzungswahrscheinlichkeit widerspiegelt, über den gesamten Frequenzbereich.

$$N_{mag} = \int_0^\infty \frac{D(\omega)}{\exp\left[\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right]-1}\,\mathrm{d}\omega = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{\hbar}{2JSa^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty \frac{\omega^{1/2}}{\exp\left[\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right]-1}\,\mathrm{d}\omega$$

$$\text{subst.: } x = \frac{\hbar\omega}{k_BT} \quad \Rightarrow \mathrm{d}\omega = \frac{k_BT}{\hbar}\mathrm{d}x$$

$$N_{mag} = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{\hbar}{2JSa^2}\right)^{3/2}\left(\frac{k_BT}{\hbar}\right)^{3/2}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{\exp[x]-1}\,\mathrm{d}x$$

$$= \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{k_BT}{2JSa^2}\right)^{3/2}\frac{\pi^{1/2}}{2}\zeta\left[\frac{3}{2}\right] \tag{5.43}$$

mit der Riemannschen Zeta-Funktion ζ. Als wichtiger Punkt lässt sich damit festhalten, dass die Anzahl thermisch angeregter Magnonen proportional zu $T^{3/2}$ ist. Ist N die Gesamtzahl aller Spins im System, so ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung

Blochsches $\mathbf{T^{3/2}}$-Gesetz

$$\boxed{\frac{M(0)-M(T)}{M(0)} = \frac{N_{mag}}{NS} \propto T^{3/2}.} \tag{5.44}$$

Für die Energie der Magnonen ergibt sich aus der Zustandsdichte nach analoger Rechnung

$$U = \int_0^\infty \frac{\hbar\omega D(\omega)}{\exp\left[\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right]-1}\,\mathrm{d}\omega \propto T^{5/2}. \tag{5.45}$$

Daraus lässt sich der Beitrag der Magnonen zur spezifischen Wärme bestimmen. Er beträgt

$$C_{mag} = \frac{\partial E}{\partial T} \propto T^{3/2}. \tag{5.46}$$

Magnonen in Antiferromagneten

Auch in Antiferromagneten kommt es zur thermischen Anregung von Magnonen. Die für die Magnonen im Ferromagneten hergeleitete Dispersion darf jedoch nicht etwa auf den Antiferromagneten übertragen werden, indem man nur das Vorzeichen des Austausch-Integrals J umkehrt. Bei der Betrachtung eines Antiferromagneten bestehend aus zwei Untergittern mit entgegengesetzter Spinausrichtung im Heisenberg-Modell findet man als Ausdruck für die Magnonen-Dispersion

$$\hbar\omega = 2|J|S|\sin[ka]|. \tag{5.47}$$

Im langwelligen Fall lässt sich die sin-Funktion linear nähern, sodass man für tiefe Temperaturen erhält

$$\hbar\omega \approx 4JSak. \tag{5.48}$$

Die Energie hängt hier also linear von der Wellenzahl k ab und nicht quadratisch wie im Fall des Ferromagneten. Dadurch ergibt sich z.B. auch eine andere Temperaturabhängigkeit des Magnonenbeitrags zur spezifischen Wärme. Im Antiferromagneten ist dieser proportional zu T^3.

6 Nanomagnetismus

Durch Reduktion der Größe eines Festkörpers kann ein magnetisch eindomäniger Zustand bevorzugt werden. Anschaulich geschieht dies, wenn die Abmessungen des Festkörpers kleiner werden als die Domänenwandbreite im Volumenmaterial. Da eine Reduktion der Domänenwandbreite eine stärkere Verkippung benachbarter Spins bedeutet, kann trotz eines starken magnetischen Streufeldes der eindomänige Zustand energetisch favorisiert sein. Im Folgenden soll für den einfachen Fall eines sphärischen Partikels der kritische Radius abgeschätzt werden, unterhalb dessen nur noch eine magnetische Domäne pro Partikel zu finden ist. Dazu betrachten wir zunächst die Streufeld-Energie eines eindomänigen homogenen Partikels. Diese beträgt

$$E_{1dom} = \frac{1}{2}\,\mu_0\,NM^2V = \frac{2}{9}\,\mu_0 M^2 \pi r^3 \tag{6.1}$$

Bei einem zweidomänigen Partikel halbiert sich die Streufeldenergie, da sich das Volumen der Domäne halbiert, und hinzu kommt die Energie für den Einbau einer Domänenwand. Letztere wird hier durch die Domänenwandenergie pro Einheitsfläche ϵ_{DW} berücksichtigt und man erhält

$$E_{2dom} = \frac{1}{9}\,\mu_0 M^2 \pi r^3 + \pi r^2\,\epsilon_{DW} \tag{6.2}$$

Das Partikel wird nur eine magnetische Domäne bilden, wenn $E_{1dom} < E_{2dom}$, also:

$$\begin{aligned} &\frac{2}{9}\,\mu_0 M^2 \pi r^3 < \frac{1}{9}\,\mu_0 M^2 + \pi r^2\,\epsilon_{DW} \\ \Leftrightarrow\ &\frac{1}{9}\,\mu_0 M^2 r^3 < r^2\,\epsilon_{DW} \\ &\Leftrightarrow r < \frac{\mu_0 M^2}{9\epsilon_{DW}} = r_c \end{aligned} \tag{6.3}$$

Die Größenordnung des kritischen Radius r_c lässt sich abschätzen, in man typische Werte für Domänenwandenergie und Magnetisierung einsetzt. Mit

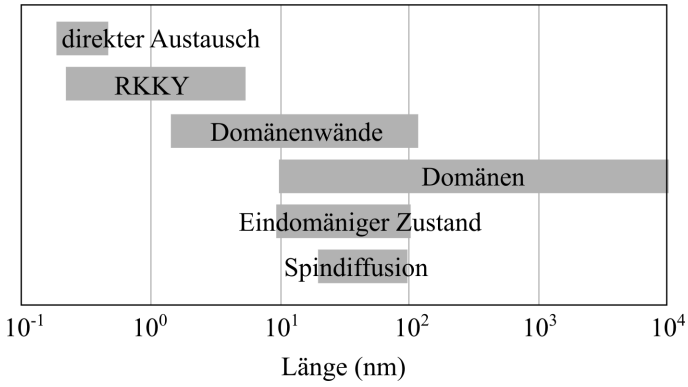


Abbildung **6.1** Einige charakteristische Längen für das Gebiet des Magnetismus. [53]

$\epsilon_{DW} \approx 10^{-2}\,\mathrm{Jm}^{-2}$ und $\mu_0 M = 1\,\mathrm{T}$ ergibt sich $r_c \approx 10^{-7}\,\mathrm{m} = 100\,\mathrm{nm}$. Im Nanometerbereich sind also die meisten Materialien eindomänig. In den folgenden Abschnitten soll nun näher auf einige besondere Eigenschaften dieser Nanopartikel eingegangen werden.

6.1 Ummagnetisierungsprozesse und Wechselwirkungen zwischen Nanopartikeln

Da an der Ummagnetisierung eindomäniger Nanopartikel keine Domänenwandverschiebungen beteiligt sein können, treten im wesentlichen kohärente Rotation der Magnetisierung in Richtung des externen Magnetfelds mit steigender Feldstärke oder ein schlagartiges Umklappen der Magnetisierungsrichtung auf. Eine mathematische Beschreibung liefert für Nanopartikel, die nicht miteinander wechselwirken, das Modell von Stoner und Wohlfarth. Abweichungen des Verhaltens eines ganzen Ensembles von Nanopartikeln von diesem Modell gibt die Möglichkeit, durch einfache Magnetometrie auf die Art der dominierenden Wechselwirkung Rückschlüsse zu ziehen.

6.1.1 Stoner-Wohlfarth-Modell

Im Stoner-Wohlfarth-Modell wird die Ummagnetisierung eindomäniger Nanopartikel in einem externen Magnetfeld beschrieben. Als einfachster Fall wird eine uniaxiale Anisotropie angenommen und Wechselwirkungen z.B. zwischen verschiedenen Nanopartikeln werden nicht berücksichtigt. Es gibt also nur eine leichte Achse der Magnetisierung und ohne externes Magnet-

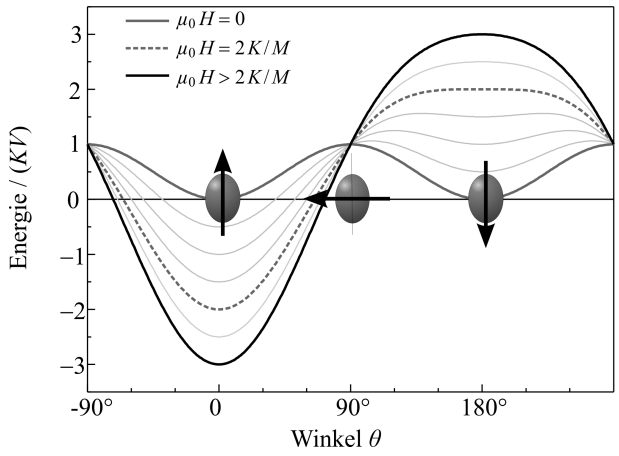


Abbildung **6.2** Energie eines Nanopartikels mit uniaxialer Anisotropie im Magnetfeld.

feld wird sich Magnetisierung entlang dieser Achse ausrichten. Bezeichnet θ den Winkel zwischen Magnetisierung und leichter Achse wie in Abb. 6.2 skizziert, so ist also ohne externes Magnetfeld $\theta = 0$ oder $\theta = 180°$. Die Gesamtenergie lässt sich formal schreiben als Summe aus Anisotropieenergie und der Energie im Magnetfeld, d.h.

$$E = KV \sin^2 \theta - \mu_0 MVH \cos[\phi - \theta], \tag{6.4}$$

wobei ϕ den Winkel zwischen externem Magnetfeld und leichter Achse bezeichnet und K die Anisotropiekonstante ist. In Abb. 6.2 ist die Energie für verschiedene Magnetfeldstärken und $\phi = 0$ gezeigt. Man sieht deutlich, dass durch Anlegen eines Magnetfeldes ein Energieminimum weiter abgesenkt wird (das in der Magnetfeldrichtung liegt) und das andere entsprechend angehoben wird. Solange zwei Minima vorliegen, hängt die Richtung der Magnetisierung von der Vorgeschichte ab, da die Minima durch eine Energiebarriere voneinander getrennt sind, die erst einmal nicht überwunden werden kann. Erst, wenn aus einem Minimum ein Sattelpunkt geworden ist (gestrichelte Kurve in Abb. 6.2), ist die Magnetisierungsrichtung eindeutig festgelegt, da es dann nur noch ein Energieminimum gibt. Anschaulich kann man sich die stabile Lage der Magnetisierung festgelegt vorstellen durch eine kleine Kugel, die auf der Energielandschaft liegt. Liegt sie ruhig in einem Minimum, so rollt sie dort heraus, wenn aus dem Minimum ein Sattelpunkt geworden ist, und dann in das andere Minimum hinein. Auf die Magnetisierung bezogen, hat dann eine Ummagnetisierung stattgefunden.

Die Schaltfelder, bei denen sich die Magnetisierungsrichtung ändert, lassen sich also bestimmen, in dem man das Gleichungssystem löst, das gegeben ist durch die Bedingung, dass $\partial E/\partial\theta = 0$ und $\partial^2 E/\partial\theta^2 = 0$. Um die Rechnung einfacher darstellen zu können, führen wir folgende dimensionslose Größen ein:

$$\epsilon = \frac{E}{KV} \tag{6.5}$$

$$h_{\parallel} = \frac{H}{H_{ani}} \cos\phi \tag{6.6}$$

$$h_{\perp} = \frac{H}{H_{ani}} \sin\phi \tag{6.7}$$

wobei $H_{ani} = {}^{2K}/_{\mu_0 M}$ das Anisotropiefeld beschreibt. Die Indizes von $h_{\parallel}$ und $h_{\perp}$ wurden dabei so gewählt, dass sie parallel bzw. senkrecht zur leichten Achse bedeuten. Aus Gleichung 6.4 erhält man somit

$$\begin{aligned}\epsilon &= \sin^2\theta - \frac{\mu_0 M H}{K}\cos[\phi-\theta] = \sin^2\theta - \frac{\mu_0 M H}{K}\cos\phi\cos\theta - \frac{\mu_0 M H}{K}\sin\phi\sin\theta \\ &= \sin^2\theta - 2h_{\parallel}\cos\theta - 2h_{\perp}\sin\theta \end{aligned} \tag{6.8}$$

Nun werden erste und zweite Ableitung nach dem Winkel θ gebildet, um daraus die Größe des Schaltfeldes bestimmen zu können.

$$\frac{\partial\epsilon}{\partial\theta} = 2\sin\theta\cos\theta + 2h_{\parallel}\sin\theta - 2h_{\perp}\cos\theta = 0 \tag{6.9}$$

$$\Leftrightarrow h_{\perp}\cos^2\theta = \sin\theta\cos^2\theta + h_{\parallel}\sin\theta\cos\theta \tag{6.10}$$

$$\frac{\partial^2 E^2}{\partial\theta^2} = 2\cos^2\theta - 2\sin^2\theta + 2h_{\parallel}\cos\theta + 2h_{\perp}\sin\theta = 0 \tag{6.11}$$

$$\Leftrightarrow h_{\perp}\sin^2\theta = \sin^3\theta - \cos^2\theta\sin\theta - h_{\parallel}\cos\theta\sin\theta \tag{6.12}$$

Aus den Gleichungen (6.10) und (6.12) ergibt sich unter Ausnutzung, dass $\cos^2\theta + \sin^2\theta = 1$ ist

$$h_{\perp} = \sin^3\theta \tag{6.13}$$

Dieses Ergebnis für die (dimensionslose) Magnetfeldkomponente senkrecht zur leichten Achse der Magnetisierung wird nun in Gleichung (6.11) eingesetzt und man erhält

$$h_{\parallel} = -\cos^3\theta \tag{6.14}$$

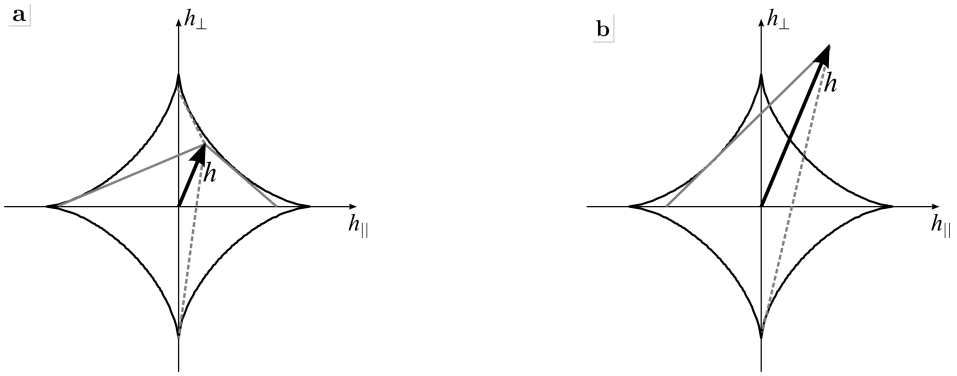


Abbildung **6.3**
Zur Konstruktion der Gleichgewichtsmagnetisierung mit Hilfe der Stoner-Wohlfarth-Astroide.
a: Externes Magnetfeld ist kleiner als Schaltfeld.
b: Externes Magnetfeld ist größer als Schaltfeld.

Durch die Bedingungen $h_{||} = -\cos^3\theta$ und $h_perp = \sin^3\theta$ wird also das Schaltfeld charakterisiert. Aufgetragen in Polarkoordinaten beschreibt es eine Astroide (auch Sternkurve genannt), die bekannte *Stoner-Wohlfarth-Astroide* .

Diese ist in Abb. 6.3 gezeigt und kann genutzt werden, um die Gleichgewichtsrichtung(en) der Magnetisierung für ein beliebiges Magnetfeld graphisch zu ermitteln. Diese Methode wurde von J. Slonczewski erstmals in einem internen Wissenschaftsbericht von IBM vorgestellt [56, 57] und soll an dieser Stelle verkürzt dargestellt werden. Dabei wird der dimensionslose Magnetfeldvektor **h** vom Koordinatenursprung aus so eingezeichnet, dass der Winkel ϕ zur leichten Achse korrekt wiedergeben wird und die Länge des Vektors dem Betrag von **h** entspricht. Endet **h** außerhalb der Astroide, ist das Magnetfeld also größer als das Schaltfeld, ist die Gleichgewichtsrichtung der Magnetisierung eindeutig festgelegt. Sie wird ermittelt, indem man eine Tangente an die Astroide zeichnet, die durch den Endpunkt von **h** geht. Dieser Fall ist in Abb. 6.3b skizziert. Es gibt genau zwei Tangenten, wobei diejenige, die den kleineren Winkel zur leichten Achse bildet (also den kleineren Winkel zur $h_{||}$-Achse) die stabile Lösung ist. Dieser Winkel ist der Gleichgewichtswinkel der Magnetisierung, ihr Vektor liegt parallel zu dieser Tangente. Endet der dimensionslose Magnetfeldvektor **h** hingegen im Inneren der Astroide (Abb. 6.3a), so gibt es vier mögliche Tangenten, von denen nur zwei stabile Lösungen sind, die wieder nach dem kleinsten Winkel zur leichten Achse ausgewählt werden können. Welche Magnetisierungsrichtung bevorzugt wird, hängt von der Vorgeschichte der Probe ab.

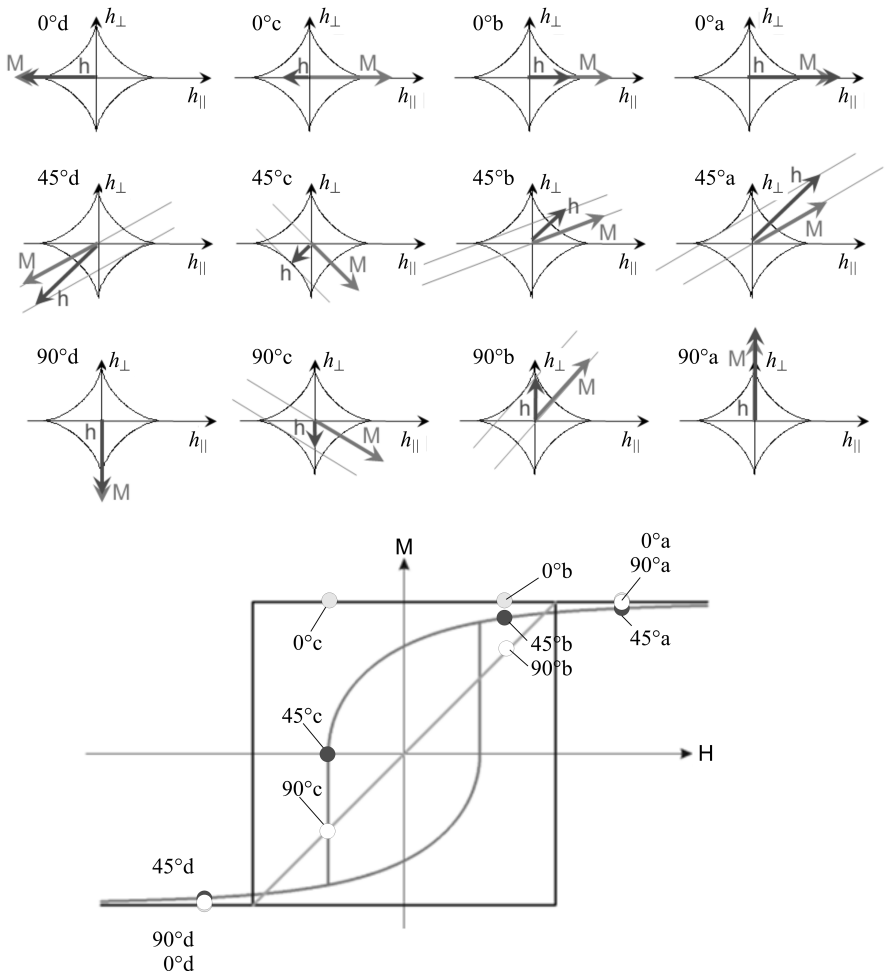


Abbildung **6.4** Magnetfeldabhängige Magnetisierung im Stoner-Wohlfarth-Modell für drei verschiedene Magnetfeldrichtungen sowie deren Veranschaulichung mit Hilfe der StonerWohlfarthAstroide

Mit dieser Methode lassen sich prinzipiell ganze magnetfeldabhängige Magnetisierungskurven skizzieren. Im Folgenden soll das für drei ausgewählte Fälle ($\phi = 0,\ 45°,\ 90°$) genauer beschrieben werden. Messgröße ist in allen Fällen die Projektion der Magnetisierung auf die Quantisierungsachse, die in diesem Fall die Richtung des externen Magnetfeldes ist, also $M \cos \phi$.

Im ersten Fall sei $\phi = 0$, d.h. das externe Magnetfeld ist entlang der leichten Achse der Magnetisierung angelegt. Im magnetisch gesättigten Zustand (Abb. 6.4, 0°a) liegen Magnetisierung und Magnetfeld entlang $h_{\|}$. Wird nun das Magnetfeld reduziert, so bleibt die Magnetisierung entlang dieser Richtung bis das Magnetfeld in Gegenrichtung angelegt wird und die Stärke

des Schaltfelds erreicht (zwischen Abb. 6.4, 0°c und 0°d). Ist das erreicht, so kehrt sich die Magnetisierung schlagartig um und erreicht sogleich ihren negativen Sättigungswert (Abb. 6.40°d). Bei einer Magnetisierungsmessung ergibt das eine rechteckige Hysterese, bei der das Schaltfeld (also das Koerzitivfeld) gegeben ist durch $\mu_0 H_C = \mu_0 H_{ani} = 2K/M$. Dieses erhält man entweder durch Ablesen des Funktionswerts der Astroide entlang $\phi = 0$, der ± 1 beträgt und somit die beiden Schaltfelder bei $\pm H_{ani}$ liegen oder durch Verwendung der Gleichungen (6.6) und (6.14) mit $\theta = 0$ bzw. $\theta = 180°$ und $\phi = 0$. Dass die remanente Magnetisierung der Sättigungsmagnetisierung entsprechen muss, wird klar, wenn man sich vorstellt, dass externe Magnetfeld vor Erreichen des Schaltfeldes wieder auszuschalten und dabei die Messgröße $M_r = M_S \cos\phi$ betrachtet. Die Magnetisierung wird weiterhin entlang der leichten Achse ausgerichtet bleiben und da $\phi = 0$ ist, ist die volle Magnetisierung messbar. Ist $\phi \neq 0$, so liegt der Gleichgewichtswinkel der Magnetisierung nicht entlang der leichten Achse, sondern zwischen dieser und der Richtung des externen Magnetfelds. Das magnetische Schalten ist daher für diese Fälle verknüpft mit einer kohärenten Rotation der Magnetisierung. Ist das externe Magnetfeld senkrecht zur leichten Achse angelegt ($\theta = 90°$), so liegt die Magnetisierung in magnetischer Sättigung zunächst entlang der Magnetfeldrichtung (Abb. 6.4, 90°a). Ist es allerdings kleiner als das Anisotropiefeld, so wird die Rotation der Magnetisierung messbar. Sie äußert sich in einem linearen Abfall der Magnetisierung für $H < H_{ani}$ bzw. $h_\perp < 1$ mit verschwindenden Koerzitivfeld $H_C = 0$ und Remanenz $M_r = 0$ und weiteren linearem Abfall bis zur Feldstärke $-H_{ani}$. Anschließend hat die Magnetisierung ihren negativen Sättigungswert erreicht. Die verschwindende Remanenz wird wiederum deutlich durch die Überlegung, wie sich die Projektion der Magnetisierung auf die Magnetfeldrichtung ändert. Ist $H = 0$, so richtet sich die Magnetisierung parallel zur leichten Achse aus. Da diese senkrecht zur Feldrichtung steht ($\phi = 90°$), ist die Projektion $M_r = M_S \cos\phi = 0$.

Für alle anderen Magnetfeldrichtungen weist die Magnetisierungskurve Koerzitivfelder zwischen diesen beiden beschriebenen Extremfällen mit $H_C = 0$ und $H_C = H_{ani}$ auf und auch die gemessene remanente Magnetisierung

liegt zwischen 0 und dem Sättigungswert M_S gemäß $M_r = M_S \cos\phi$. Für den Fall $\phi = 45°$ ist diese Rotation der Magnetisierung in Abb. 6.4, 45°a und b für zwei verschieden große Magnetfelder skizziert. Das Schaltfeld, also H_C in der Magnetisierungskurve, lässt sich aus der Astroide ablesen zu $\mu_0 H_C = \mu_0 H_{ani}/2 = K/M$. Bis zu dieser Feldstärke lässt sich die kohärente Rotation der Magnetisierung durch eine stetig abfallende Projektion der Magnetisierung auf die Feldrichtung beobachten. Ist das Schaltfeld erreicht, stehen M und H senkrecht aufeinander. Die gemessene Magnetisierung ist somit Null und ändert sich anschließend wieder sprunghaft bei weiterer Erhöhung des Betrags des externen Magnetfelds.

6.2 Superparamagnetismus und Relaxation

Wie aus Abb. 6.2 und Gl. (6.4) bereits erkennbar ist, ist die Höhe der Energiebarriere, die für die Stabilität der Magnetisierungsrichtung sorgt, abhängig vom Volumen des Festkörpers. So reicht in Nanopartikeln bereits die thermische Energie bei endlichen Temperaturen, diese Energie mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zu überwinden und die Magnetisierung zu drehen. Für eine uniaxiale Anisotropie und ohne äußere Einflüsse wie z.B. ein externes Magnetfeld oder Wechselwirkungen mit benachbarten Nanopartikeln ist die mittlere Zeit, in der die Magnetisierungsrichtung konstant bleibt gegeben durch ein Arrhenius-Gesetz [59] und beträgt

Néel-Relaxationszeit

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left[\frac{KV}{k_B T}\right]. \tag{6.15}$$

Der Index N steht dafür, dass diese Zeit *Néel-Relaxationszeit* genannt wird. Die Konstante τ_0 ist die intrinsische Relaxationszeit, die für Nanopartikel im Bereich $10^{-12} \ldots 10^{-9}$ s. Etwas intuitiver als der Begriff der intrinsischen Relaxationszeit erscheint die englische Bezeichnung *attempt frequency* für die Größe $f_0 = \tau_0^{-1}$. Diese kann man sich vorstellen als die Zahl der Versuche pro Zeiteinheit, die Energiebarriere zu überwinden. Die thermischen Fluktuationen der Magnetisierungsrichtung führen dazu, dass bei einer Messung der Magnetisierung die Nanopartikel sich wie ein Paramagnet ohne erkennbare Vorzugsrichtung verhalten: Das Koerzitivfeld verschwindet

Abbildung **6.5** Aufnahme eines sich drehenden Riesenrads mit verschiedenen Belichtungszeiten [58] zur Veranschaulichung des Auftretens der Blocking-Temperatur.

und die gemessene Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung in einem äußeren Magnetfeld folgt einem $1/T$-Gesetz, obwohl die Curie-Temperatur des Ferromagneten nicht erreicht ist und jedes einzelne Nanopartikel für sich noch im eindomänigen Zustand ist, also alle Spins parallel zueinander ausgerichtet sind und einen *Superspin* oder *Makrospin* bilden. Daher nennt man dieses Phänomen *Superparamagnetismus*. Die Grenztemperatur zwischen Ferromagnetismus und Superparamagnetismus nennt man *Blocking-Temperatur* T_B. Für $T < T_B$ erscheint die Magnetisierung ferromagnetisch geblockt. Die Blocking-Temperatur ist allerdings kein material- oder probenspezifischer Parameter, sondern hängt vom Zeitfenster der Messmethode ab. Dies kann veranschaulicht werden durch das Beispiel der Fotografie eines sich bewegenden Objektes wie in Abb. 6.5. Bei einem sehr kurzen Zeitfenster, also einer sehr kurzen Belichtungszeit, erscheint das fotografierte Riesenrad statisch. Dass es sich dreht, wird erst bei längerer Belichtungszeit sichtbar. Bezogen auf die Messung der Magnetisierung eines Nanopartikels heißt das: Ist das Zeitfenster der Messmethode sehr klein, so sieht man, dass die Magnetisierung entlang der leichten Achse ausgerichtet ist, also $\theta = 0$ oder $\theta = 180°$. Eine endliche Magnetisierung ist demnach ohne äußeres Magnetfeld messbar und die Probe erscheint ferromagnetisch geblockt. Bei einem großen Zeitfenster mittelt man über die fluktuierende Magnetisierung bei derselben Temperatur, also über mehrere Einstellungen

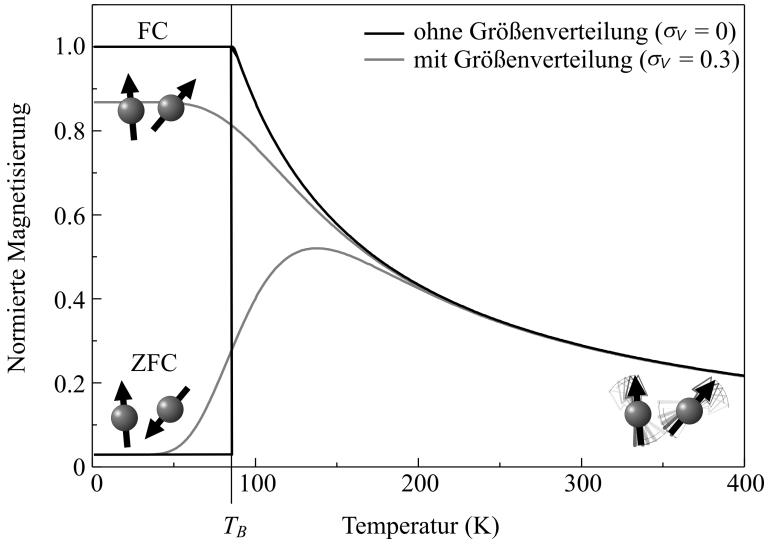


Abbildung **6.6** Simulierte Zero-field-cooled(ZFC)- und field-cooled(FC)-Magnetisierungen eines Systems aus identischen Nanopartikeln (schwarze Linien) und mit endlicher Volumenverteilung (graue Linien).

$\theta = 0$, $\theta = 180°$ ..., die ohne äußeres Magnetfeld verschwindet. Die Probe erscheint superparamagnetisch. Um die Blocking-Temperatur eines Ensembles von Nanopartikeln mit einer Messmethode zu bestimmen, sind *Zero-field-cooled/Field-cooled-Messungen* weit verbreitet Dabei wird die Probe zunächst ohne ein äußeres Magnetfeld abgekühlt und beim Aufwärmen in einem möglichst kleinen Magnetfeld die Magnetisierung gemessen (Zero-field-cooled, ZFC). Bei einer zweiten Messung wird die Probe im angelegten Magnetfeld derselben Stärke abgekühlt und wiederum beim Aufwärmen die Magnetisierung in diesem Magnetfeld gemessen. Wird beim Abkühlen die Blocking-Temperatur unterschritten, so hängt die gemessene Magnetisierung bei $T < T_B$ davon ab, ob beim Abkühlen ein äußeres Magnetfeld angelegt wurde oder nicht. Ohne äußeres Magnetfeld richtet sich die Magnetisierung beim Unterschreiten von T_B entlang der leichten Achse aus, die durch die (uniaxiale) Anisotropie vorgegeben ist. Über viele Nanopartikel in einem Ensemble gemittelt, ergibt sich so eine verschwindende Magnetisierung, weil entweder die leichten Achsen räumlich zufällig verteilt liegen oder - bei einer Ausrichtung der leichten Achsen aller Nanopartikel entlang einer Vorzugsrichtung - die zwei möglichen Orientierungen der Magnetisierung $\theta = 0$ und $\theta = 180°$ gleich wahrscheinlich auftreten sich ebenfalls zu einer verschwindenden Magnetisierung summieren. Wird nun

beim Aufwärmen die Blocking-Temperatur erreicht, so steigt die Magnetisierung deutlich an, da im superparamagnetischen Regime die nun fluktuierenden Magnetisierungen eine Vorzugsrichtung parallel zum äußeren Magnetfeld aufgeprägt bekommen. Bei weiter steigender Temperatur nimmt dann die Magnetisierung wieder mit dem typischen $1/T$-Verhalten ab. In der ZFC-Messung erwarten man also eine verschwindende Magnetisierung für $T < T_B$, einen sprunghaften Anstieg der Magnetisierung bei $T = T_B$ und einen anschließenden Abfall proportional zu $1/T$ für $T > T_B$ (Abb. 6.6) . Hierbei wird auch deutlich, weshalb des Magnetfeld, mit dessen Hilfe die Magnetisierung gemessen wird, nicht zu groß sein darf: Ein starkes äußeres Magnetfeld dreht die Magnetisierung der Partikel auch im ferromagnetisch geblockten Zustand in Richtung des äußeren Magnetfeldes.
Wird nun bereits beim Abkühlen aus dem superparamagnetischen Regime ein Magnetfeld angelegt (Field-cooled, FC), so bleibt bei Unterschreiten von T_B die durch das Magnetfeld ausgerichtete Magnetisierungsrichtung erhalten. Man misst in diesem Fall eine konstante Magnetisierung für $T \leq T_B$ und bei weiterem Aufwärmen denselben $1/T$-Abfall für $T > T_B$ wie im Fall der ZFC-Messung. Die Blocking-Temperatur kann demnach bestimmt werden durch den Vergleich zwischen ZFC- und FC-Messung: Für $T < T_B$ ergibt sich eine unterschiedliche Magnetisierung, für $T > T_B$ dieselbe Magnetisierung. Da die Blocking-Temperatur auch von der volumenabhängigen Energiebarriere KV bestimmt wird, führt eine Volumenverteilung immer auch zu einer Blocking-Temperaturen-Verteilung in einer realen Probe. Der Einfluss einer solchen Verteilung auf ZFC- und FC-Magnetisierungskurven ist in Abb. 6.6 skizziert.

6.2.1 Brown-Relaxation in Ferrofluiden

Während die oben eingeführte Néel-Relaxation die Änderung der Magnetisierungsrichtung durch eine Drehung relativ zu den kristallographischen Richtungen geschieht, ist es insbesondere in Ferrofluiden auch möglich, dass die Magnetisierung bezogen auf die kristallographischen Richtungen auch in einem äußeren Magnetfeld stabil bleibt, aber das gesamte Partikel rotiert, um die favorisierte Parallelstellung von Magnetisierung und externem Ma-

gnetfeld zu erreichen. Die Relaxationszeit, die damit verbunden ist, heißt *Brown-Relaxationszeit* und ist abhängig von der Viskosität η der die Nanopartikel umgebenden Flüssigkeit und dem hydrodynamischen Volumen V_h des einzelnen Partikels. Die Brown-Relaxationszeit lässt sich formal schreiben als [60]

Brown-Relaxationszeit

$$\boxed{\tau_B = \frac{3\eta V_h}{k_B T}} \tag{6.16}$$

Für die Gesamtrelaxationszeit τ ergibt sich aus Néel- und Brown-Relaxation

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B}. \tag{6.17}$$

6.3 Anwendungen

Im Folgenden werden zwei Anwendungen für Nanopartikel vorgestellt, die sehr unterschiedliche Bedingungen an die Relaxationszeiten stellen: magnetische Datenspeicherung und Hyperthermie. Während zur magnetischen Datenspeicherung Fluktuationen der Magnetisierung unerwünscht sind, sorgen sie im Falle der Hyperthermie gerade für die Erwärmung der Nanopartikel durch ein magnetisches Wechselfeld, die zur Zerstörung von Tumorzellen genutzt wird.

6.3.1 Datenspeicher

Bei der magnetischen Datenspeicherung in Festplatten wird ein Bit durch eine magnetische Domäne repräsentiert. Durch deren minimale Größe und den entstehenden Domänenwänden, in denen keine Information gespeichert werden kann, ist die Speicherdichte begrenzt. Kann nun ein Bit durch die Magnetisierungsrichtung in einem Nanopartikel repräsentiert werden, so hat man nun die Möglichkeit, die Speicherdichte zu erhöhen, da die Größe der Nanopartikel kleiner als die einer Domäne im Festkörper sein kann und keine Domänenwände zwischen einzelnen Bits entstehen, wenn die Nanopartikel sich nicht berühren. Zur Erhöhung der Speicherdichte sind also möglichst kleine Nanopartikel wünschenswert, allerdings muss deren Magnetisierung stabil sein über einen längeren Zeitraum und darf nicht durch

die thermische Energie der Umgebung fluktuieren. Im Folgenden soll abgeschätzt werden, wie groß die Anisotropiekonstante K sein muss, damit bei einem sphärischen Nanopartikel des Durchmessers $d = 2\,\mathrm{nm}$ die Magnetisierung 10 Jahre (entspricht $\tau_N \approx 3 \times 10^8\,\mathrm{s}$) stabil ist. Aus Gleichung (6.15) ergibt sich daraus

$$K = \frac{k_B T}{V} \ln\left[\frac{\tau_N}{\tau_0}\right] \approx 3 \times 10^6\,\mathrm{Jm}^{-3}. \tag{6.18}$$

Dieser Wert der Ansiotropiekonstanten ist sehr hoch (ca. 100-mal größer als für Fe) und es gibt nicht viele bekannte Materialien, die dafür in Frage kommen. Ein möglicher Kandidat ist eine chemisch geordnete FePt-Legierung, die eine uniaxiale Anisotropie besitzt und $K \approx 5 - -7 \times 10^6\,\mathrm{Jm}^{-3}$. Allerdings ergeben sich noch zahlreiche Probleme bei der Umsetzung: So erscheint die Anisotropiekonstante in Nanopartikeln kleiner als im Volumenmaterial, was vermutlich auf die durch die Oberfläche verursachte Störung der chemisch Ordnung zurückzuführen ist. Des Weiteren muss noch ein Weg gefunden werden, nicht nur die Nanopartikel gleichmäßig und exakt positioniert auf einem Wafer zu deponieren, auch die leichten Achsen der Magnetisierung sollten parallel zueinander liegen, um genau zwei mögliche Magnetisierungseinstellungen zu realisieren. Weitere Probleme sind in dem Trilemma der Datenspeicherung zusammengefasst: Zur Erhöhung der Speicherdichte braucht man möglichst kleine Partikel. Das fördert zum einen thermische Fluktuationen der Magnetisierung und zum anderen erniedrigt es beim Auslesen der Information das Signal/Rauschen-Verhältnis. Um wenigstens die Magnetisierung stabilisieren zu können, sind Materialien

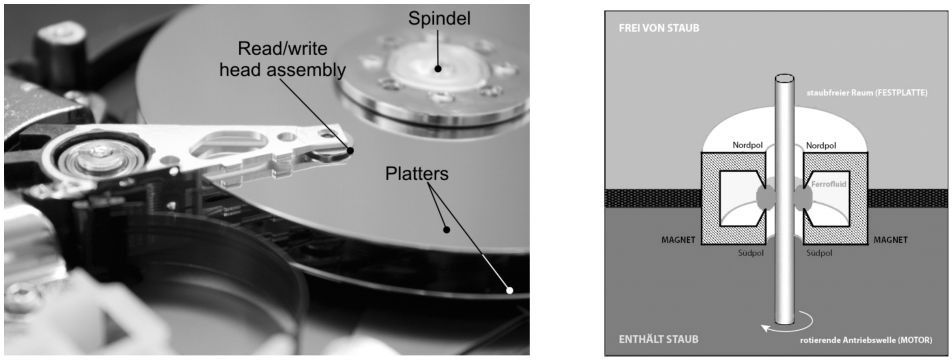


Abbildung **6.7** Festplatten mit Schreib-/Leseeinheit (links) und schematische Skizze der Dichtung mit Ferrofluid (rechts) [61].

mit hoher Anisotropiekonstanten wünschenswert, diese sind allerdings nur schwer beschreibbar, da entsprechend hohe Magnetfelder benötigt werden, um die Magnetisierungsrichtung zu drehen. Bislang werden daher Nanopartikel in Festplatten nur in Form von Ferrofluiden eingesetzt als Dichtung um die drehbar gelagerte Spindel (s. Abb. 6.7).

6.3.2 Hyperthermie

Der Einsatz magnetischer Nanopartikel ist in der EU zur Behandlung von Gehirntumoren im Rahmen der Hyperthermie bereits für menschliche Patienten zugelassen. Dabei werden biokompatible Fe-Oxid-Nanopartikel genutzt, die in die Tumorzellen eindringen. Oftmals werden die Nanopartikel dazu mit einer Hülle aus Dextran, einem Saccharid, umgeben. Da Tumorzellen eine stark erhöhte Stoffwechselaktivität aufweisen, werden die meisten der so getarnten Nanopartikel von diesen aufgenommen und reichern sich dort an. Wird nun von außen ein magnetisches Wechselfeld angelegt, so wird ein Teil der Leistung von den Partikeln in Wärme umgewandelt. Für ein magnetisches Wechselfeld der Frequenz ω und Amplitude H beträgt die in Wärme umgewandelte Leistung

$$P = \frac{1}{2}\mu_0 \chi H^2 \omega \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \tag{6.19}$$

Diese Funktion hat ein Maximum bei $\tau = \omega^{-1}$. Da üblicherweise Wechselfelder im Radiowellen- oder Mikrowellenbereich eingesetzt werden mit Frequenzen im GHz-Bereich, sind also für die Hyperthermie Relaxationszeiten im Bereich $\tau \approx 10^{-9}\,\mathrm{s}$ wünschenswert. Die Nanopartikel geben ihre

Abbildung **6.8** Schematische Darstellung der Aufnahme der Nanopartikel durch vergrößerte Tumorzellen (links) sowie Bestrahlung mit einem magnetischen Wechselfeld im Rahmen der Hyperthermie-Behandlung. [63]

Wärme an das umliegende Gewebe ab und zerstören dieses bei Temperaturen von 42–44 °C. In Abb. 6.8 ist der Vorgang schematisch dargestellt: Links sind sowohl gesunde Zellen gezeigt (hell dargestellt) als auch vergrößerte Tumorzellen (dunkel), die gerade dabei sind die Nanopartikel aufzunehmen. Im rechten Bild sieht man die Position des Tumors im Gehirn sowie die Bestrahlung mit einem magnetischen Wechselfeld. Eine Animation dazu gibt es unter [63].

Literaturverzeichnis

[1] R. Lavinsky, iRocks.com

[2] http://www.psc.edu/science/glatzmaier.html

[3] Urheberrechtlich geschütztes Eigentum von 123RF Limited oder autorisierter Lieferanten, die gemäß der Lizenzbedingungen genutzt werden. Dieses Foto darf nicht ohne Erlaubnis von 123RF Limited weiter vervielfältigt werden.

[4] G.L. Verschuur: Hidden attraction, The mystery and history of magnetism, Oxford University Press, Oxford (1993)

[5] P. Weiss: L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique, J. de Physique **6**, 661 (1907)

[6] W. Pauli: Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren, Z. Phys. **31**, 765 (1925)

[7] G.E. Uhlenbeck, S. Goudsmit: Ersetzung der Hypothese vom unmechanischen Zwang durch eine Forderung bezüglich des inneren Verhaltens jedes einzelnen Elektrons Naturwiss. **13**, 953 (1925)

[8] G.E. Uhlenbeck, S. Goudsmit: Spinning electrons and the structure of spectra, Nature **117**, 264 (1926)

[9] S.A. Goudsmit: The discovery of the electron spin, http://www.lorentz.leidenuniv.nl/history/spin/goudsmit.html

[10] L.H. Thomas: Motion of the spinning electron, Nature **117**, 514 (1926)

[11] P.A.M. Dirac: The quantum theory of the electron, Proc. Roy. Soc. A **117**, 610 (1928)

[12] P.A.M. Dirac: The quantum theory of the electron. Part II, Proc. Roy. Soc. A **118**, 351 (1928)

[13] W. Heisenberg: Zur Theorie des Ferromagnetismus, Z. Phys. **49**, 619 (1928)

[14] N.F. Mott: A discussion of the transition metals on the basis of quantum mechanics, Prog. Phys. Soc. (London) **47**, 571 (1935)

[15] J.C. Slater: The ferromagnetism of Nickel, Phys. Rev. **49**, 537 (1936)

[16] J.C. Slater: The ferromagnetism of Nickel, II. Temperature effects, Phys. Rev. **49**, 931 (1936)

[17] E.C. Stoner: Collective electron specific heat and spin paramagnetism in metals, Proc. Roy. Soc. A **154**, 656 (1936)

[18] E.C. Stoner: Collective electron ferromagnetism, Proc. Roy. Soc. A **165**, 372 (1938)

[19] W.H. Meiklejohn, C. P. Bean: New magnetic anisotropy, Phys. Rev. **102**, 1413 (1956)

[20] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Eitienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas: Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices, Phys. Rev. Lett. **61**, 2427 (1988)

[21] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn : Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange, Phys. Rev. B **61**, 2472 (1989)

[22] P.C. Scholten: Which SI?, J. Magnet. Magnet. Mater. **149**, 57 (1995)

[23] C. Castelnovo, R. Moessner, S. L. Sondhi: Magnetic monopoles in spin ice, Nature **451**, 42 (2008)

[24] D.J.P. Morris, D.A. Tennant, S.A. Grigera, B. Klemke, C. Castelnovo, R. Moessner, C. Czternasty, M. Meissner, K.C. Rule, J.-U. Hoffmann, K. Kiefer, S. Gerischer, D. Slobinsky, R.S. Perry: Dirac Strings and Magnetic Monopoles in Spin Ice $Dy_2Ti_2O_7$, Science **326**, 411 (2009)

[25] Der Frosch schwebt in der vertikalen Bohrung eines Bitter-Magneten bei einer magnetischen Flussdichte von ca. 16 T. Foto und Experiment: High Field Magnet Laboratory, Radboud University Nijmegen, `http://www.ru.nl/hfml/research/levitation/diamagnetic/`

[26] M. V. Berry, A. K. Geim: Of flying grogs and levitrons, Eur. J. Phys. **18**, 307 (1997)

[27] `http://www.ru.nl/hfml/research/levitation/diamagnetic/bitter_solenoid/`

[28] `http://www.magnet.fsu.edu/education/tutorials/magnetacademy/magnets/page4.html`

[29] J. Stöhr, H.C. Siegmann: Magnetism - From fundamentals to nanoscale dynamics, Springer Series in solid-state sciences **152**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006)

[30] A. Einstein: Experimenteller Nachweis der Ampereschen Molekularströme, Die Naturwissenschaften **3**, 237 (1915)

[31] S.M. Blinder für das Wolfram Demonstration Project, `http://demonstrations.wolfram.com/EinsteinDeHaasEffect/`

[32] D.C. Douglass, A.J. Cox, J.P. Bucher, L.A. Bloomfield: Magnetic properties of free cobalt and gadolinium clusters, Phys. Rev. B **47**, 12874 (1993)

[33] D.C. Douglass, J.P. Bucher, L.A. Bloomfield: Magic numbers in the magnetic properties of gadolinium clusters, Phys. Rev. Lett. **68**, 1774 (1992)

[34] I.M.L. Billas, A. Châtelain, W.A. de Heer: Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt, and nickel clusters, Science **265**, 1684 (1994)

[35] S.E. Apsel, J.W. Emmert, J. Deng, L.A. Bloomfield: Surface-enhanced magnetism in nickel clusters , Phys. Rev. Lett. **76**, 1441 (1996)

[36] F. Hund: Geschichte der Quantentheorie, 3. überarb. Aufl., Bibliographisches Institut Mannheim, Wien, Zürich (1984)

[37] O. Stern: Ein Weg zur experimentellen Prüfung der Richtungsquantelung im Magnetfeld, Zeitschr. f. Phys. **7**, 249 (1921)

[38] W. Gerlach, O. Stern: Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld, Zeitschr. f. Phys. **9**, 349 (1922)

[39] W. Gerlach, O. Stern: Das magnetische Moment des Silberatoms, Zeitschr. f. Phys. **9**, 353 (1922)

[40] B. Friedrich, D. Herschbach: Stern and Gerlach: How a bad cigar helped reorient atomic physics, Phys. Today **56**, 53 (2003)

[41] N.F. Mott: The scattering of fast electrons by atomic nuclei, Proc. Roy. Soc A **124**, 425 (1929)

[42] A. Gellrich, J. Kessler: Precision measurement of the Sherman asymmetry fuction for electron scattering, Phys. Rev. A **43**, 204 (1991)

[43] Die Daten wurden mit der ElementData-Funktion von Wolfram Mathematica 7 Home Edition geplottet: [ElementData[z, "VolumeMagneticSusceptibility"], z, 118]

[44] S. Blundell: Magnetism in condensed matter, Oxford master series in condensed matter physics, Oxford University Press Inc., New York (2001)

[45] C. Kittel: Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München; Wien (2002)

[46] J.D. Jackson: Klassische Elektrodynamik - 2., verb. Auflage, de Gruyter, Berlin; New York (1982)

[47] H. Ibach, H. Lüth: Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen - 5., erw. und aktualisierte Auflage, Spinger-Verlag, Berlin; Heidelberg; New York (1999)

[48] J.A. Osborn: Demagnetizing factors of the general ellipsoid, Phys. Rev. **67**, 351 (1945)

[49] D. Weller, J. Stöhr, R. Nakajima, A. Carl, M.G. Samant, C. Chappert, R. Megy, P. Beauvillain, P. Veillet, G.A. Held: Microscopic origin of magnetic anisotropy in Au/Co/Au probed with x-Ray magnetic circular dichroism, Phys. Rev. Lett **75**, 3752 (1995)

[50] M. Opel et al., Vorlesungsskript (WS 2004/05) `http://www.wmi.badw.de/teaching/Lecturenotes/magnetismus/Kapitel-8.pdf`

[51] R. frömter, H.P. Oepen, J. Kirschner: A miniaturized detector for high-resolution SEMPA, Appl. Phys. A **76**, 869 (2003)

[52] Omicron NanoTechnology GmbH, `http://preview.omicron.de/index2.html?/products/in_situ_spm_sem_sam_solutions//sempa_detector/results/index.html~Omicron`

[53] Spinger Handbook of Electronic and Photonic Materials, Kapitel 4, Eds. S. Kasap, P. Capper, Springer (2006)

[54] B.T. Matthias, R. M. Bozorth, J. H. Van Vleck: Ferromagnetic interaction in EuO, Phys Rev. Lett. **7**, 160 (1961)

[55] P. Bruno: Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magneto-crystalline anisotropy of transition metal monolayers, Phys. Rev. B **39**, 38 (1989)

[56] J.C. Slonczewski, Research Memorandum RM 003.111.224, IBM Research Center Poughkeepsie, unpublished (1956)

[57] A. Thiaville: Extensions of the geometric solution of the two dimensional coherent magnetization rotation model, J. Magnet. Magnet. Mat. **182**, 5 (1998)

[58] M. Zurmühle: Belichtungszeit und Bewegung, auf fotocommunity.de

[59] L. Néel: Théorie du trainage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec application aux terres cuites, Ann. Geophys. **5**, 99 (1949); Selected works of Louis Néel : translation from the French authorized by the Centre national de la recherche scientifique ed Kurtis N (New York: Gordon and Breach) (1988)

[60] W.F. Brown Jr.: Thermal fluctuations of a single-domain particle Phys. Rev. **130**, 1677 (1963)

[61] Deutsches Museum, München `www.deutsches-museum.de`

[62] R.E. Rosensweig: Heating magnetic fluid with alternating magnetic field,J. Magn. Magn. Mater. **252**, 370 (2002)

[63] MagForce AG, Berlin `http://www.magforce.de/fileadmin/magforce/0_start/flvplayer.swf?file=/fileadmin/magforce/0_start/de.flv&autostart=true`

[64] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers: Layered magnetic structures: evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers, Phys. Rev. Lett. **57**,2442 (1986)

[65] N.F. Mott: Electrons in transition metals, Adv. Phys. **13**, 325, (1964)

[66] Wikimedia Commons, cc-by Guillaume Paumier

[67] P. Zahn, J. Binder, I. Mertig, R. Zeller, P.H. Dederichs: Origin of giant magnetoresistance: bulk or interface scattering, Phys. Rev. Lett. **80**, 4309 (1998)

[68] S.S.P. Parkin, M. Hayashi, L. Thomas: Magnetic domain-wall racetrack memory, Science **320**, 190 (2008)

[69] P. Debye: Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur, Ann. Physik **386**, 1154 (1926)

[70] W.F. Giauque: A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1864 (1927)

[71] F. Pobell: Matter and methods at low temperatures, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1996)

[72] Wikimedia Commons, The copyright holder of this work, Yurij Mozharivskyj, allows anyone to use it for any purpose including unrestricted redistribution, commercial use, and modification.

[73] K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol: Recent developments in magnetocaloric materials, Rep. Prog. Phys. **68**, 1479 (2005)