

Daniela Nolle

**Kombinierte oberflächen- und volumensensitive
spektro-mikroskopische XMCD-Untersuchungen
nanopartikulärer Hybridsysteme**



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Kombinierte oberflächen- und volumensensitive spektro-mikroskopische XMCD-Untersuchungen nanopartikulärer Hybridsysteme





Kombinierte oberflächen- und volumensensitive spektro-mikroskopische XMCD-Untersuchungen nanopartikulärer Hybridsysteme

Von der Fakultät Mathematik und Physik der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Daniela Nolle

geboren in Bietigheim-Bissingen

Hauptberichter: PD Dr. Eberhard Goering
Mitberichter: Prof. Dr. Clemens Bechinger

Tag der Einreichung: 24.04.2012
Tag der mündlichen Prüfung: 19.06.2012

Max-Planck-Institut für intelligente Systeme, Stuttgart
(ehemals Max-Planck-Institut für Metallforschung)

2012



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2012

Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2012

978-3-95404-142-8

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2012

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2012

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-95404-142-8



Summary

Magnetic materials and their applications represent one of the most important research areas in modern science. Particularly, nanostructured materials arouse great interest, as they exhibit new and interesting properties, which arise from quantum mechanical effects due to their nanoscale size. For example, by utilizing contributions to the anisotropy energy induced from a high surface to volume ratio or interactions at interfaces, one can create highly specialized nanostructured sample systems. Today they are already used in medical applications, like hyperthermia, or as MRI contrast agents. Possible future applications are e.g. self organized patterned nanoparticulate materials in new magnetic data storage media with higher storage densities.

Especially magnetic nanoparticles made of iron oxide or with an iron oxide shell have attracted great attention in life science due to their easy dispersion in water and their biocompatibility. In the case of self-organized superlattices formed from single nanoparticles, possible applications include miniaturized components like GMR/TMR-elements.

For all these dedicated applications, the magnetic as well as the non-magnetic properties have to be understood very accurately and tailored during the fabrication process. This can be achieved e.g. by varying the size and the composition of the particles or by combining different materials into hybrid-nanocrystals (HNCs) or superlattices. Especially the magnetic interactions between different components or nanoparticles play a major role and, in first place, determine the properties of the system. In any case suitable analyzing methods correlating the local physical and chemical-structural properties for both surface and bulk are required in order to control and properly adjust the properties of the produced samples.

Therefore the present work deals with the characterization and understanding of fundamental systems like magnetic core/shell particles or nanoparticle super-

lattice samples. Following this purpose, suitable characterization methods on variable length scales are developed, especially correlating local chemical and physical properties. The fundamental analyzing technique is a combination of X-ray absorption spectroscopy (XAS) and X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) measurements.

Understanding of HNCs using combined surface and bulk sensitive spectroscopic investigations

In order to approve and establish this procedure as a common characterization and investigation method, size and temperature dependent spectroscopic XAS/XMCD-measurements at the Fe $L_{2,3}$ edges of FePt/FeO_x-nanoparticles have been performed.

The related magnetic and structural properties of such two-component hybrid-crystals can be analyzed by means of combined surface and bulk sensitive XAS/XMCD-measurements. Because of the different sampling depth, surface and bulk related properties can be separated. Via a fitting procedure of the measured spectra in terms of a superposition of suitable reference spectra, conclusions can be drawn regarding the size- and temperature dependent magnetic and structural composition of the investigated nanoparticles - especially different iron oxide modifications could be separated.

A general model could be developed for all investigated nanoparticles, showing the internal character of the FePt-domain and the complex interplay between the magnetic iron oxide and the FePt core.

It was found, that while the outer iron oxide shell is more maghemite-like, the inner iron oxide shell is more magnetite-like. This “layered” structure is based on the fabrication process, in which in the same environment due to a decreasing iron oxide concentration first the Fe₃O₄ and then the Fe₂O₃ is formed. Remarkably, the measured saturated magnetic moment was reduced compared to corre-

sponding bulk values. Amorphous and therefore magnetically disordered regions at the surface or the inner boundary surface from core to shell can contribute to this effect. With increasing diameter of the particles, this contribution decreases and the saturation magnetization approaches bulk values. Especially at the inner core/shell-surface a complicated and canted spin structure is formed, where the single moments of core and shell are not parallel any more. Due to this reason, the Transmission-results revealed a smaller magnetic moment than the TEY-results.

Furthermore, the increased temperature dependence of the inner particle's magnetization could also be explained by the core/shell-surface dominating the magnetic properties of the particles.

However, the Stoner-Wohlfahrt-model assuming an ensemble of non-interacting single domain particles with an average anisotropy constant describes the magnetic properties of the particles in an adequate way, too.

Implementation of a surface sensitive measurement mode and a variable external magnetic field in a SXM

Complementary to pure spectroscopic XAS/XMCD-investigations, the use of X-ray microscopes offers the additional advantage of spatially resolved measurements. Therefore, the already established possibility of combined TEY-/Transmission-investigations in a high variable external field has been implemented into the X-ray microscope MAXYMUS. In contrary to other characterization methods like PEEM or SEMPA, simultaneous surface and bulk sensitive measurements in a high external field with a spatial resolution of 20nm are possible.

A crucial point is the UHV-operation of the microscope, because X-rays, in combination with typical residual gas components such as carbon oxides or carbon hydrates, form growing polymer-like films on the sample surface at prolonged



exposition times. By using different test samples, the new and unique characterization possibilities have been demonstrated which are now available at MAXYMUS (BESSY II).

Microscopy

Using this new implemented setup, combined surface and bulk related investigations as well as measurements at samples, which are opaque for X-rays, are possible. Surface sensitive images provide more detailed structural information about the sample surface compared to conventional transmission measurements. The reason for that is the edge enhancement of the TEY-current, offering a 3D-like image impression. Another advantage is the no more valid restriction to very smooth samples. Quite the contrary, this investigation method allows measurements even on rough sample surfaces, because no high extraction voltage is used. Furthermore, the element specific investigation of the magnetic domain structure, especially on thick samples, is possible with the developed TEY-mode.

Hysteresis measurements

By the implementation of a rotatable magnet system consisting of four rod-like permanent magnets and producing a variable adjustable magnetic field (max. 0.04T), the spatially resolved investigation of the development of magnetic domains is possible. Furthermore, simultaneous measurements in the surface and bulk sensitive measurement mode can be performed. This plays an important role especially in the analysis of fundamental magnetic coupling phenomena like the exchange bias effect and can provide profound knowledge about spatial variations. Recently, for this kind of investigations a variable external magnetic field with maximum field strength of 0.22T has become available.

Spectroscopy

Similar to conventional spectroscopic XAS/XMCD-investigations, in the microscope MAXYMUS magnetic spectra can be obtained and analyzed via sum rules, too. The crucial advantage lies in the spatial confinement of the area, in which the

data are acquired. In conventional XMCD-spectroscopy an inhomogeneous coverage or possible “holes” in the nanoparticle layer lead to an averaged signal over areas with different sample thicknesses and therefore to changes in the spectral shape. Here, the data can be acquired at sample regions with constant and defined coverage resulting in unmodified spectra and therefore results with less ambiguity.

Combined surface and bulk sensitive spectro-microscopic investigations on BNSL-membranes

In the third part of the present work, a series of self-organized binary superlattices (BNSL) consisting of FeO_x - and FePt-nanoparticles (16nm/5nm) produced on SiN-membranes has been investigated. Using an annealing procedure subsequent to the self-organization process, it has been tried to specifically control the resulting magnetic properties. A reduction of the distance between the single particles down to a critical value should increase the magnetic particle-particle interactions and result in a blocked superparamagnetic (or even superferromagnetic) state of the BNSL-membranes at room temperature. This is of great interest for applications in spintronics, microelectromechanical devices (MEMS) or in data storage media with higher storage densities. At this example, all previous developed characterization possibilities are combined and presented.

In general, an increase in the annealing temperature intentionally decreased the inter-particle distance or the organic ligand shell around each particle, respectively. A slight increase in the inter-particle magnetic interactions could be observed in all (SQUID-, XMCD- and MAXYMUS-) investigations. Yet, the interaction in all samples is too weak to obtain superferromagnetic behavior at room temperature. Additionally, after annealing at 400°C, the structural order of the superlattice already is destroyed and a phase separation occurred.



Nevertheless, the combination of investigation methods presented here provided a complete and consistent model, which hardly could be achieved otherwise.

Conclusions

In the present work, the investigation of core/shell FePt/FeO_x-nanoparticles and BNSL-membranes led to an overall consistent model of each sample system and provided a fundamental understanding of the chemical and magnetic properties and the interactions at interfaces or between distinct nanoparticles. Sophisticated applications of magnetic nanoparticle- and film-systems in medicine, data storage media and magnetic sensor techniques, require very accurate knowledge of the magnetic as well as the non-magnetic properties. On the basis of the here gained knowledge, they can be tailored in a very detailed way during fabrication. Possible factors are for example particle size and composition or the combination of different materials into hybrid-crystals or superlattices. Therefore, substantial and universal analyzing mechanisms are of high importance.

To this aim, new characterization and investigation methods have been developed, especially correlating the local physical and chemical-structural properties of magnetic samples. As fundamental analyzing technique a combination of X-ray absorption spectroscopy (XAS) and X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) measurements has been used.



Inhaltsverzeichnis

Summary	III
Inhaltsverzeichnis	IX
Einleitung	1
1 Physikalische Grundlagen	4
1.1 Magnetismus.....	4
1.1.1 <i>Materie im Magnetfeld</i>	<i>4</i>
1.1.2 <i>Magnetismus eines einzelnen Atoms</i>	<i>6</i>
1.1.3 <i>Magnetismus im Festkörper.....</i>	<i>8</i>
1.1.4 <i>Wechselwirkungen zwischen magnetischen Momenten.....</i>	<i>12</i>
1.2 Supermagnetismus.....	15
1.2.1 <i>Superparamagnetismus (SPM).....</i>	<i>15</i>
1.2.2 <i>Superspingläser</i>	<i>18</i>
1.2.3 <i>Superferromagnetismus</i>	<i>20</i>
1.3 Der XMCD-Effekt	21
1.3.1 <i>Einführung</i>	<i>21</i>
1.3.2 <i>Modelle für den XMCD-Effekt.....</i>	<i>23</i>
1.3.3 <i>Summenregeln.....</i>	<i>26</i>
1.3.4 <i>Unterschiedliche Messmodi zum XMCD-Effekt.....</i>	<i>29</i>
2 Experimentelle Grundlagen	32
2.1 Probencharakterisierung.....	32
2.1.1 <i>SQUID Magnetometrie</i>	<i>32</i>



2.1.2	<i>Transmissionselektronenmikroskopie</i>	35
2.1.3	<i>AFM/MFM</i>	37
2.2	Grundlagen der Röntgenspektroskopie und -mikroskopie.....	39
2.2.1	<i>Eigenschaften von Röntgenstrahlung</i>	40
2.2.2	<i>Erzeugung von zirkular polarisierter Röntgenstrahlung</i>	42
2.2.3	<i>BESSY II und ANKA</i>	46
2.2.4	<i>Röntgentransmissionsmikroskopie (STXM)</i>	47
2.3	Verwendete Messapparaturen.....	49
2.3.1	<i>XMCD-Kammer</i>	49
2.3.2	<i>MAXYMUS</i>	52
2.4	Auswertung der Messdaten	58
2.4.1	<i>XMCD-Kammer</i>	59
2.4.2	<i>MAXYMUS</i>	66
3	Untersuchte Probensysteme und ihre Herstellung	71
3.1	FePt und Eisenoxid.....	71
3.2	FePt/FeO _x Hybrid-Nanopartikel	72
3.3	Selbstorganisierte „superlattice membranes“	77
3.4	Weitere Testproben (für die Entwicklung des TEY-Messmodus)	81
4	Spektroskopische Untersuchungen an FePt/FeO_x-Nanopartikeln	84
4.1	Charakterisierung der Proben	84
4.2	Summenregelauswertung.....	94
4.2.1	<i>Modell für die verringerten Transmissions-Summenregelwerte im Gegensatz zu den TEY-Daten</i>	<i>98</i>



4.2.2	<i>Modell für die verringerten Summenregelwerte im Gegensatz zu den aus der Literatur zu erwartenden Daten</i>	101
4.2.3	<i>Vergleich mit den SQUID-Daten</i>	103
4.3	Referenzdatenanpassung zur Bestimmung magnetischer und nicht-magnetischer Beiträge	107
4.4	Diskussion und Vergleich der Ergebnisse	113
4.4.1	<i>Zusammenstellung der Ergebnisse</i>	113
4.4.2	<i>Modell der HNCs</i>	115
5	Entwicklung und Aufbau des TEY-Modus	118
5.1	Notwendigkeit für einen oberflächensensitiven Messmodus	118
5.2	Erster Aufbau des neuen Messmodus	119
5.2.1	<i>Optimierter Probenhalter</i>	122
5.3	Magnetische- und nicht-magnetische Aufnahmen	123
5.3.1	<i>Simultane Aufnahmen in TEY und Transmission</i>	123
5.3.2	<i>Abbildung magnetischen Kontrasts</i>	126
5.3.3	<i>Magnetische Untersuchungen an nicht-transparenten Proben</i>	129
5.4	Hysterese-Messungen	131
5.5	Spektroskopie	134
5.5.1	<i>Simultane Messungen in TEY bzw. Transmission und ihre Normierung</i>	135
5.5.2	<i>Unterschiedliche Vorgehensweisen zur Messung von XMCD-Spektren</i>	137
5.6	Mögliche Schwierigkeiten	140
5.6.1	<i>Charging</i>	141



5.6.2 Kohlenstoffablagerungen.....	143
6 XMCD- und STXM-Untersuchungen an BNSL-Membranen	145
6.1 Mögliche Untersuchungsmethoden	146
6.2 Eigenschaften der Proben in Abhängigkeit der Anlasstemperatur	154
6.2.1 TEM-Untersuchungen	154
6.2.2 SQUID-Untersuchungen	157
6.2.3 XMCD-Untersuchungen.....	163
6.2.4 MAXYMUS-Untersuchungen	170
6.3 Diskussion und Vergleich der Ergebnisse	177
7 Zusammenfassung.....	180
Literaturverzeichnis	185
Danksagung	194



Einleitung

Magnetische Materialien sowie deren Anwendungsmöglichkeiten bilden eines der wichtigsten Forschungsgebiete der heutigen Zeit. Besonderes Interesse liegt dabei auf nanostrukturierten Materialien, da sie auf Grund ihrer geringen Größe völlig neue, auf quantenmechanischen Effekten basierende, Eigenschaften aufweisen. So können beispielsweise hochspezialisierte nanostrukturierte Systeme mit maßgeschneiderten Eigenschaften hergestellt werden, in denen durch vergrößerte Oberflächenanteile und Grenzflächeneffekte zusätzliche Beiträge zur Anisotropieenergie generiert werden. Solche Systeme finden heute bereits in der Medizin Anwendung, z.B. in der Hyperthermie-Therapie oder als Kontrastmittel in der Kernspintomographie. Zukünftig sind auch weitere Anwendungen von selbstorganisierten nanostrukturierten Materialien z.B. in der Entwicklung neuer magnetischer Datenspeicher mit höheren Speicherdichten denkbar.

Insbesondere magnetische Nanopartikel aus Eisenoxiden bzw. mit einer Eisenoxidhülle haben eine große Bedeutung für medizinische Anwendungen, da sie sich sehr gut in wässrigen Umgebungen lösen lassen und eine hohe Biokompatibilität besitzen. In Form von selbstorganisierten „Supergittern“ sind mögliche Anwendungen in miniaturisierten Bauteilen wie z.B. GMR/TMR-Elementen denkbar.

Allen Anwendungsfällen gemein ist die Notwendigkeit, sowohl die magnetischen als auch die nicht-magnetischen Eigenschaften genauestens zu kennen und gezielt während des Herstellungsprozesses einstellen zu können. Mögliche Ansatzpunkte sind z.B. die Variation der Größe bzw. der Zusammensetzung der Partikel oder aber die Kombination unterschiedlicher Materialien zu Hybrid-Kristallen (HNCs) oder Supergittern. Die magnetische Wechselwirkung zwischen unterschiedlichen Komponenten oder einzelnen Nanopartikeln spielt dabei eine besonders wichtige Rolle, da die Eigenschaften der Systeme in erster Linie durch sie festgelegt werden. In jedem Fall werden geeignete Analyse- und Charakterisierungsmethoden



benötigt, welche eine Kontrolle und daraus folgende Anpassung der physikalischen und chemischen Eigenschaften erlauben.

Aus diesem Grund beschäftigt sich diese Arbeit mit der Untersuchung und dem Verständnis grundlegender Systeme wie magnetischer „core/shell“-Nanopartikel und Supergittern aus magnetischen Nanopartikeln. Zu diesem Zweck werden geeignete Charakterisierungsmethoden auf unterschiedlichen Größenskalen entwickelt, welche insbesondere die chemischen mit den jeweiligen physikalischen Eigenschaften verknüpfen. Als prinzipielle Analysemethoden liegen allen Untersuchungen kombinierte XAS¹/XMCD²-Messungen zu Grunde.

Zunächst wird eine Einführung in die theoretischen (Kap. 1) und experimentellen (Kap. 2) Grundlagen des Magnetismus und magnetischer Festkörper auf unterschiedlichen Größenskalen gegeben. Hiernach werden alle in der Arbeit verwendeten Probensysteme vorgestellt (Kap. 3).

Anschließend an die Diplomarbeit (D. Nolle „Röntgenzirkulardichroische Untersuchungen an FePt/FeO_x-Nanopartikeln“) werden FePt/FeO_x-core/shell-Nanopartikel unterschiedlichen Durchmessers untersucht (Kap. 4). Durch einen Vergleich kombinierter oberflächensensitiver TEY- und volumensensitiver Transmissionsmessungen ist es möglich, ein vollständiges Modell der untersuchten Partikel zu entwickeln. Insbesondere können die magnetischen Eigenschaften auch quantitativ in Form von Spin- bzw. Bahnmomenten getrennt für jedes Element in der Probe untersucht werden. Darüber hinaus kann auch zwischen Oberfläche und Volumen der untersuchten Probe unterschieden werden, was z.B. Aufschlüsse über die radial variierende Zusammensetzung der Oxidhülle liefert.

Ergänzend zu rein spektroskopischen XAS/XMCD-Untersuchungen bietet die Verwendung von Röntgenmikroskopen weitere Vorteile. Bedingt durch die Wellenlänge von Röntgenstrahlung ist die mögliche Auflösung bis zu einem Faktor 100

¹ X-ray absorption spectroscopy

² X-ray magnetic circular dichroism

höher als bei konventionellen Mikroskopen. Auch hier sind die Messungen getrennt für jedes Element der Probe quantitativ durchführbar. Bisher existierten diese Mikroskope rein für Transmissions-Experimente, welche für Röntgenstrahlung durchlässige gedünnte Proben voraussetzen.

In Kap. 5 wird daher die Umsetzung der bereits etablierten Untersuchungsmöglichkeit kombinierter TEY-/Transmissionsmessungen in hohen variablen externen Magnetfeldern in einem Röntgenmikroskop beschrieben. Dies bietet zusätzlich die Möglichkeit orts aufgelöster Messungen, was z.B. bei der Untersuchung geschichteter, sog. „Exchange-Bias“-Proben bei der Suche nach lokal variierenden Effekten sehr hilfreich ist. Im Gegensatz zu anderen Untersuchungsmethoden wie z.B. PEEM oder SEMPA sind hier gleichzeitig oberflächen- und volumensensitive Messungen in einem hohen externen Feld mit einer Ortsauflösung von bis zu 20nm möglich.

In Kap. 6 der Arbeit werden dann selbstorganisierte Supergitter bestehend aus FeO_x- und FePt-Nanopartikeln (16nm/5nm) untersucht, welche auf einer SiN-Membran hergestellt worden sind. Intention der Messungen ist, die gezielte Veränderung der magnetischen und physikalischen Eigenschaften der hergestellten BNSL-Membranen mit Hilfe einer Anlassprozedur im Anschluss an die Selbstorganisation vollständig zu untersuchen und nachzuvollziehen. Dadurch sollen die innerhalb dieser Arbeit entwickelten neuen Untersuchungsmethoden kombinierter spektroskopischer und mikroskopischer TEY-/Transmissionmessungen als gängiges Verfahren zur Charakterisierung vielfältiger magnetischer Systeme etabliert werden.



1 Physikalische Grundlagen

In diesem Kapitel der Arbeit werden die Grundlagen der magnetischen Eigenschaften von Festkörpern sowie deren theoretische Beschreibung vorgestellt, mit besonderem Fokus auf den Besonderheiten beim Übergang zu magnetischen Nanopartikeln. Darüber hinaus werden der XMCD (**X**-Ray **M**agnetic **C**ircular **D**ichroism)-Effekt und die zugehörigen Summenregeln beschrieben. Viele der im Folgenden gezeigten Einführungen sind aus [1-3] entnommen und können dort auch im Detail nachvollzogen werden. Eine ausführliche Darstellung des XMCD-Effektes und möglicher Anwendungen ist z.B. in [4-5] zu finden.

1.1 Magnetismus

Bei der Beschreibung des Magnetismus kann zwischen einer rein klassischen und einer quantenmechanischen Beschreibung unterschieden werden. Die klassische Beschreibung und insbesondere ihre Grenzen werden in diesem Abschnitt kurz aufgegriffen. Im Anschluss werden dann die mikroskopischen quantenmechanischen Ursachen und Wechselwirkungen magnetischer Materie untereinander dargestellt.

1.1.1 Materie im Magnetfeld

Magnetische Felder können auf unterschiedliche Weise generiert werden und treten auch in unserer Umgebung auf. Das Erdmagnetfeld ist mit einer Flussdichte von $\approx 50 \mu\text{T}$ relativ schwach im Gegensatz zu den größten in der Natur auftretenden Flussdichten in Neutronensternen oder Pulsaren von bis zu 10^{11}T [6].

Im Jahre 1820 entdeckte Hans Christian Oersted, dass ein elektrischer Strom durch einen Draht senkrecht dazu positionierte Kompassnadeln auslenkt, also in seiner Umgebung ein Magnetfeld erzeugt. Mathematisch beschrieben wird dieses Feld am Punkt \vec{r} mit Hilfe des Biot-Savart Gesetzes (nach [7])

$$\vec{H}(\vec{r}) = \frac{I}{4\pi} \oint_c \frac{d\vec{l} \times (\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3}. \quad (1.1)$$

Im Labor erzeugte Magnetfelder können heutzutage mit Hilfe gepulster oder selbstzerstörender Magnete Feldstärken von bis zu 300T erreichen [7].

Im Vakuum gilt zwischen dem Magnetfeld \vec{H} und der magnetischen Flussdichte \vec{B} folgender Zusammenhang, wobei μ_0 die Permeabilität des Vakuums angibt [8]:

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \vec{H}. \quad (1.2)$$

Wird nun zusätzlich Materie in das Magnetfeld eingebracht, „reagiert“ diese darauf und wird aufmagnetisiert. Die magnetische Suszeptibilität $\chi_{ij} = \partial M_i / \partial H_j$ ist im allgemeinen Fall ein Tensor und beschreibt die Verknüpfung zwischen Magnetisierung \vec{M} und erregendem Magnetfeld \vec{H} .

$$\vec{M} = \underline{\underline{\chi}} \vec{H} \quad (1.3)$$

Für Materie ergibt sich daher insgesamt [7]

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \underline{\underline{\chi}} \vec{H}) = \mu_0 \underbrace{(\underline{\underline{1}} + \underline{\underline{\chi}})}_{\underline{\underline{\mu}}} \vec{H}, \quad (1.4)$$

wobei μ als magnetische Permeabilität bezeichnet wird.

An dieser Stelle kann eine erste Einordnung unterschiedlicher Stoffe vorgenommen werden, auf die in Kapitel 1.1.3 im Detail eingegangen wird.



- Für $\chi > 0$ bzw. $\mu > 1$ haben das äußere Magnetfeld und die induzierte Magnetisierung das gleiche Vorzeichen und man spricht von Paramagnetismus.
- Für $\chi < 0$ bzw. $\mu < 1$ wird das Magnetfeld dagegen aus dem Stoff verdrängt und man spricht von Diamagnetismus.

Ferromagnetische Stoffe dagegen besitzen lokal auch ohne äußeres Feld ein permanentes magnetisches Moment.

Das Auftreten des Magnetismus kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen intrinsische Eigenschaften der Materie wie magnetische Momente oder Polarisierbarkeit (z.B. beim Ferro-, Ferri- oder Paramagnetismus), oder zum anderen elektrische Ströme.

Allerdings bewiesen Niels Bohr und J. H. van Leeuwen (1911 bzw. 1919), dass das Auftreten jeglicher Form des Magnetismus rein klassisch nicht verstanden werden kann, sondern Erkenntnisse der Quantenmechanik zur Interpretation benötigt werden.

Daher werden in den folgenden Abschnitten magnetische Momente bzw. Stoffe ausgehend von der atomaren Skala beschrieben.

1.1.2 Magnetismus eines einzelnen Atoms

Bahn- bzw. Spinmomente der einzelnen Elektronen sind die Ursache der magnetischen Momente in einem Atom oder Ion. Das magnetische Moment des Kerns kann im Normalfall gegenüber dem der Hülle vernachlässigt werden.

Die Eigenzustände eines Elektrons im Potential des Kernes und der übrigen Elektronen können als Produkt einer Orts- und einer Spin- Wellenfunktion beschrieben werden und sind durch folgende drei Quantenzahlen charakterisiert:

- $n=1,2,3\dots$ bezeichnet die Hauptquantenzahl und beschreibt anschaulich die Schale, in der sich das Elektron mit 90%iger Wahrscheinlichkeit aufhält.
- Die Drehimpulsquantenzahl $l=0,1,\dots,n-1$ kennzeichnet die Form des jeweiligen Orbitals und damit den Wert des kinetischen Bahndrehimpulses $\langle l^2 \rangle = l(l+1) \cdot \hbar^2$.
- Die magnetische Quantenzahl $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ schließlich gibt die Komponente des Bahnmomentes entlang der z-Achse an.

Jedem Elektron kann daher auf Grund seiner Kreisbahn um den Atomkern ein magnetisches Bahnmoment zum Bahndrehimpuls \vec{l} zugeordnet werden

$$\vec{m}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{l}, \quad (1.5)$$

wobei μ_B als Bohrsches Magneton die kleinste „magnetische Einheit“ ist [5].

Analog kann dem Spin \vec{s} des Elektrons als intrinsischem Drehimpuls ebenfalls ein magnetisches Moment zugeordnet werden:

$$\vec{m}_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{s}, \quad (1.6)$$

wobei $g_s \approx 2$ den Landéschen g-Faktor bezeichnet.

Wenn sich mehrere Elektronen in einem Atom befinden und sich deren Einzelmomente zu einem Gesamtmoment überlagern, gibt es je nach Stärke der Spin-Bahn-Kopplung unterschiedliche Möglichkeiten.

Im Falle von leichten Atomen, d. h. geringer Spin-Bahn-Kopplung, koppeln alle Einzel-Spin- bzw. alle Einzel-Bahnmomente zu je einem kombinierten Spinmoment \vec{S} bzw. Bahnmoment \vec{L} . Das Gesamtmoment berechnet sich für die **Russel-Saunders-** oder **LS-Kopplung** daher über