



Frank Welsch (Autor)

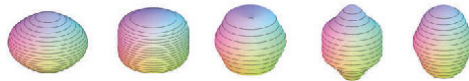
**Theorie der Spinstrukturen dünner Seltenerdmetall-Schichten: ab-initio Berechnung von Kristallfeldparametern an Oberflächen und thermodynamische Störungstheorie**

Frank Welsch

---

Theorie der Spinstrukturen dünner  
Seltenerdmetall-Schichten: ab-initio Berechnung  
von Kristallfeldparametern an Oberflächen und  
thermodynamische Störungstheorie

---



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3154>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# 1 Einleitung

*'These Elements perplex us in our reaches [sic], baffle us in our speculations, and haunt us in our very dreams. They stretch like an unknown sea before us - mocking, mystifying, and murmuring strange revelations and possibilities.'*

Sir William Crookes (February 16, 1887)

## 1.1 Magnetismus der schweren Seltenerdmetalle

Die Seltenerdmetalle (Lanthaniden), im folgenden abgekürzt als RE (rare earth), nehmen aufgrund ihrer elektronischen Struktur eine herausragende Stellung unter den Elementen im Periodensystem ein. Obwohl sie sich in chemischer Hinsicht und vielen anderen physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich verhalten, unterscheiden sie sich doch erheblich in ihren magnetischen Eigenschaften. Die Ursache hierfür liegt in ihren stark lokalisierten und hoch korrelierten 4f-Elektronen, die in entscheidender Weise das magnetische Verhalten bestimmen, aber sonst kaum in Erscheinung treten. Nachdem man sich in der Vergangenheit sowohl experimentell als auch theoretisch ausschließlich mit den Volumeneigenschaften beschäftigte, sind heute aufgrund der aktuellen technologischen Relevanz von Verbindungen, die Seltenerdmetalle als Konstituenten enthalten, besonders die Oberflächeneigenschaften von Interesse. In der technischen Anwendung sind vor allem Seltenerdmetall-Übergangsmetallverbindungen von enormer Bedeutung. Die hartmagnetischen Materialien  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  und  $\text{RECo}_5$  dienen beispielsweise als starke Permanentmagnete, während Multilagen aus Seltenerdmetall-Übergangsmetall-Verbindungen mit großer senkrechter Anisotropie als optimale Materialien für die permanente magnetische Datenspeicherung (in Computerfestplatten) zum Einsatz kommen. Gerade die Verwendung in der magnetischen Datenspeicherung hat der Untersuchung der magnetischen Oberflächeneigenschaften von Seltenerdmetallen neue Impulse gegeben, da man sich wegen der hohen Qualitätsanforderungen sehr genau dafür interessiert, wie sich Variationen von Parametern wie Temperatur, angelegten äußeren Magnetfeldern, Schichtdicke und auch strukturellen Veränderungen der Filmschichten selbst auf die Magnetisierungsrichtung in den dünnen Filmen aus Seltenerdmetall-Übergangsmetallverbindungen auswirken. Die physikalische Grundlage der magnetischen Datenspeicherung ist der hinsichtlich Temperatur und angelegtem äußerem Magnetfeld reversible magnetische Reorientierungsübergang (siehe Abbildung 1.1). Experimentell hat man sich bisher vorwiegend mit dem Einfluß von Tem-

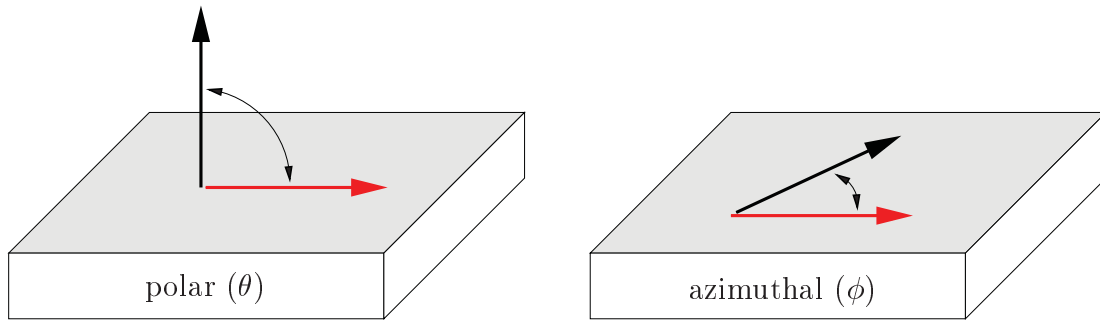


Abbildung 1.1: Polarer und azimuthaler Reorientierungsübergang. Dabei variiert die Magnetisierungsrichtung zwischen den Zuständen parallel (in-plane) und senkrecht (out-of-plane) zur Filmebene oder verändert sich nur innerhalb der Filmebene.

peratur und Filmdicke auf die Orientierung der Magnetisierungsrichtung beschäftigt (z.B. bei Multilagen aus Tb/Co [1]). Außerdem können bei der magnetischen Reorientierung auch nichtkollineare lagenabhängige Magnetisierungsrichtungen auftreten. Problematisch für das theoretische Verständnis von dünnen Filmen ist der modellhafte Grenzfall eines idealen zweidimensionalen Systems. Gemäß dem Mermin-Wagner Theorem kann es bei endlichen Temperaturen in einem idealen zweidimensionalen System, welches nur durch isotrope Austauschkopplungen beschrieben wird, keine weitreichende magnetische Ordnung geben [2]. Bander und Mills [3] konnten jedoch zeigen, daß die Hinzunahme beliebig kleiner Anisotropien auch in einem zweidimensionalen System die weitreichende magnetische Ordnung stabilisiert. Reale Materialien weisen entgegen der strengen Annahme des Mermin-Wagner Theorems immer intrinsische Anisotropien auf, und diese bestimmen, obwohl sie nur einen kleinen Beitrag zur magnetischen Gesamtenergie liefern, die Richtung der Magnetisierung. Da der Magnetismus und die großen Anisotropien der technologisch interessanten Seltenerdmetall-Übergangsmetall-Verbindungen maßgeblich von den besonderen Eigenschaften der 4f-Schale der Seltenerdmetalle bestimmt werden, ist es naheliegend, sich wieder den reinen Seltenerdmetallen, jetzt aber hinsichtlich der Untersuchung der Oberflächeneigenschaften, zuzuwenden. Das Hauptaugenmerk der aktuellen theoretischen Untersuchungen liegt dabei wieder auf der Beschreibung der helischen Spinstrukturen [4–7]. Schon im Volumen zeigen die elementaren Seltenerdmetalle eine große Anzahl verschiedener kollinear und nichtkollinear Spinstrukturen (Abbildung 1.2). Dabei ist die Magnetisierung jeweils homogen innerhalb einer Basalebene, d.h. die magnetischen Spinmomente aller Atome derselben Ebene sind kollinear orientiert, aber die Magnetisierungsrichtung kann sich von Ebene zu Ebene drehen. Die beiden schweren Seltenerdmetalle Terbium und Dysprosium ordnen unterhalb der Curietemperatur  $T_C$  ferromagnetisch wie Gadolinium, aber im Gegensatz zu Gadolinium gibt es einen Temperaturbereich zwischen  $T_C$  und der Néeltemperatur  $T_N$ , in dem sie eine helische Spinordnung zeigen. Auch bei Holmium gibt es im Temperaturbereich magnetischer Ordnung einen Übergang zwischen zwei verschiedenen Phasen. In der Tieftemperaturphase unterhalb  $T_C$  findet man die helische Spinstruktur mit einer kleinen ferromagnetischen Komponente in c-Richtung senk-

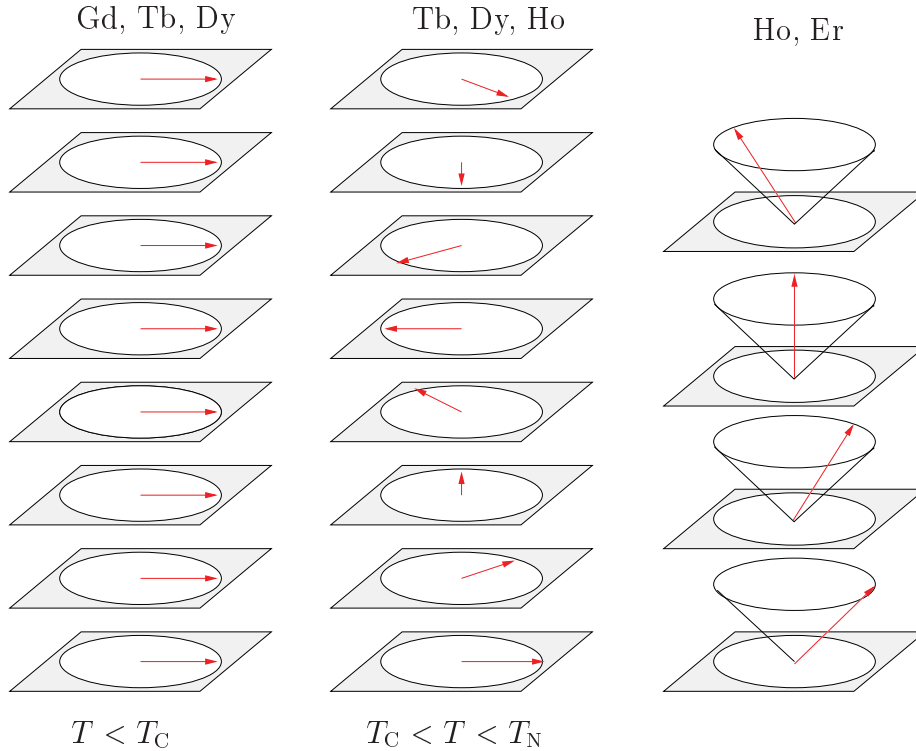


Abbildung 1.2: Spinstrukturen einiger elementarer Seltenerdmetalle bei unterschiedlichen Temperaturen. Dargestellt sind die Basalebenen senkrecht zur hexagonalen (0001)-Richtung.  $T_C$  ist die ferromagnetische Curietemperatur (Übergang zu ferromagnetischer Ordnung) und  $T_N$  die Néeltemperatur für den Übergang magnetisch geordnet  $\leftrightarrow$  paramagnetisch ungeordnet.

recht zur Basalebene. Oberhalb der Phasenübergangstemperatur bis zum Verschwinden der magnetischen Ordnung bei  $T_N$  liegt dann wie für Terbium und Dysprosium die planare antiferromagnetische helische Spinstruktur vor. Diese Mannigfaltigkeit an magnetischen Phasen, von denen nur einige ausgewählt in Abbildung 1.2 vorgestellt werden, ist eine Folge der Konkurrenz verschiedener Wechselwirkungen. Dazu zählen die weitreichende indirekte Austauschwechselwirkung der lokalisierten 4f-Momente (vom RKKY-Typ)  $H_X$ , die magnetische Anisotropie  $H_{CF}$ , die ebenfalls weitreichende magnetische Dipolwechselwirkung  $H_{Dipol}$  und die magnetoelastischen Effekte  $H_{ME}$ . Die Materialien lassen sich demnach durch einen Hamiltonoperator der Form

$$H = H_X + H_{CF} + H_{Dipol} + H_{ME} \quad (1.1)$$

beschreiben. Das Zusammenwirken der konkurrierenden Wechselwirkungen und die daraus resultierenden magnetischen Eigenschaften kann im Rahmen einer mikromagnetischen Theorie mit kontinuierlichen Variablen beschrieben werden [8]. Demgegenüber sollen in dieser Arbeit die verschiedenen Spinstrukturen mit einem diskreten Modell-Hamiltonoperator untersucht werden. Die gesuchten Grundzustandsspinstrukturen erhält man dann durch Minimierung der freien Energie dieses diskreten Modelloperator. Äußerst interessant sind die Oberflächen von Kristallen, da hier aufgrund der fehlenden Nachbarn auf der Vaku-

umseite lokal eine Symmetriebrechung im Vergleich zum Volumen vorliegt. Diese Symmetriebrechung wirkt sich direkt auf die lokale Elektronenstruktur an der Oberfläche aus, und damit sind ebenfalls lokal starke Veränderungen der magnetischen Anisotropie zu erwarten [9,10]. Der möglicherweise lokal veränderte Anisotropiebeitrag im Hamiltonoperator (1.1) wiederum könnte eine Modifizierung der Spinstruktur (gegenüber Abbildung 1.2) an der Oberfläche zur Folge haben.

Als weitere sehr interessante Konsequenz der Symmetriebrechung auf die lokale Elektronenstruktur findet man bei allen Seltenerdmetalloberflächen der schweren Halbserie einen magnetischen Oberflächenzustand [9] wie bei dem 3d-Übergangsmetall Nickel. Dieser lokalisierte magnetische 5d-Oberflächenzustand mit Symmetriecharakter vom Typ  $3z^2 - r^2$  wurde lange Zeit für die kontrovers diskutierte angebliche dramatische Erhöhung der Curietemperatur an der Gadolinium(0001)-Oberfläche verantwortlich gemacht, da man diesen Effekt elegant mit lokal an der Oberfläche verstärkten Austauschkopplungen korrelieren konnte. Zur Aufklärung dieses kontroversen Punktes konnten Arnold et al. [11] einen entscheidenden Beitrag leisten. Durch Reihenuntersuchungen an einer Vielzahl von Proben, die auf verschiedensten Wegen präpariert wurden, wobei das Hauptaugenmerk auf der atomaren Struktur und Morphologie lag, konnten sie zeigen, daß es sich bei der strittigen Erhöhung der Curietemperatur an der Gadolinium(0001)-Oberfläche um ein Artefakt früherer Experimente handelte. Nichtsdestotrotz ist die Existenz des magnetischen 5d-Oberflächenzustands der Seltenerdmetalloberflächen eine im Rahmen der ab-initio Elektronentheorie von Wu et al. [12] vorhergesagte und auf experimenteller Ebene von Li et al. [13] mit Hilfe der spinaufgelösten Photoemission glänzend bestätigte Tatsache.

## 1.2 Ziel und Struktur der Arbeit

Bei der Untersuchung von Oberflächeneigenschaften kommt der lokalen Symmetriebrechung an der Oberfläche eine zentrale Bedeutung zu. Im ersten großen Teil dieser Arbeit soll zuerst der Einfluß dieser Symmetriebrechung auf die lokale elektronische Struktur und damit auf die magnetische Kristallfeldanisotropie an der Oberfläche untersucht werden. Da man lokal drastische Veränderungen erwartet, werden in einem zweiten Schritt die Auswirkungen der modifizierten magnetischen Anisotropie auf die magnetische Spinstruktur als Funktion der Temperatur behandelt. Die magnetische Anisotropie läßt sich in allen kristallinen Materialien durch Sätze von Kristallfeldparametern beschreiben, die der lokalen Punktsymmetrie angepaßt sind. Die Kristallfeldparameter stellen eine formale Beschreibungsweise für das Kristallfeldpotential dar, welches von der vorliegenden Elektronenstruktur im Festkörper bestimmt wird. Deshalb wird in Kapitel 2 der Arbeit eine kurze Einführung in die Konzepte der **ab-initio Elektronentheorie** zur Berechnung der elektronischen Struktur von Festkörpern gegeben. Mit dieser sehr effektiven Methode lassen sich die Grundzustandseigenschaften (bei  $T = 0$  K) realer Materialien numerisch sehr genau bestimmen. Wie sich diese parameterfreie Methode in der Berechnung realer Systeme anwenden läßt, wird in Kapitel 3 bei der Einführung in die FLAPW-Bandstrukturmethode gezeigt. Die ab-initio Rechnungen werden im Rahmen der lokalen Spindichtenäherung (LS-

DA) durchgeführt, die man zur verlässlichen Beschreibung von hochkorrelierten 4f-Systemen um physikalisch motivierte Nebenbedingungen ergänzen muß. Im anschließenden Kapitel 4 wird die Beschreibung der magnetischen Anisotropie mit Hilfe der Kristallfeldparameter vorgestellt. Ergebnisse der Rechnungen für die Kristallfeldparameter im Volumen und an der Oberfläche werden in den beiden Kapiteln 5 und 6 vorgestellt und diskutiert.

Im zweiten großen Teil der Arbeit ab Kapitel 7 wird die Spinstruktur der Seltenerdmetalle im Rahmen der **statistischen Mechanik** behandelt. Mit den im ersten Teil der Arbeit ab initio bestimmten magnetischen Anisotropieparametern wird ein Hamiltonoperator vom Typ (1.1) im Rahmen einer lagenabhängigen thermodynamischen Störungstheorie untersucht. Durch Minimierung der zu diesem Operator gehörigen freien Energie wird zuerst die Volumenspinstruktur von Holmium berechnet, die anschließend mit experimentellen Ergebnissen und den Resultaten anderer theoretischer Arbeiten verglichen wird. Dabei zeigt sich, daß der Beitrag der betragsmäßig zwar sehr kleinen, aber weitreichenden magnetischen Dipolwechselwirkung von immenser Bedeutung ist. Im Anschluß an die Testrechnungen für das Volumen soll die aufgrund der modifizierten Kristallanisotropie veränderte lokale Spinstruktur an der Oberfläche lagenabhängig und als Funktion der Temperatur berechnet werden.

Die magnetische Kristallfeldanisotropie als zentrales Thema dieser Arbeit bestimmt nicht nur maßgeblich die Spinstruktur, sondern natürlich auch in erster Linie die Kristallfeldzustände magnetischer Ionen im Gitter eines Festkörpers ganz allgemein, wie z.B. im dem neuen hochinteressanten Hochtemperatursupraleiter  $\text{MgB}_2$ . In Anhang I wird deshalb zusätzlich die Möglichkeit diskutiert, ob sich durch Substitution von Magnesiumatomen durch schwere magnetische Seltenerdmetallfehlstellen im Kristallgitter neue Erkenntnisse über den Mechanismus der Supraleitung in  $\text{MgB}_2$  gewinnen lassen.