

8. Magnetismus

8.1. Diamagnetismus und Paramagnetismus

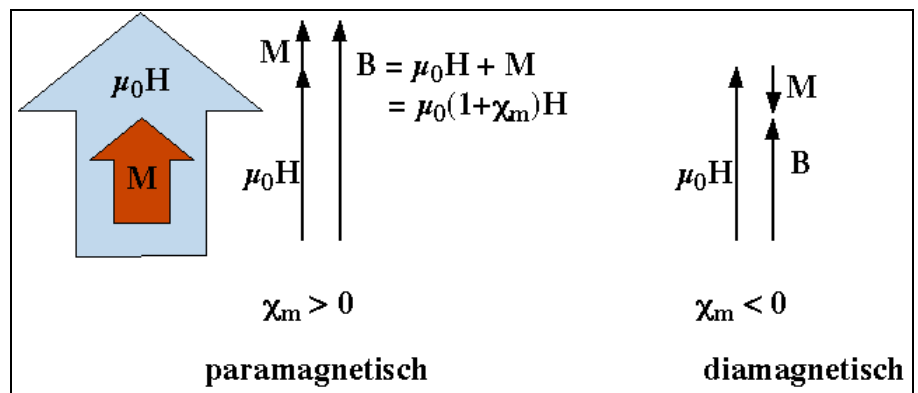
8.1.1. Phänomenologie

Bringt man Materie in ein Magnetfeld, so ändert dieses die Eigenschaften des Materials. Umgekehrt beeinflusst das Material die magnetische Flussdichte: Während die magnetische Flussdichte im Vakuum sich nur durch den konstanten Faktor μ_0 vom Magnetfeld H_0 unterscheidet erhält man in einem Material einen zusätzlichen Beitrag M , welcher als Magnetisierung bezeichnet wird. Die Flussdichte

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$$

ergibt sich jetzt als Summe von H und der Magnetisierung M , wiederum mit dem Proportionalitätsfaktor μ_0 .

In vielen Fällen ist die Magnetisierung proportional zum zum Magnetfeld H , so dass



$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu \mu_0 \vec{H} = (1 + \chi_m) \mu_0 \vec{H},$$

wobei die magnetische Suszeptibilität χ_m definiert ist als das Verhältnis der Magnetisierung zur magnetischen Induktion

$$M = \chi_m \mu_0 H = \chi_m B_a,$$

wobei B_a das äußere Magnetfeld darstellt.

Ist die Suszeptibilität positiv, so spricht man von paramagnetischen Materialien, ist sie negativ, bezeichnet man das Material als diamagnetisch.

Typische Suszeptibilitäten für diamagnetische Festkörper oder Flüssigkeiten (H_2O) liegen im Bereich von $10^{-5} - 10^{-4}$. Für Gase ist der Wert etwa 3 Größenordnungen kleiner, wie man aufgrund der geringeren Dichte erwarten würde. Bei paramag-

magnetische Suszeptibilität			
diamagnetisch		paramagnetisch	
Cu	$-9.6 \cdot 10^{-6}$	Al	$+20.85 \cdot 10^{-6}$
Ag	$-25.2 \cdot 10^{-6}$	Pt	$+257.4 \cdot 10^{-6}$
Sb	$-70.9 \cdot 10^{-6}$	Mn	$+883.0 \cdot 10^{-6}$
Bi	$-156.0 \cdot 10^{-6}$	V	$+340.0 \cdot 10^{-6}$
NaCl	$-13.9 \cdot 10^{-6}$	$O_2(g)$	$+1.9 \cdot 10^{-6}$
SiO_2	$-29.6 \cdot 10^{-6}$	$O_2(fl)$	$+3.6 \cdot 10^{-3}$
H_2O	$-7 \cdot 10^{-6}$		
$N_2(g)$	$-6.75 \cdot 10^{-9}$		

netischen Materialien liegt die Suszeptibilität im Bereich $10^{-5} - 4 \cdot 10^{-3}$.

Die Magnetisierung ändert im Magnetfeld die Energie des Systems; die potenzielle Energiedichte einer Magnetisierung ist

$$E_{\text{pot}}/V = - \mathbf{M} \cdot \mathbf{B} .$$

Deshalb wirkt auf magnetische Materialien in einem inhomogenen Magnetfeld eine Kraftdichte

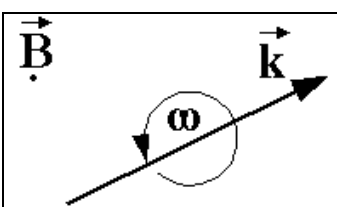
$$\mathbf{f} = \mathbf{F}/V = - 1/V \nabla E_{\text{pot}} = \mathbf{M} \nabla B .$$

Bei paramagnetischen Materialien ($\chi_m > 0$) ist das Vorzeichen von $\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$ positiv. Die Kraft wirkt demnach in Richtung des positiven Gradienten. Bei diamagnetischen Materialien ist $\chi_m < 0$ und auf die entsprechenden Materialien wirkt eine Kraft in Richtung des schwachen Feldes.

8.1.2. Mikroskopisches Modell

Die magnetischen Eigenschaften der Materie können in drei Arten unterteilt werden: Diamagnetismus, Paramagnetismus und Ferromagnetismus. In freien Atomen treten nur Diamagnetismus und Paramagnetismus auf. Sie beschreiben eine lineare Änderung des lokalen Magnetfeldes aufgrund eines verstärkenden Beitrages des Materials im Falle von Paramagnetismus, resp. einem entgegen gesetzten Beitrag im Falle des Diamagnetismus. Jedes Material besitzt diamagnetische Eigenschaften, aber paramagnetische Beiträge sind, falls sie existieren, meistens wesentlich stärker als die diamagnetischen.

Diamagnetismus kann relativ leicht in einem klassischen Bild erklärt werden, indem man das Larmor'sche Theorem verwendet. Es besagt, dass die Bewegung der Elektronen in einem Magnetfeld \mathbf{B} sich von ihrer Bewegung ohne Magnetfeld um eine zusätzliche Rotation mit der Kreisfrequenz



$$\omega = \frac{eB}{2m}$$

unterscheidet. Hier sind $-e$ und m Ladung und Masse des Elektrons. Diese zusätzliche Bewegung erzeugt ein magnetisches Moment, welches dem äußeren Feld entgegenwirkt. Dieser Effekt entspricht genau der Lenz'schen Regel: Ein externes Feld erzeugt in einem Leiter einen Strom, welcher dem externen Feld entgegenwirkt.

Präzedieren insgesamt Z Elektronen so erzeugen diese einen Kreisstrom

$$I = \text{Ladung} \cdot \text{Frequenz} = -Ze \frac{eB}{2m} \frac{1}{2\pi} .$$

Das zugehörige magnetische Moment μ beträgt

$$\mu = \pi \rho^2 I = -Z \langle \rho^2 \rangle \frac{e^2 B}{4m} , \quad 1$$

wobei $\langle \rho^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle$ das mittlere Abstandsquadrat des Elektrons vom Kern in der xy Ebene senkrecht zum Magnetfeld darstellt. Für eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung mit mittlerem Radius r können wir diesen berechnen aus

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle \quad \text{und} \quad \langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle .$$

Somit wird

$$\langle \rho^2 \rangle = 2/3 \langle r^2 \rangle .$$

Damit erhält man für ein Material mit atomarer Dichte N eine Magnetisierung

$$M = \mu_0 N \mu = -\mu_0 N Z \langle r^2 \rangle \frac{e^2 B}{6m} .$$

Die entsprechende Volumenssuszeptibilität beträgt somit

$$\chi_m = M/B = -\mu_0 N Z \langle r^2 \rangle \frac{e^2}{6m} .$$

Diese Formel ist in recht guter Übereinstimmung mit den experimentell bei Edelgasen gefundenen Werten. Für die schwereren Edelgase nimmt die Suszeptibilität ungefähr mit der Kernladungszahl zu. Bei den isoelektronischen Atomen / Ionen nimmt sie mit der Kernladungszahl ab, da hierbei der Radius $\langle r^2 \rangle$ der Elektronenschale kleiner wird.

Molare Suszeptibilitäten

Einheiten: $10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$




	He	-1.9	Li ⁻	-0.7	
F ⁻	-9.4	Ne	-7.2	Na ⁺	-6.1
Cl ⁻	-24.2	Ar	-19.4	K ⁺	-14.6
Br ⁻	-34.5	Kr	-28	Rb ⁺	-22.0
I ⁻	-50.6	Xe	-43	Cs ⁺	-35.1

¹ Vorsicht! Das Symbol μ wird hier sowohl für die relative Suszeptibilität eines Materials wie auch für den Betrag des magnetischen Dipolmomentes verwendet. Die beiden sind jedoch nicht identisch!

8.1.3. Paramagnetismus freier Atome

Magnetische Momente sind immer an einen Drehimpuls eines geladenen Teilchens gekoppelt. Prinzipiell existieren drei Beiträge: Der Elektronenspin S , der Bahndrehimpuls L der Elektronen, sowie der Kernspin I . Für den Paramagnetismus wesentlich sind lediglich der Bahn- und Spindrehimpuls der Elektronen.

Da Elektronenspins in vollständig gefüllten Schalen paarweise antiparallel angeordnet sind heben sich deren magnetische Momente gegenseitig auf. Das gleiche gilt für den Bahndrehimpuls von vollständig gefüllten Schalen.

P			
m	-1	0	1



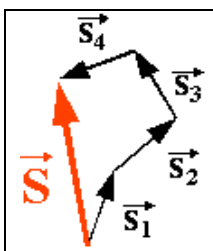
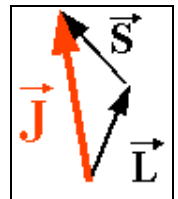
Lediglich bei Atomen mit nur teilweise gefüllten Schalen, sowie bei wenigen Molekülen bleibt ein nicht verschwindender Beitrag zum Paramagnetismus. Diese haben ein permanentes magnetisches Moment pro Atom von

$$\mu = \gamma \hbar J = -g \mu_B J$$

wobei γ das gyromagnetische Verhältnis, also das Verhältnis zwischen magnetischem Moment und Drehimpuls bezeichnet, J den gesamten Drehimpuls, $\mu_B = e\hbar/2m$ das Bohr'sche Magneton und g einen Proportionalitätsfaktor der vom System abhängt. Für den Spin eines freien Elektrons ist $g = 2.0023$, und für Atome und Moleküle hängt der Wert davon ab, wie die verschiedenen Drehimpuls-Quellen beitragen. Der Wertebereich liegt zwischen etwa -50 und +50.

8.1.4. Hund'sche Regeln

Grundsätzlich ist der gesamte elektronische Drehimpuls \vec{J} die Vektorsumme der Beiträge des Bahndrehimpulses \vec{L} und des Spins \vec{S} , $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.



Diese sind gegeben als die Vektorsumme der Beiträge der einzelnen Elektronen.

Spin und Bahndrehimpuls für den Grundzustand freier Atome kann man häufig berechnen indem man die Hund'schen Regeln benutzt.

- Die erste Regel sagt, dass der Spin der Elektronen den höchsten möglichen Wert annimmt, der mit dem Pauli-Prinzip kompatibel ist. Dies bedeutet dass die Elektronen primär parallelen Spin annehmen und Orbitale mit gleicher Energie zunächst nur einfach besetzt werden.
- Die zweite Regel sagt, dass der Bahndrehimpuls den höchsten Wert annimmt, der mit dem Pauli-Prinzip und Regel 1 kompatibel ist.

- Die 3. Regel bestimmt welcher der möglichen Gesamtdrehimpulszustände die niedrigste Energie aufweist. Es gilt

$J = |L-S|$ für weniger als halb gefüllte Schalen und

$J = L+S$ für mehr als halb gefüllte Schalen.

In Atomen mit teilweise gefüllter d-Schale kann der Spin maximal 5/2, der Bahndrehimpuls 3 und der Gesamtdrehimpuls maximal 4 erreichen. Die ent-

Elektronische Grundzustände teilweise gefüllter d-Schalen (l=2)										
n	$l_z = 2,$	1,	0,	-1,	-2	S	$L = \Sigma l_z $	J	SYMBOL	
1	↓					1/2	2	3/2	$J = L - S $	${}^2D_{3/2}$
2	↓	↓				1	3	2		3F_2
3	↓	↓	↓			3/2	3	3/2		${}^4F_{3/2}$
4	↓	↓	↓	↓		2	2	0		5D_0
5	↓	↓	↓	↓	↓	5/2	0	5/2		${}^6S_{5/2}$
6	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	2	4	$J = L + S$	5D_4
7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3/2	3	9/2		${}^4F_{9/2}$
8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1	3	4		3F_4
9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1/2	2	5/2		${}^2D_{5/2}$
10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0		1S_0

sprechenden Zustände werden durch Termsymbole wie ${}^4F_{3/2}$ beschrieben bei denen der obere Index die Spin-Multiplizität $2S+1$ beschreibt, der Buchstabe den Bahndrehimpuls nach dem Schema S, P, D, F, G, H ... und der untere Index den Gesamtdrehimpuls J.

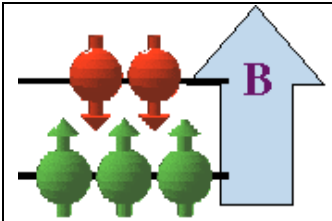
f-shell (l = 3)												
n	$l_z = 3,$	2,	1,	0,	-1,	-2,	-3	S	$L = \Sigma l_z $	J		
1	↓							1/2	3	5/2	$J = L - S $	${}^2F_{5/2}$
2	↓	↓						1	5	4		3H_4
3	↓	↓	↓					3/2	6	9/2		${}^4I_{9/2}$
4	↓	↓	↓	↓				2	6	4		5I_4
5	↓	↓	↓	↓	↓			5/2	5	5/2		${}^6H_{5/2}$
6	↓	↓	↓	↓	↓	↓		3	3	0		7F_0
7	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	7/2	0	7/2		${}^8S_{7/2}$
8	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6	$J = L + S$	7F_6
9	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	5/2	5	15/2		${}^6H_{15/2}$
10	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	6	8		5I_8
11	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3/2	6	15/2		${}^4I_{15/2}$
12	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1	5	6		3H_6
13	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1/2	3	7/2		${}^2F_{7/2}$
14	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0		1S_0

Bei Elementen mit teilweise gefüllter f-Schale erreicht der Spin 7/2, der Bahndrehimpuls $L=6$, und der Gesamtdrehimpuls $J = 8$.

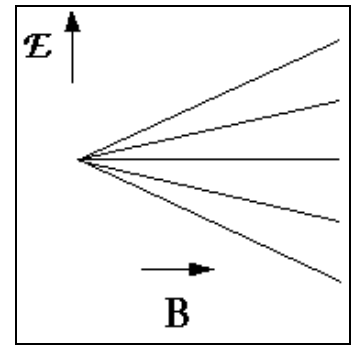
8.1.5. Statistik

Für einen Spin J besitzen die Zustände mit der Quantenzahl m_j im Magnetfeld eine Energie

$$\mathcal{E} = -\mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\mu} = -m_j g \mu_B B.$$



Bei einer endlichen Temperatur T ist für ein Ensemble von identischen Spins $1/2$ die Besetzungswahrscheinlichkeit



$$N_{\pm} = \frac{\exp(\pm \frac{\vec{B} \cdot \vec{\mu}}{k_B T})}{\exp(\frac{\vec{B} \cdot \vec{\mu}}{k_B T}) + \exp(-\frac{\vec{B} \cdot \vec{\mu}}{k_B T})}.$$

Eine Größenordnung für diese Abhängigkeit erhält man aus $\mu_B = 5.8 \cdot 10^{-5} \text{ eV/T} \approx 10^{-23} \text{ J/T}$ und $k_B = 8.6 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$. Somit werden die thermische Energie $k_B T$ und die Zeeman-Energie $\mu_B B$ bei $B=1\text{T}$ und $T=1\text{K}$ etwa vergleichbar.

Man muss somit zu sehr tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern gehen, bis ein System vollständig polarisiert ist.

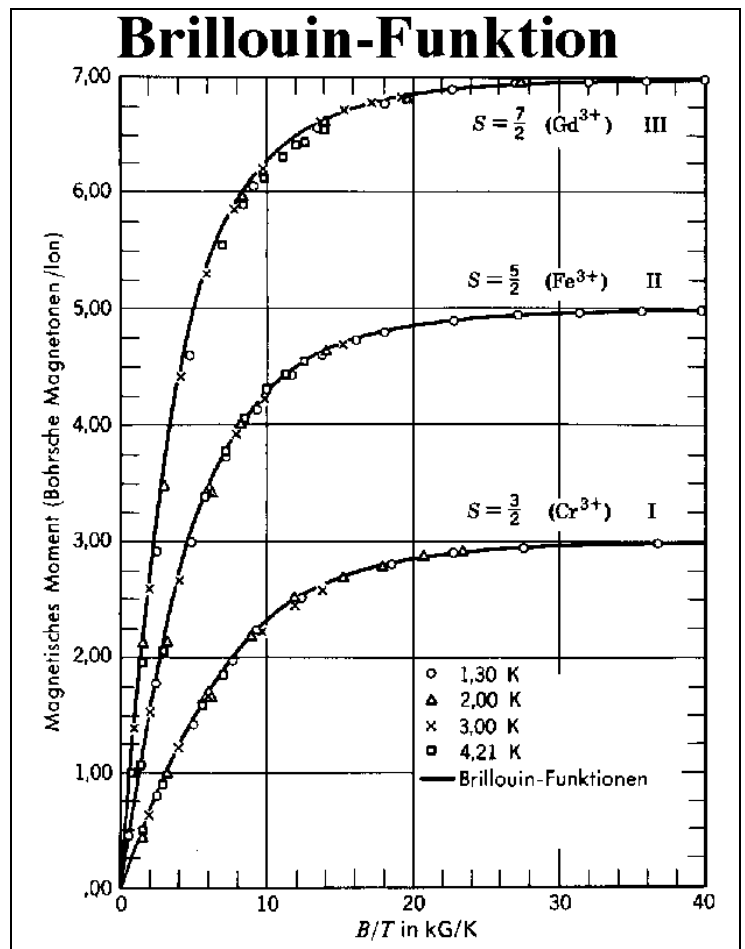
Für Systeme mit Drehimpuls $J > 1/2$ erhält man die Magnetisierung als Funktion der Temperatur durch Mittelung über die Besetzung aller Zustände,

$$N_m = \frac{\exp(-\frac{g_J \mu_B m_J B}{k_B T})}{\sum_{m_j=-J..J} \exp(-\frac{g_J \mu_B m_J B}{k_B T})}.$$

Aufsummieren dieser geometrischen Reihe ergibt

$$M = N g \mu_B B_J \left(\frac{g_J \mu_B J B}{k_B T} \right).$$

Hier stellt



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

Die Brillouin-Funktion dar.

Bei hohen Temperaturen sind unterschiedlichen Zustände fast gleich stark besetzt. Die Besetzungszahldifferenz und die Magnetisierung kann in diesem Bereich angenähert werden. Für einen Spin 1/2 beträgt sie

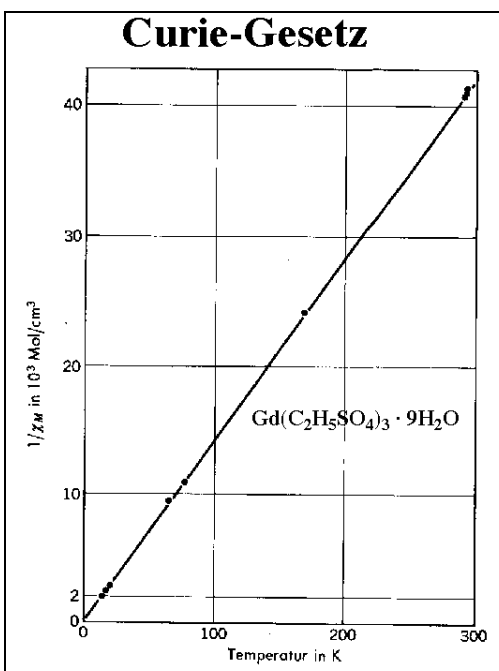
$$\vec{M} = \vec{\mu}(N_+ - N_-) \approx \vec{\mu} N \frac{\vec{B}\vec{\mu}}{k_B T}$$

Für ein allgemeineres System mit Drehimpuls J wird im Hochtemperaturbereich

$$\frac{M}{H} = \mu_0 \frac{Np^2 \mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad \text{mit}$$

$$p = g \sqrt{J(J+1)}$$

C wird als Curie-Konstante bezeichnet, während p die Stärke des magnetischen Momentes über eine effektive Zahl Bohr'scher Magnetonen charakterisiert.



Diese indirekte Proportionalität der magnetischen Suszeptibilität eines paramagnetischen Systems wird als Curie-Gesetz bezeichnet. Hier ist als Beispiel die Temperaturabhängigkeit des Kehrwerts der Suszeptibilität eines Gadoliniumsalses als Funktion der Temperatur aufgetragen.

8.1.6. Stärke magnetischer Momente

Die größten Curie-Konstanten findet man allgemein in Übergangsmetallen und v.a. seltenen Erden, da deren teilweise gefüllte d-, resp. f-Schalen große Bahndrehimpulse ergeben.

57	138.91	58	140.11	59	140.91	60	144.24	61	(145)	62	150.36	63	151.96	64	157.25	65	158.93	66	162.50	67	164.93	68	167.26	69	168.93	70	173.04
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb														
1.10 6s ² 5d ¹	1.12 5d ¹ 4f ¹	1.13 6s ² 4f ¹	1.14 6s ² 4f ¹	1.07 6s ² 4f ¹	1.17 6s ² 4f ⁷	1.01 6s ² 4f ⁷	1.20 5d ¹ 4f ⁷	1.10 6s ² 4f ⁹	1.22 6s ² 4f ¹⁰	1.23 6s ² 4f ¹¹	1.24 6s ² 4f ¹²	1.25 6s ² 4f ¹³	1.06 6s ² 4f ¹⁴														
Lanthanum	Cerium	Praseodymium	Neodymium	Promethium	Samarium	Europium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium														

Die effektive Magnetonzahl kann man hier aus der Elektronenkonfiguration berechnen. Dabei müssen jeweils die effektiven g-Faktoren, welche sich aus der Kombination von Spin- und Bahndrehimpuls ergeben, berücksichtigt werden: $p = g_J \sqrt{J(J+1)}$.

Dies gilt streng allerdings nur für freie Ionen, resp. Atome. Befinden sie sich in einem Kristallgitter, so besitzt der Hamiltonoperator nicht mehr die Symmetrie des freien Raums, sondern es treten zusätzliche Terme auf, welche die Wechselwirkung mit Nachbaratomen beschreiben, und deshalb eine niedrigere Symmetrie aufweisen. Diese Terme treten im Hamiltonoperator als Funktionen des Ortsoperators auf, welcher nicht

mit dem Drehimpulsoperator vertauscht. Die Eigenzustände sind dann nicht mehr Eigenzustände des Drehimpulsoperators, d.h. der Erwartungswert des Drehimpulses für diese Zustände verschwindet. Man sagt der Drehimpuls sei gequencht.

In diesen Systemen scheint der Bahndrehimpuls unterdrückt zu sein und die magnetischen Eigenschaften werden nur noch durch den Spins bestimmt.

effektive Magnetonzahl p für seltene Erden

ELEMENT (TRIPLY IONIZED)	BASIC ELECTRON CONFIGURATION	GROUND-STATE TERM	CALCULATED ^b p	MEASURED ^c p
La	4f ⁰	¹ S	0.00	diamagnetic
Ce	4f ¹	² F _{5/2}	2.54	2.4
Pr	4f ²	³ H ₄	3.58	3.5
Nd	4f ³	⁴ I _{9/2}	3.62	3.5
Pm	4f ⁴	⁵ I ₄	2.68	—
Sm	4f ⁵	⁶ H _{5/2}	0.84	1.5
Eu	4f ⁶	⁷ F ₀	0.00	3.4
Gd	4f ⁷	⁸ S _{7/2}	7.94	8.0
Tb	4f ⁸	⁷ F ₆	9.72	9.5
Dy	4f ⁹	⁶ H _{15/2}	10.63	10.6
Ho	4f ¹⁰	⁵ I ₈	10.60	10.4
Er	4f ¹¹	⁴ I _{15/2}	9.59	9.5
Tm	4f ¹²	³ H ₆	7.57	7.3
Yb	4f ¹³	² F _{7/2}	4.54	4.5
Lu	4f ¹⁴	¹ S	0.00	diamagnetic

mit dem Drehimpulsoperator vertauscht. Die Eigenzustände sind dann nicht mehr Eigenzustände des Drehimpulsoperators, d.h. der Erwartungswert des Drehimpulses für diese Zustände verschwindet. Man sagt der Drehimpuls sei gequencht.

22 47.88	23 50.942	24 51.996	25 54.938	26 55.847	27 58.933	28 58.69	29 63.546
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
1.54 4s ³ d ²	1.63 4s ³ d ³	1.66 4s ³ d ³	1.55 4s ³ d ⁵	1.83 4s ³ d ⁶	1.88 4s ³ d ⁷	1.91 4s ³ d ⁸	1.90 4s ³ d ⁹
Titanium	Vanadium	Chromium	Manganese	Eisen	Cobalt	Nickel	Copper

In diesen Systemen scheint der Bahndrehimpuls unterdrückt zu sein und die magnetischen Eigenschaften werden nur noch durch den Spins bestimmt.

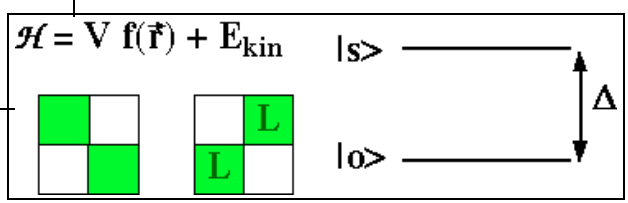
effektive Magnetonzahl p für Eisengruppe

ELEMENT (AND IONIZATION)	BASIC ELECTRON CONFIGURATION	GROUND- STATE TERM	CALCULATED ^b p		MEASURED ^c p
			(J = S)	(J = L ± S)	
Ti ³⁺	3d ¹	² D _{3/2}	1.73	1.55	—
V ⁴⁺	3d ¹	² D _{3/2}	1.73	1.55	1.8
V ³⁺	3d ²	³ F ₂	2.83	1.63	2.8
V ²⁺	3d ³	⁴ F _{3/2}	3.87	0.77	3.8
Cr ³⁺	3d ³	⁴ F _{3/2}	3.87	0.77	3.7
Mn ⁴⁺	3d ³	⁴ F _{3/2}	3.87	0.77	4.0
Cr ²⁺	3d ⁴	³ D ₀	4.90	0	4.8
Mn ³⁺	3d ⁴	⁵ D ₀	4.90	0	5.0
Mn ²⁺	3d ⁵	⁶ S _{5/2}	5.92	5.92	5.9
Fe ³⁺	3d ⁵	⁶ S _{5/2}	5.92	5.92	5.9
Fe ²⁺	3d ⁶	⁵ D ₄	4.90	6.70	5.4
Co ²⁺	3d ⁷	⁴ F _{9/2}	3.87	6.54	4.8
Ni ²⁺	3d ⁸	³ F ₄	2.83	5.59	3.2
Cu ²⁺	3d ⁹	² D _{5/2}	1.73	3.55	1.9

Auch in Systemen mit gequenchem Bahndrehimpuls findet man einen Beitrag des Bahndrehimpulses zum Paramagnetismus, der aber wesentlich schwächer ist als der oben diskutierte. Er beruht darauf, dass der Drehimpulsoperator zwar keine Diagonalelemente besitzt, aber er kann Außerdiagonalelemente zwischen dem Grundzustand und niedrig liegenden angeregten Zuständen haben.

^a Because of quenching, much better theoretical values are obtained by taking J equal to S, the total spin, than by taking the value J = |L ± S| appropriate to the free ion.
 Source: J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford, 1952, p. 285; R. Kubo and T. Nagamiya, eds., *Solid State Physics*, McGraw-Hill, New York, 1969, p. 453.

Dadurch wird die Zeemanwechselwirkung in der



Eigenbasis des ungestörten Hamiltonoperators nicht-diagonal und die Eigenfunktionen des gestörten Hamiltonoperators enthalten wieder einen Drehimpuls. Die resultierende Suszeptibilität wird

$$\chi = N |\langle s | \mu_z | 0 \rangle|^2 / \Delta U ,$$

wobei $\langle s |$ einen angeregten Zustand darstellt, $|0\rangle$ den Grundzustand, μ_z die Komponente des magnetischen Dipolmomentes in Feldrichtung, und ΔU eine Energiedifferenz. Für den Fall hoher Temperatur, resp. niedriger Aufspaltungsenergie $\Delta \ll k_B T$ wird diese Energie zu $k_B T$, im umgekehrten Fall zur halben Aufspaltungsenergie $\Delta/2$. Die Suszeptibilität ist in diesem Fall nicht von der Temperatur abhängig. Man spricht von Van Vleck'schem Paramagnetismus.

8.1.7. Paramagnetismus des freien Elektronengases

In Metallen würde man aufgrund der großen Zahl von Elektronen zunächst einen starken Paramagnetismus erwarten. In Wirklichkeit findet man aber einen relativ geringen Effekt. Diese Diskrepanz hängt eng mit der Diskrepanz zusammen, die bei der spezifischen Wärme gefunden wurde: die meisten Elektronen können nicht in benachbarte Zustände wechseln, da die Zustände bis zur Fermienergie vollständig besetzt sind. Der Paramagnetismus von Metallen kann gut im Modell freier Elektronen diskutiert werden.

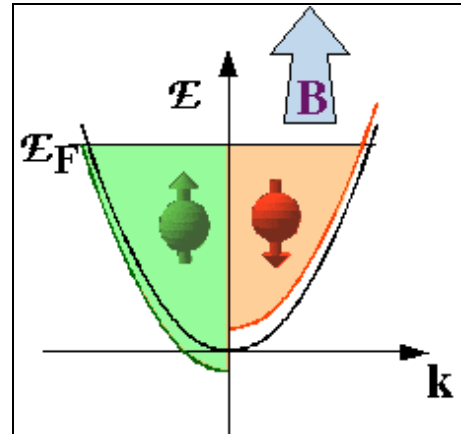
Man stellt die unterschiedlichen Spinzustände gerne als zwei Hälften eines Bandes dar. Durch die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der Elektronen und dem äußeren Magnetfeld werden die beiden halben Bänder jeweils um eine Zeemanenergie verschoben. Die Fermienergie ist aber für beide Bandhälften gleich, so dass sich in der einen Bandhälfte mehr Elektronen befinden als in der anderen. Die Differenz ist in der Größenordnung des Verhältnisses der magnetischen Energie μB zur Fermienergie ϵ_F ,

$$\frac{\Delta N}{N} \sim \frac{E_{\text{Zeeman}}}{E_{\text{Fermi}}} = \frac{\mu B}{\epsilon_F} .$$

Damit wird die Magnetisierung

$$M = \Delta N \mu = N \frac{\mu^2 B}{\epsilon_F}$$

Und die Suszeptibilität



$$\chi \approx N \frac{\mu^2}{\epsilon_F},$$

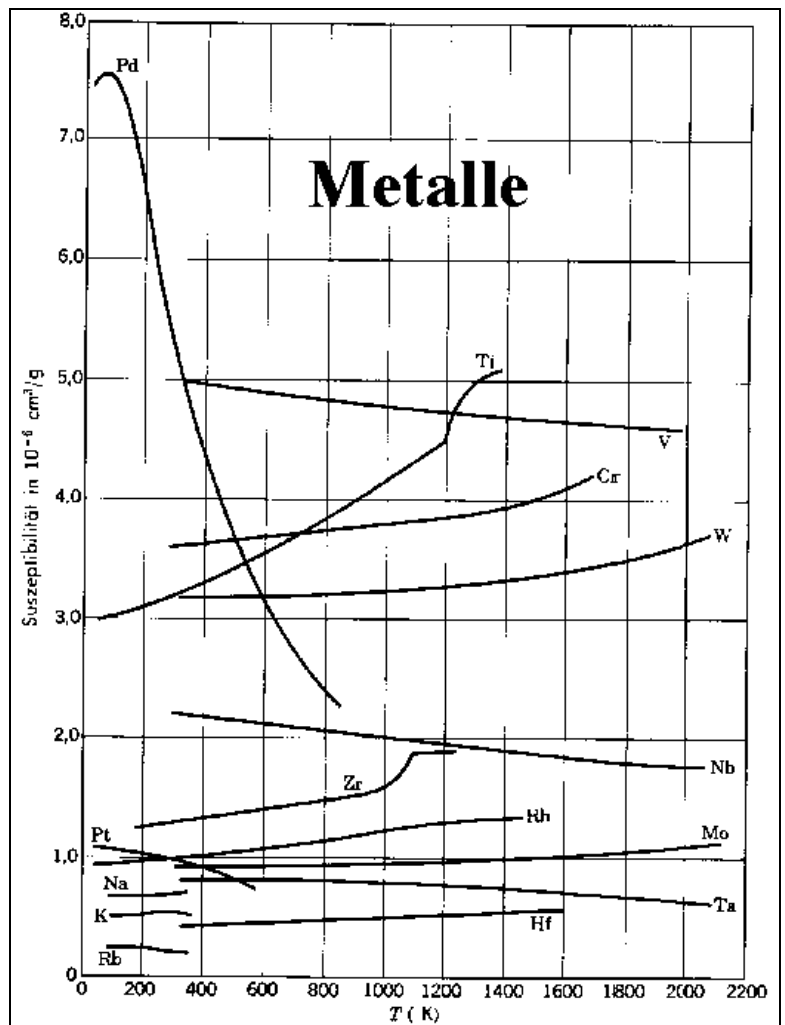
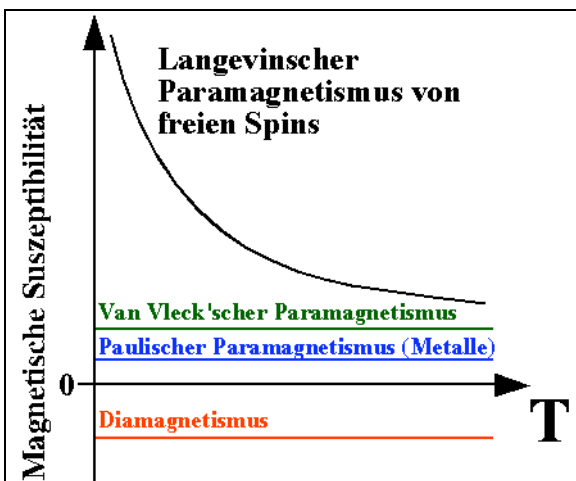
also indirekt proportional zur Fermienergie und unabhängig von der Temperatur.

Eine vollständige Rechnung, welche den Überschuss der einen Spinpolarisation über die andere in einem Magnetfeld bestimmt läuft völlig analog zur Berechnung der Wärmekapazität, wo wir gefunden hatten, dass ein Bruchteil T/T_F aller Elektronen des Bandes zur Wärmekapazität beiträgt. Man erhält bei der Integration über das Band einen zusätzlichen Faktor $3/2$. Man muss aber zusätzlich auch den diamagnetischen Beitrag der freien Elektronen berücksichtigen. Dieser beträgt gerade $-1/3$ des paramagnetischen Beitrages. Somit wird

$$\chi = 3/2 (1-1/3) N \frac{\mu^2}{\epsilon_F} = N \frac{\mu^2}{\epsilon_F},$$

in Übereinstimmung mit der obigen Schätzung. Somit ist die Suszeptibilität temperaturunabhängig und ist gegenüber einem System unabhängiger Elektronen um den Faktor T/T_F reduziert. Dies gilt allerdings nur solange die Temperatur klein ist gegenüber der Fermitemperatur. Dies ist aber für feste Metalle immer erfüllt.

Auch experimentell findet man für die meisten Metalle eine nur schwache Temperaturabhängigkeit. Dies entspricht auch der Erwartung aus dem qualitativen Bild: der Überschuss der einen Spinpolarisation ist direkt durch die Energie im Magnetfeld gegeben. Ein vollständig polarisiertes System hätte ein magnetisches Moment $N\mu$; aufgrund des Pauli-Prinzips ist aber die Überschusspolarisation gleich dem Verhältnis von magnetischer zu kinetischer Energie, $\mu B/k_B T_F$.



Damit können wir die wichtigsten Formen des Dia- und Paramagnetismus zusammenfassen. In Metallen und seltenen Erden mit gequenchtem Drehimpuls ist der Paramagnetismus schwach und relativ wenig temperaturabhängig (van Vleck'scher Paramagnetismus). In freien Atomen mit ungepaarten Elektronen oder einem nicht verschwindenden Bahndrehimpuls ist er sehr viel größer und stark temperaturabhängig. Der Diamagnetismus, der in allen Elementen auftritt, hat ein negatives Vorzeichen, ist schwach und weitgehend unabhängig von der Temperatur.

8.2. Bahn-Quantisierung in einem Magnetfeld

8.2.1. Halbklassischer Ansatz

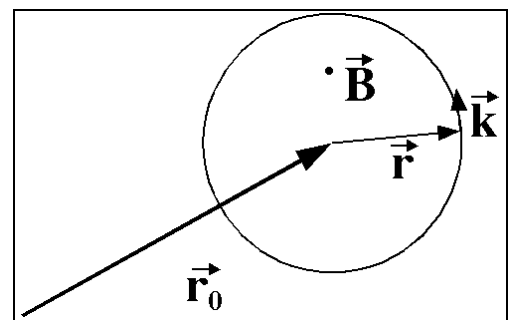
Wie bereits bei der Diskussion von Bandstrukturen erwähnt bewegen sich Elektronen in einem Magnetfeld auf Kreis-, resp. Spiralbahnen. Dies folgt direkt aus der Bewegungsgleichung

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = q \frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{B} ,$$

d.h. die Lorentzkraft steht immer senkrecht auf dem Magnetfeld und der Bewegungsrichtung. Integriert ergibt dies

$$\hbar \vec{k} = \hbar \vec{k}_0 + q \vec{r} \times \vec{B} ,$$

wobei \vec{k}_0 eine Konstante darstellt, die für die folgende Rechnung nicht berücksichtigt wird und auf das Endresultat keinen Einfluss hat. Der zweite Term ist überall senkrecht zum Magnetfeld und zur Position.



Diese Rechnung ist noch halbklassisch. Den Übergang zur Quantenmechanik findet man über die Bohr-Sommerfeld Quantisierung für eine stationäre Bahn:

$$\oint \vec{p} \cdot d\vec{r} = (n+\gamma) h ,$$

wobei n eine ganze Zahl ist und γ eine Konstante, die vom Teilchen abhängt und für Elektronen $= 1/2$ ist. Der Impuls eines geladenen Teilchens in einem elektromagnetischen Feld ist

$$\vec{p} = \vec{p}_{\text{kin}} + \vec{p}_{\text{Feld}} = \hbar \vec{k} + q \vec{A} .$$

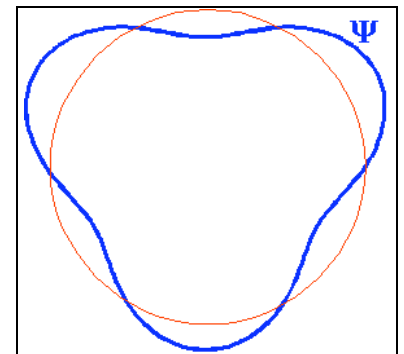
Dabei ist $\vec{p}_{\text{kin}} = \hbar \vec{k} = m \vec{v}$ der kinetische Impuls.

Damit wird das Schleifenintegral

$$\hbar \oint \vec{k} \cdot d\vec{r} + q \oint \vec{A} \cdot d\vec{r} = (n+\gamma) h .$$

Mit Hilfe des klassischen Resultats

$$\hbar \oint \vec{k} \cdot d\vec{r} = q \oint (\vec{r} \times \vec{B}) \cdot d\vec{r} = -q \vec{B} \cdot \oint \vec{r} \times d\vec{r} = -2q\Phi .$$



Für die Durchführung des Integral berücksichtigt man, dass

$$\oint \vec{r} \times d\vec{r} = 2 \pi \vec{n} r^2 ,$$

wobei \vec{n} der Normalenvektor auf der Fläche ist. Das Integral entspricht also gerade 2x der Fläche der eingeschlossenen Kurve.

8.2.2. Flussquanten und Kreisbahnen

Das zweite Integral ergibt mit Hilfe des Stokes'schen Satzes

$$q \oint \vec{A} \cdot d\vec{r} = q \iint \text{rot} \vec{A} \cdot d\vec{\sigma} = q \iint \vec{B} \cdot d\vec{\sigma} = q \Phi ,$$

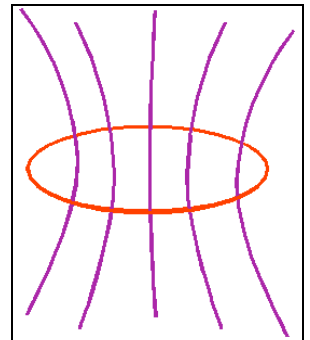
wobei $d\vec{\sigma}$ ein Flächenelement, multipliziert mit dem Normalenvektor darstellt. Damit wird das gesamte Schleifenintegral

$$\oint \vec{p} \cdot d\vec{r} = - q \Phi = (n+\gamma) h ,$$

d.h. die Bahn des Elektrons ist so quantisiert, dass der Fluss durch die Bahn

$$\Phi_n = (n+\gamma) h/e$$

beträgt. Wir erhalten somit eine Reihe von „Elektronenbahnen“, welche durch die Zahl n der durchgehenden Flussquanten indiziert sind. Der Betrag eines solchen Flussquants ist



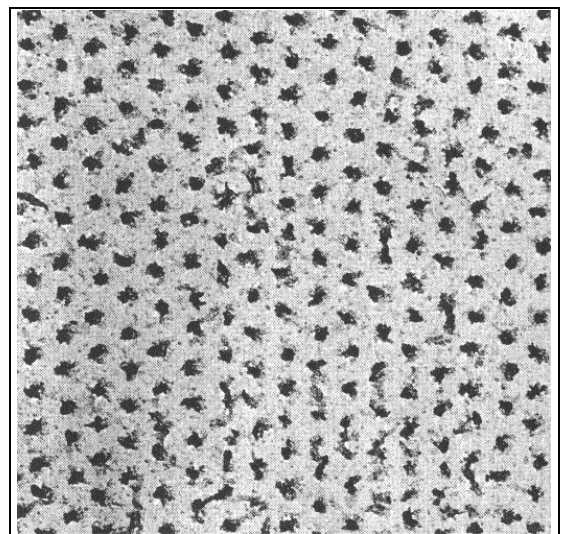
$$\Phi_0 = h/e = 4.14 \cdot 10^{-7} \text{ Tm}^2 .$$

Solche Flussquanten sind bekannt bei Supraleitern vom Typ II, wo sie auch direkt beobachtet werden können. Der einzige Unterschied zwischen diesem Fall und dem Fall der Supraleiter ist ein Faktor 2, welcher im nächsten Kapitel diskutiert wird.

Im Folgenden interessiert uns nicht nur die Bahn im Ortsraum, sondern auch im reziproken (d.h. k -) Raum. Aus der Bewegungsgleichung

$$\hbar d\vec{k}/dt = q d\vec{r}/dt \times \vec{B}$$

wissen wir, dass der k -Vektor jeweils senkrecht auf



dem Ortsvektor steht und dass die Länge eines Wegelementes Δr zur Länge eines Wellenvektorelementes proportional ist:

$$\Delta r = (\hbar/eB) \Delta k$$

Damit ist die Fläche S_n der Bahn im k-Raum proportional zur Fläche A_n der Bahn im direkten Raum:

$$A_n = (\hbar/eB)^2 S_n$$

Wir vergleichen jetzt den magnetischen Fluss durch die Bahn im direkten und im k-Raum. In einem homogenen Magnetfeld gilt für die Bahnen

$$\Phi_n = (n+\gamma) h/e = B A_n = (\hbar^2/e^2 B) S_n .$$

Für die Fläche der Bahn im k-Raum gilt damit

$$S_n = (n+\gamma) e B / h ,$$

d.h. die von der Bahn eingeschlossene Fläche ist proportional zur Magnetfeldstärke.

8.2.3. Landau-Niveaus

Die kinetische Energie des Zustandes ist

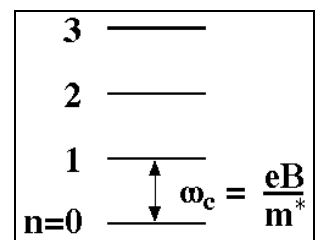
$$E_n = \hbar^2 k^2 / 2m^* ,$$

wobei wir die effektive Masse m^* verwenden. In einem Landau Zustand ist der Impuls gegeben durch die Beziehung zwischen Radius und Fläche, $\pi k^2 = S_n$. Damit wird die Energie

$$E_n = \hbar^2 S_n / 2\pi m^* \quad E_n = \hbar(n+1/2) e B / m^* = (n+1/2) \hbar \omega_c \quad \text{mit} \quad \omega_c = eB / m^* .$$

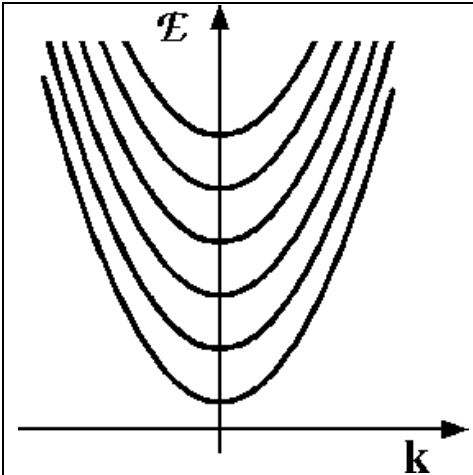
Der niedrigste Zustand hat hier den Index 0, was die Anzahl Flussquanten bezeichnet, die durch diese Bahn laufen. Allerdings hat dieser Zustand keine praktische Bedeutung, da der Umfang der entsprechenden Bahn größer ist als die freie Weglänge der Elektronen und die Quantisierungsbedingung deshalb entfällt.

Wie bei einem harmonischen Oszillator finden wir eine unendliche Folge von äquidistanten Energieniveaus. Da wir für die Herleitung nur zwei Dimensionen berücksichtigt haben gilt dies allerdings nur in einem zweidimensionalen System.



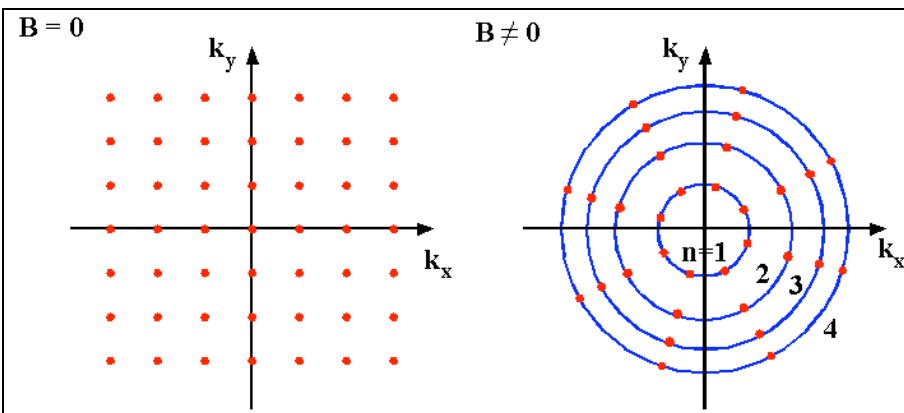
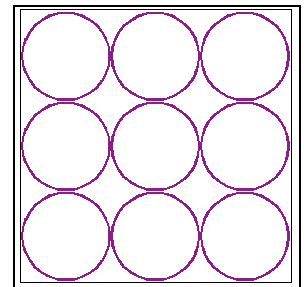
In drei Dimensionen kommt dazu ein Beitrag der kinetischen Energie entlang dem Magnetfeld,

$$E = \hbar^2 k_z^2 / 2m^* + (n+1/2) \hbar \omega_c .$$



Elektronen in einem Magnetfeld werden deshalb durch zwei Quantenzahlen charakterisiert: den Impuls parallel zur Feldrichtung und den Drehimpuls in der gleichen Richtung. Man kann heute aber sehr dünne Filme herstellen, in denen sich die Elektronen und Löcher wie in einem zweidimensionalen System verhalten. Auch in solchen 2D Systemen haben die Niveaus aber eine endliche Linienbreite, welche durch die Zahl der Streuprozesse gegeben ist. Experimente, bei denen man die Effekte der Quantisierung untersucht, finden deshalb immer an sehr reinen Materialien bei tiefer Temperatur statt, wo die Streuprozesse minimiert werden.

Natürlich sind diese Bahnen stark entartet. Die Entartung erhalten wir am besten über die Größe der Bahn. Im direkten Raum wird die Bahn umso kleiner je stärker das Magnetfeld ist, so dass eine größere Zahl von Bahnen in der gleichen Fläche Platz findet und die Entartung zunehmen sollte.



Das gleiche Resultat erhält man auch über eine entsprechende Diskussion im k-Raum: hier steht pro Zustand eine Fläche (in 2D) von $\delta S = (2\pi/L)^2$ zur Verfügung. Die Fläche $S_n = (n+\gamma) e B 2\pi/\hbar$ der Landau-Bahn nimmt mit dem Magnetfeld zu. Damit

muss die Anzahl entarteter Zustände ebenfalls proportional zur Magnetfeldstärke sein. Der Flächenunterschied zwischen zwei Bahnen n und $n+1$ ist

$$\Delta S = 2\pi e B/\hbar .$$

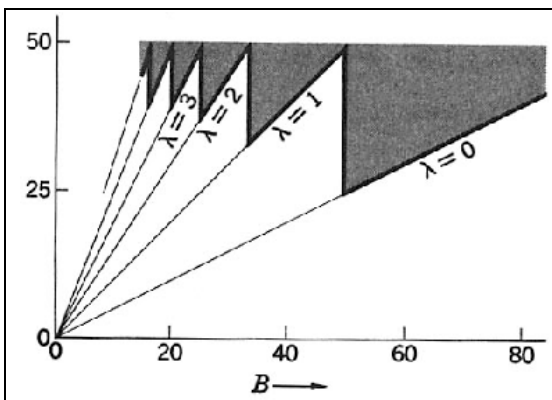
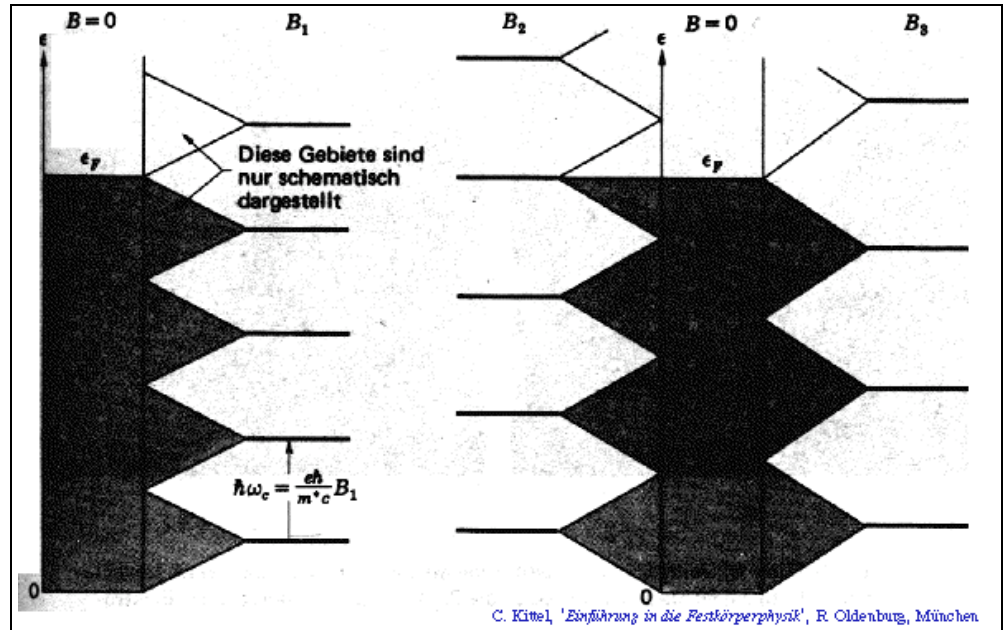
In dieser Fläche befinden sich

$$D = \Delta S/\delta S = (2\pi e B/\hbar) / (2\pi/L)^2 = e B L^2/\hbar$$

Zustände. Ein solcher entarteter Zustand wird als Landau-Niveau bezeichnet; jedes Landau-Niveau ist D-fach entartet.

8.2.4. Gesamtenergie

Die Energie der Zustände ist im Magnetfeld somit nicht mehr kontinuierlich, sondern spaltet auf in eine Reihe von diskreten Niveaus. Damit variiert unter anderem auch das Fermi-Niveau mit der Stärke des Magnetfeldes. Da die Entartung eines Landau-Niveaus proportional zur Stärke des Magnetfeldes ist können mit zunehmender Magnetfeldstärke mehr Elektronen in diesem Niveau untergebracht werden. Diese Diskretisierung der Energie ist eine direkte Konsequenz der effektiven Verkleinerung des Volumens, in dem sich die Elektronen aufhalten können. Umgekehrt steigt natürlich die Energie des Zustandes mit der Feldstärke. Die Energie des Gesamtsystems variiert deshalb mit der Magnetfeldstärke auf eine nicht-monotone Weise.



Betrachten wir zunächst die Situation in einem sehr starken Magnetfeld, so dass sämtliche Elektronen im niedrigsten Landau-Niveau Platz finden. Das ist möglich wenn das Magnetfeld größer wird als

$$B > h/e N/L^2 .$$

Der zweite Term stellt eine zweidimensionale Elektronendichte dar. Dazu sind Felder von einigen T nötig, wenn man einen Halbleiter mit relativ niedriger Ladungsträgerdichte benutzt. Bei niedrigeren Magnetfeldstärken springt das Fermi-niveau schlagartig zum zweiten, dritten etc. Landau-niveau. Die Gesamtenergie der Elektronen in vollständig gefüllten Landau Niveaus ist

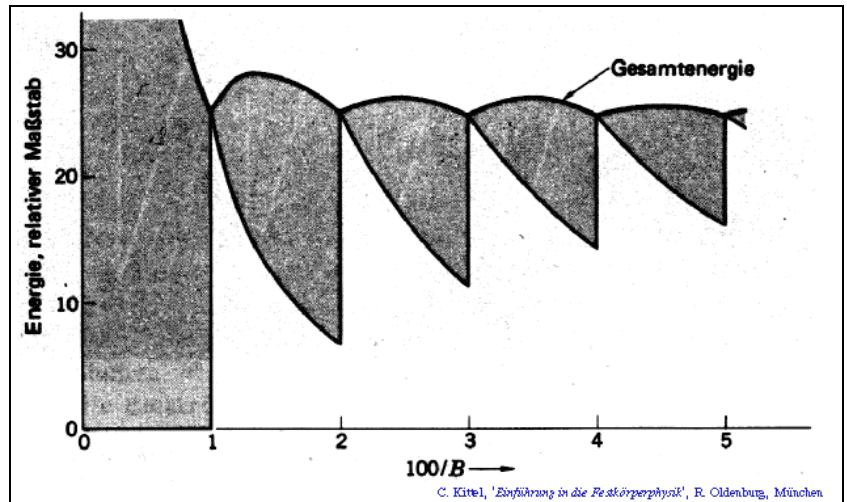
$$\sum_n D \hbar \omega_c (n+1/2) = 1/2 D \hbar \omega_c s^2 ,$$

wobei s die Zahl der vollständig besetzten Landau-Niveaus bezeichnet und D die Anzahl Elektronen pro Niveau, d.h. seine Entartung.

Bei nur teilweise gefüllten Niveaus kommt ein zusätzlicher Beitrag dazu von

$$\hbar\omega_c (s+1/2)(N - s D) .$$

Damit hängt die Gesamtenergie in nicht-monotoner Weise von der Stärke des Magnetfeldes ab. Die obere Kurve zeigt jeweils die Gesamtenergie, die untere den Beitrag der vollständig gefüllten Zustände, und der graue Bereich die teilweise gefüllten Zustände. Wenn die Energie gegen $1/B$ aufgetragen wird findet man ein periodisches Verhalten: jeweils wenn



$$N / D = N / (n e B L^2/h) = n ,$$

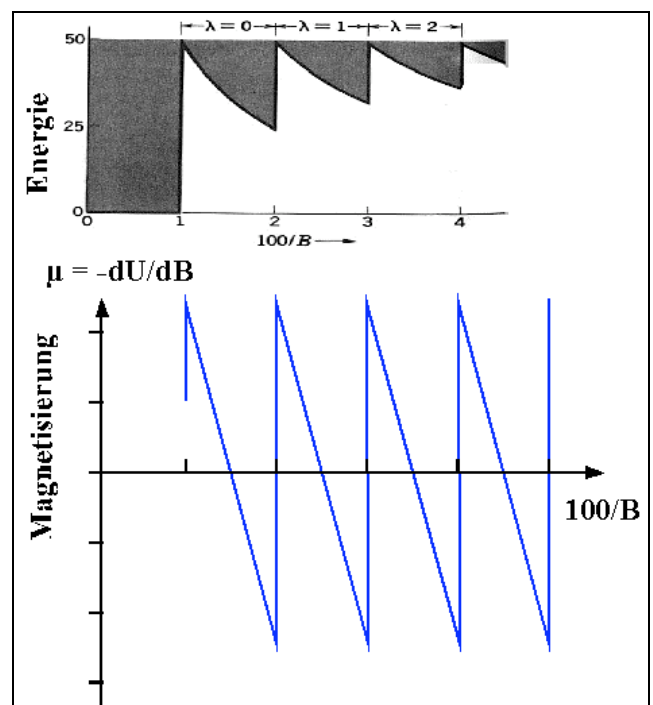
mit N der Gesamtzahl der Elektronen eine ganze Zahl ergibt, sind N/n Schalen vollständig gefüllt. Wir erwarten somit, dass die Gesamtenergie eine Periodizität in $1/B$ zeigt.

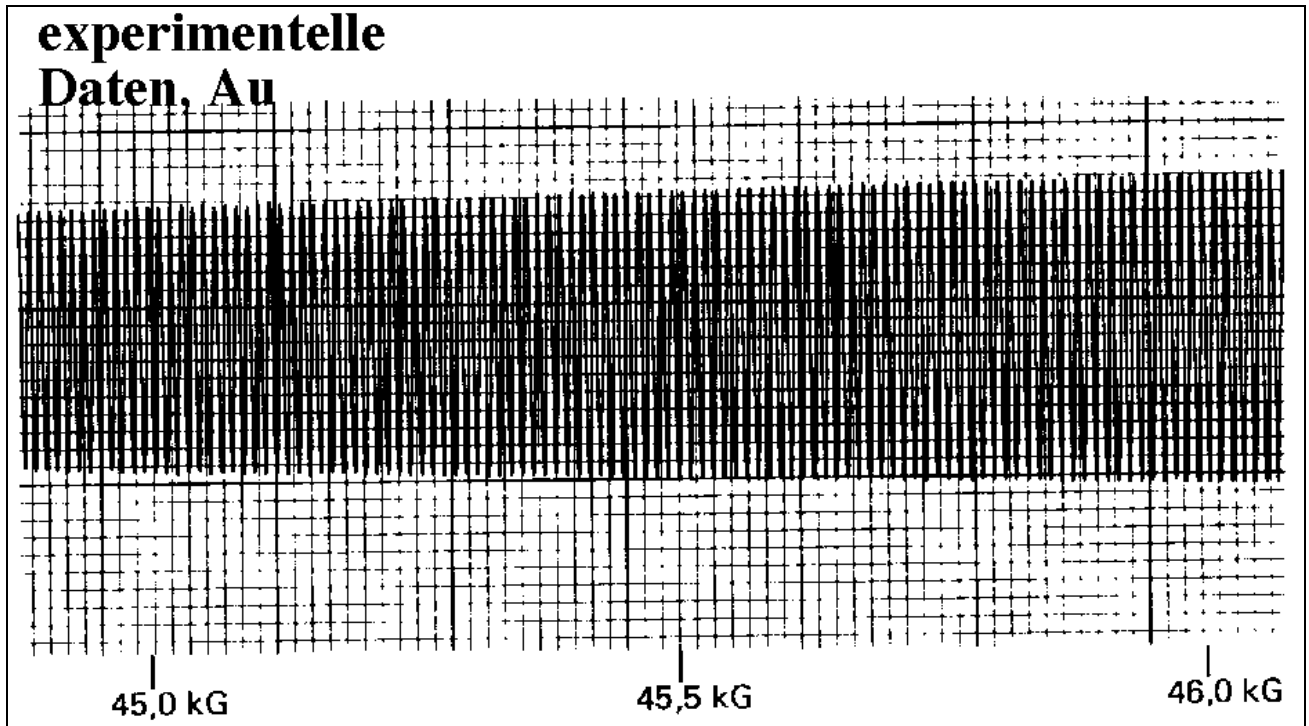
8.2.5. De Haas - van Alphen Effekt

Diese Quantisierung der Energieniveaus in einem Magnetfeld hat mehrere direkt beobachtbare Konsequenzen. So kann man die Periodizität in der Magnetisierung beobachten. Diese ist gegeben durch die Ableitung der freien Energie nach dem Magnetfeld darstellt

$$M = -dU/dB .$$

Somit erwarten wir auch bei der Magnetisierung eine Periodizität in $1/B$. Dies wird als der De Haas - van Alphen Effekt bezeichnet: bringt man ein Metall in ein starkes Magnetfeld, so ist das magnetische Moment nicht eine monotone Funktion des äußeren Magnetfeldes, sondern es enthält eine oszillierende Komponente.

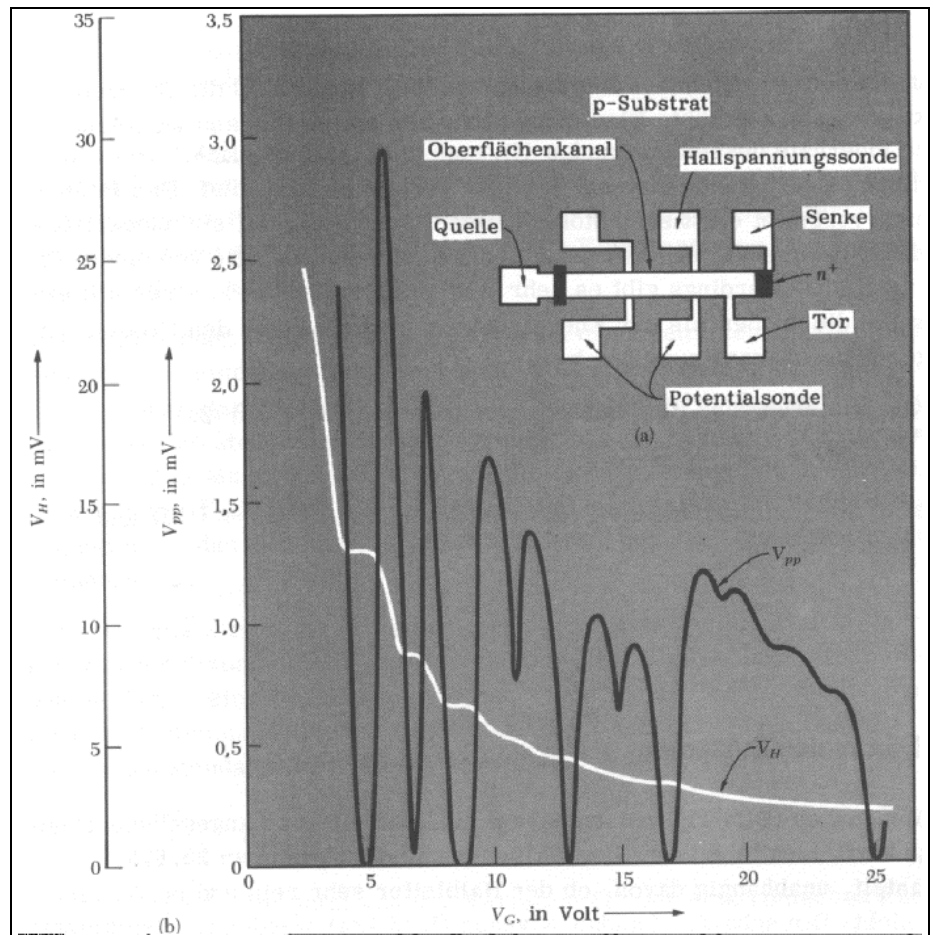




8.2.6. Quanten-Hall Effekt

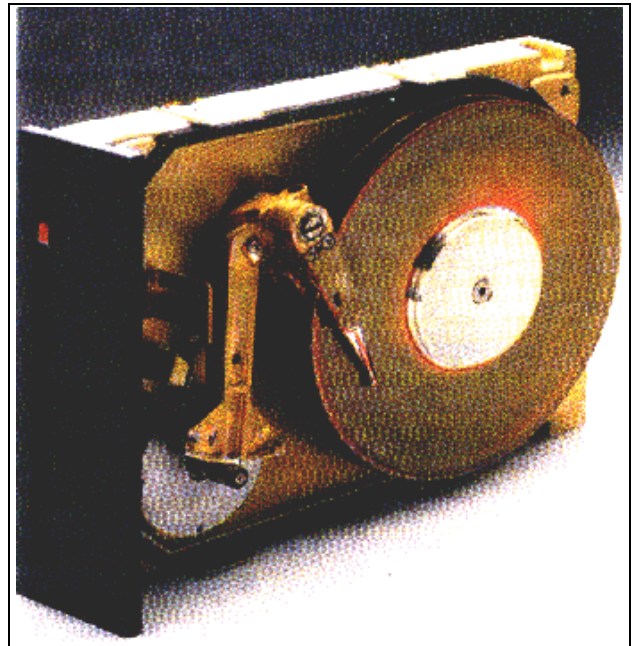
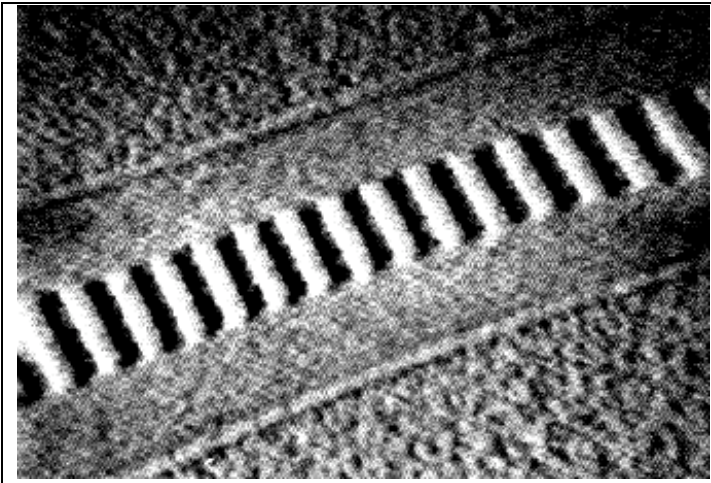
Ein weiteres Resultat ist die nicht-monotone Veränderung des Hall-Widerstandes und des elektrischen Widerstandes in Halbleiterkanälen.

Beide zeigen, wie hier gezeigt als Funktion eines äußeren Potentials, welches die Ladungsträgerdichte beeinflusst, aber auch als Funktion des Magnetfeldes, ein deutlich nicht-monotones Verhalten. Dies ist wiederum auf die diskontinuierliche Änderung der Fermi-Fläche beim Füllen eines Landau-Niveaus zurückzuführen: wie bereits mehrfach diskutiert sind die Elektronen an der Fermi-Fläche für die meisten Eigenschaften eines Materials verantwortlich, da die tiefer liegenden nicht auf äußere Störungen reagieren können. Wenn das System effektiv



quantisiert ist und die Landau-Niveaus vollständig gefüllt sind, so können kleine Stöße keine Elektronen streuen.

8.3. Ferromagnetismus

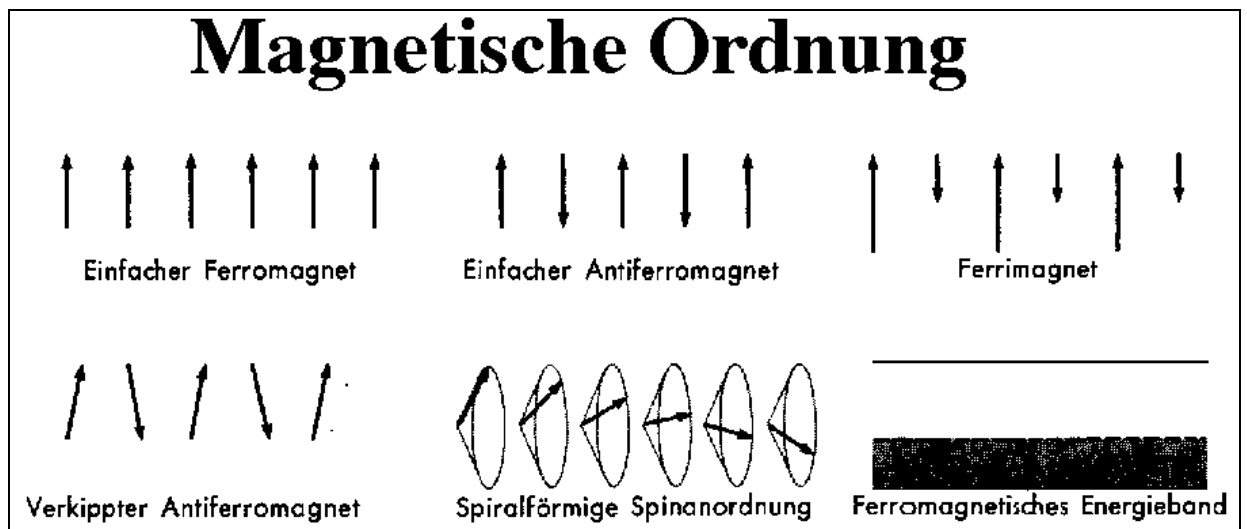


Ferromagnetische Materialien haben eine enorme technische Bedeutung, so z.B. in Elektromotoren, Generatoren, aber auch in der magnetischen Datenspeicherung.

8.3.1. Wechselwirkung

Im Falle des Diamagnetismus und des Paramagnetismus hatten wir eine lineare Beziehung zwischen äußerem Magnetfeld und der Magnetisierung der Probe angenommen. Ferromagnetische und verwandte Materialien hingegen besitzen auch in Abwesenheit eines äußeren Feldes eine nichtverschwindende Magnetisierung; würde man ein solches Material als Paramagnet beschreiben, so müsste man die Suszeptibilität als unendlich beschreiben.

$$\chi = M / H = M / 0 = \infty .$$



Ferromagnetismus bedeutet, dass die atomaren magnetischen Momente im Festkörper parallel ausgerichtet sind. Daneben gibt es andere Arten von spontaner Ordnung, z.B. der Antiferromagnetismus, bei dem die Momente entgegengesetzt ausgerichtet sind. In diesem Fall verschwindet die makroskopische Magnetisierung. Beim Ferrimagneten sind identische magnetische Momente parallel ausgerichtet, aber jeweils antiparallel zu einem anderen Typ magnetischer Momente. Die beiden Arten kompensieren sich nicht vollständig, so dass diese Art von Materialien ebenfalls eine endliche Magnetisierung ergibt.

Das Auftreten einer Spontanmagnetisierung kann man verstehen wenn man die Kopplung der Spins untereinander berücksichtigt. Auf eine vereinfachte Weise kann dies auch in einem klassischen Modell geschehen: Eine vorhandene Magnetisierung M erzeugt auf seine Nachbarn ein Magnetfeld

$$B_E = \lambda M ,$$

wobei B_E als Austauschmagnetfeld bezeichnet wird und λ eine Kopplungskonstante darstellt. Umgekehrt ist die Magnetisierung durch die paramagnetische Suszeptibilität χ_p und das lokale Magnetfeld $B_a + B_E$ gegeben

$$\mu_0 M = \chi_p (B_a + B_E) .$$

Setzen wir den Ausdruck für das Austauschfeld ein, so wird daraus

$$\mu_0 M = \chi_p B_a + \chi_p \lambda M \quad \text{oder} \quad M = B_a \chi_p / (\mu_0 - \chi_p \lambda) .$$

Mit der paramagnetischen Suszeptibilität $\chi_p = C/T$ wird daraus

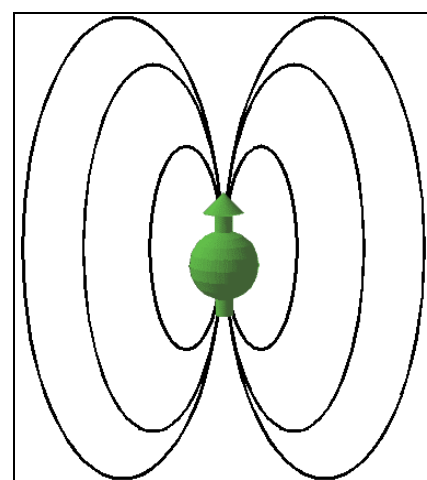
$$M = B_a C / (T \mu_0 - C \lambda) .$$

Dieser Ausdruck zeigt, dass die lineare Beziehung zwischen äußerem Magnetfeld und Magnetisierung nur für kleine Magnetisierungen gilt, d.h. solange $T \mu_0 \gg C \lambda$.

8.3.2. Phasenübergang

Die formale Suszeptibilität ist

$$\chi = \mu_0 M / B_a = \mu_0 C / (T \mu_0 - C \lambda) .$$



Sie hat demnach eine Singularität bei $T = T_C = C \lambda / \mu_0$. Diese Temperatur wird als Curie-Temperatur bezeichnet und markiert das spontane Auftreten einer Magnetisierung. Im Bereich oberhalb der Curie-Temperatur kann die Suszeptibilität geschrieben werden als

$$\chi = C / (T - T_C) .$$

Dies wird als Curie-Weiß Gesetz bezeichnet. Es gilt relativ gut für Temperaturen weit oberhalb der Curie-Temperatur. In der Nähe der Curie Temperatur erhält man mit genaueren Rechnungen

$$\chi \propto (T - T_C)^{-1.33} ,$$

d.h. der kritische Exponent sollte gleich 1.33 sein.

Experimentelle Daten sind in dieser Größenordnung.

Wir können den Ausdruck für die kritische Temperatur nach der Kopplungskonstante λ auflösen

$$\lambda = T_C \mu_0 / C = 3k_B T_C \mu_0 / (N g^2 (J(J+1)) \mu_B^2) .$$

Für Eisen ($T_C = 1000$ K, $g=2$, $J=1$) ergibt diese

Formel $\lambda \sim 5000$, was einem Austauschfeld von ca. 1000 T entspricht. Dies ist wesentlich mehr, als was die Dipolwechselwirkung ergeben würde. Diese Austauschwechselwirkung ist offenbar wesentlich stärker als eine direkte magnetische, die bei Eisen ca. 0.1 T entspricht.

	γ	T_c in K
Fe	1,33 ± 0,015	1043
Co	1,21 ± 0,04	1388
Ni	1,35 ± 0,02	627,2
Gd	1,3 ± 0,1	292,5
CrO₂	1,63 ± 0,02	386,5
CrBr₃	1,215 ± 0,02	32,56
EuS	-	16,50

8.3.3. Austauschwechselwirkung

Die Austauschwechselwirkung kann als eine Folge des Pauli-Prinzips betrachtet werden: Dieses verlangt, dass die Wellenfunktion zweier identischer Teilchen antisymmetrisch sein muss. Für zwei Elektronen mit parallelem Spin muss die Zweiteilchen-Wellenfunktion deshalb anti-symmetrisiert werden:

$$\Psi_2(r_1, r_2) = u(r_1) v(r_2) - u(r_2) v(r_1) ,$$

wobei u, v Eielektronenfunktionen darstellen und r_1, r_2 die Koordinaten der Elektronen. Für identische Positionen verschwindet offenbar die Wellenfunktion,

$$\Psi_2(r_1, r_1) = u(r_1) v(r_1) - u(r_1) v(r_1) = 0 ,$$

d.h. die Wahrscheinlichkeit, zwei Elektronen am gleichen Ort zu finden ist Null, was einer starken Abstoßung entspricht.

Diesen Effekt hatten wir bei der Diskussion der Gitterenergie bereits angetroffen und aus der Diskussion des Wasserstoffatoms, resp. Moleküls gesehen, dass er einer effektiven Kopplung von mehreren eV entspricht. Diese Energie ist aber nur dann vorhanden wenn die Spins der beiden Teilchen im gleichen Zustand sind. Die Wechselwirkung ist deshalb spinabhängig, so dass eine effektive Kopplung entsteht - die Austauschwechselwirkung.

Wenn wir anstelle der Curie-Näherung für hohe Temperaturen den vollständigen Ausdruck

$$M = N \mu [\exp(+\mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\mu}/k_B T) - \exp(-\mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\mu}/k_B T)] / [\exp(+\mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\mu}/k_B T) + \exp(-\mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\mu}/k_B T)] .$$

benutzen und berücksichtigen, dass ohne äußeres Magnetfeld $B = B_a + B_E = \lambda M$, erhalten wir einen Ausdruck für die spontane Magnetisierung als Funktion der Temperatur:

$$M = N \mu \tanh(\mu \lambda M / k_B T) .$$

Dieser Ausdruck kann nicht analytisch nach der Magnetisierung aufgelöst werden. Wir können jedoch einen Überblick über die selbstkonsistenten Lösungen erhalten wenn wir die folgenden reduzierten Variablen einführen:

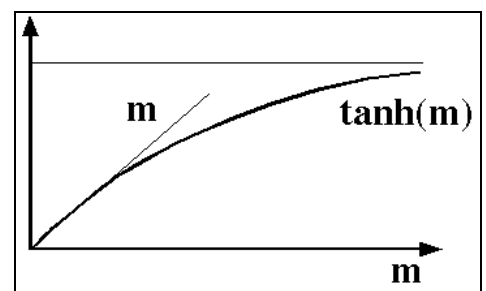
$$m = M / N \mu \quad \text{und} \quad t = k_B T / N \mu^2 \lambda .$$

Damit wird

$$m = \tanh(m/t) .$$

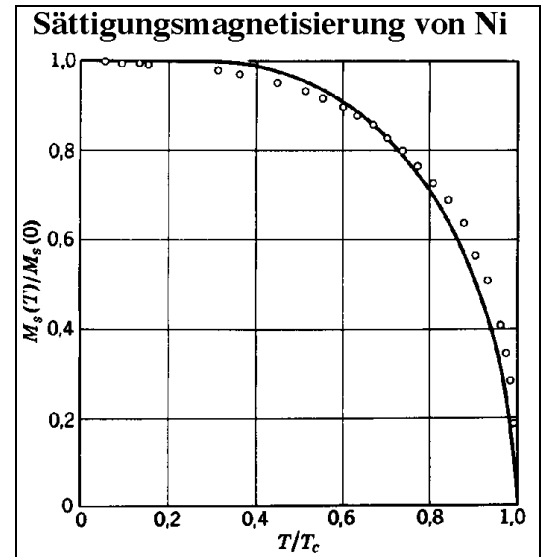
Offensichtlich ist $m = 0$ immer eine Lösung.

Für $t > 1$ ist dies die einzige Lösung. Für $t < 1$ hingegen erhält man zusätzliche Lösungen $0 < m < 1$, wobei m rasch gegen 1 ansteigt. Offenbar ist $t=1$ die kritische Temperatur, d.h. $T_c = N \mu^2 \lambda / k_B$. Die zweite, nichttriviale Lösung entspricht der Sättigungsmagnetisierung des Systems, also derjenigen Magnetisierung, die erreicht wird, wenn alle magnetischen Momente parallel ausgerichtet sind.



Die Sättigungsmagnetisierung ist beim absoluten Nullpunkt maximal und sinkt bis zum Phasenübergang kontinuierlich ab.

Sättigungsmagnetisierung in Gauß				
Stoff	Zimmertemperatur	0 K	n_B (0 K) pro Molekül	Curie-Temperatur in K
Fe	1707	1740	2,22	1043
Co	1400	1446	1,72	1388
Ni	485	510	0,606	627
Gd	—	2060	7,63	292
Dy	—	2920	10,2	88
MnAs	670	870	3,4	318
MnBi	620	680	3,52	630
MnSb	710	—	3,5	587
CrO ₂	515	—	2,03	386
MnOFe ₂ O ₃	410	—	5,0	573
FeOFe ₂ O ₃	480	—	4,1	858
NiOFe ₂ O ₃	270	—	2,4	858
CuOFe ₂ O ₃	135	—	1,3	728
MgOFe ₂ O ₃	110	—	1,1	713
EuO	—	1920	6,8	69
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	130	200	5,0	560



Typische Werte für die Sättigungsmagnetisierung liegen bei einigen 100 bis etwa 2000 G. Spezielle Legierungen, welche in der Tabelle nicht aufgeführt sind, erreichen noch etwas höhere Werte.

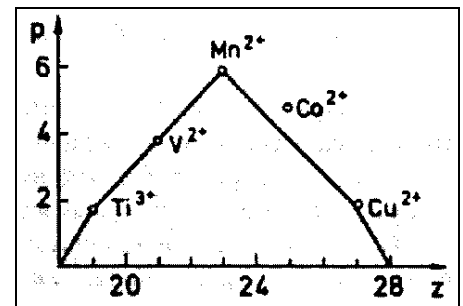
8.3.4. Magnetonenzahl

Die Größe der Sättigungsmagnetisierung kann über eine effektive Magnetonenzahl

$$n_B = M_s(T=0) / N\mu_B$$

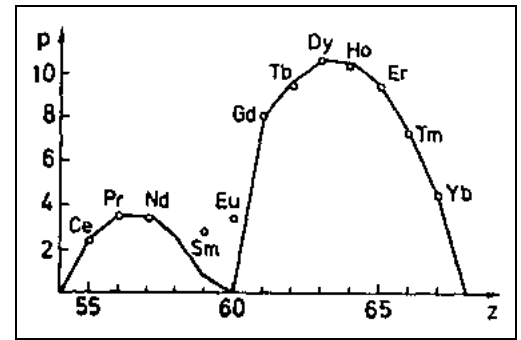
parametrisiert werden. $M_s(T=0)$ stellt hier die Sättigungsmagnetisierung am absoluten Nullpunkt dar, N die Teilchendichte und μ_B das Bohr'sche Magneton. Die experimentell gefundene Zahl ist meistens nicht eine ganze Zahl.

Ion	Konfiguration	Grundterm	p (berechnet) = $g[J(J+1)]^{1/2}$	p (berechnet) = $2[S(S+1)]^{1/2}$	p (exp) ^a
Ti ³⁺ , V ⁴⁺	3d ¹	² D _{3/2}	1,55	1,73	1,8
V ³⁺	3d ²	³ F ₂	1,83	2,83	2,8
Cr ³⁺ , V ²⁺	3d ³	⁴ F _{3/2}	0,77	3,87	3,8
Mn ³⁺ , Cr ²⁺	3d ⁴	⁵ D ₀	0	4,90	4,9
Fe ³⁺ , Mn ²⁺	3d ⁵	⁶ S _{5/2}	5,92	5,92	5,9
Fe ²⁺	3d ⁶	⁵ D ₄	6,70	4,90	5,4
Co ²⁺	3d ⁷	⁴ F _{9/2}	6,63	3,87	4,8
Ni ²⁺	3d ⁸	³ F ₄	5,59	2,83	3,2
Cu ²⁺	3d ⁹	² D _{5/2}	3,55	1,73	1,9



Bei den Elementen der Eisen-Gruppe nimmt die effektive Magnetonenzahl in der ersten Hälfte der Periode zu, in der zweiten ab. Die gemessene Zahl ist in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert wenn man den Bahndrehimpuls nicht berücksichtigt.

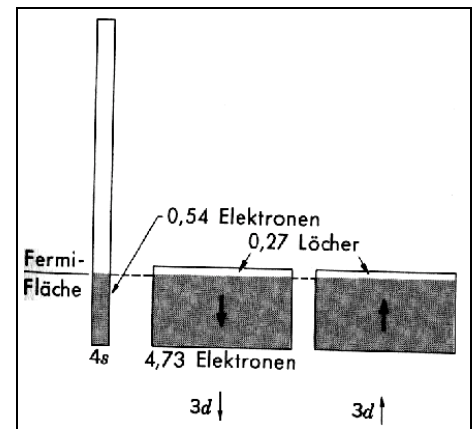
Ion	Konfiguration	Grundterm	p (berechnet) = $g[J(J + 1)]^{1/2}$	p (exp) (Näherung)
Ce ³⁺	4f ¹ 5s ² 6p ⁶	² F _{5/2}	2,54	2,4
Pr ³⁺	4f ² 5s ² 6p ⁶	³ H ₄	3,58	3,5
Nd ³⁺	4f ³ 5s ² 6p ⁶	⁴ I _{9/2}	3,62	3,5
Pm ³⁺	4f ⁴ 5s ² 6p ⁶	⁵ I ₄	2,68	-
Sm ³⁺	4f ⁵ 5s ² 6p ⁶	⁶ H _{5/2}	0,84	1,5
Eu ³⁺	4f ⁶ 5s ² 6p ⁶	⁷ F ₀	0	3,4
Gd ³⁺	4f ⁷ 5s ² 6p ⁶	⁸ S _{7/2}	7,94	8,0
Tb ³⁺	4f ⁸ 5s ² 6p ⁶	⁷ F ₆	9,72	9,5
Dy ³⁺	4f ⁹ 5s ² 6p ⁶	⁶ H _{15/2}	10,63	10,6
Ho ³⁺	4f ¹⁰ 5s ² 6p ⁶	⁵ I ₈	10,60	10,4
Er ³⁺	4f ¹¹ 5s ² 6p ⁶	⁴ I _{15/2}	9,59	9,5
Tm ³⁺	4f ¹² 5s ² 6p ⁶	³ H ₆	7,57	7,3
Yb ³⁺	4f ¹³ 5s ² 6p ⁶	² F _{7/2}	4,54	4,5



Bei den Lanthaniden wird der Maximalwert bei Dy³⁺ erreicht. Hier stimmen die experimentellen Werte besser mit einer Berechnung auf der Basis der Gesamtdrehimpulse überein.

Dass diese Zahlen gebrochen sind ist z.T. darauf zurückzuführen, dass es sich nicht um reine Ferromagneten handelt, sondern um Ferrimagneten oder andere Kopplungsmechanismen. Auch bei rein ferromagnetischer Kopplung können aber gebrochene Magnetonzahlen auftreten.

Dies kann u.a. eine Folge der Bandstruktur sein, wenn die Fermikante mehrere Bänder schneidet. Im Fall von Nickel ist das 3d Band zu rund 95% gefüllt. Am absoluten Nullpunkt hebt die Austauschwechselwirkung die Entartung der Spinzustände auf, so dass das eine Subband vollständig gefüllt ist. Der Magnetismus kommt durch die Besetzungszahldifferenz zustande, also z.B. durch die 0.54 Löcher pro Atom im 3d↓ Subband.



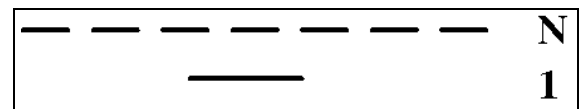
8.3.5. Magnonen

Im Grundzustand eines unendlichen ferromagnetischen Kristalls sind somit sämtliche Spins parallel angeordnet.

Angeregte Zustände entsprechen Beimischungen von Spins mit entgegengesetzter Orientierung.



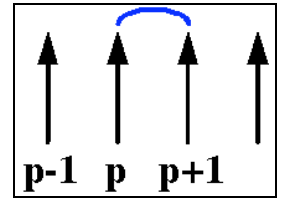
Während der Grundzustand (alle Spins parallel) nicht entartet ist erhält man für N Spins N Zustände, die um eine doppelte Wechselwirkung darüber liegen.



Allerdings sind dies nicht die energetisch günstigsten Zustände; es ist günstiger, die Spin-Anregung über mehrere Spins zu verteilen, d.h. eine Linearkombination dieser Zustände zu bilden. Ausgangspunkt für die Beschreibung dieser Anregungen ist die quantenmechanische Form der Austausch-Wechselwirkung

$$U_{ij} = -J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j ,$$

wobei J die Kopplungskonstante bezeichnet und S_i, S_j die Drehimpulsoperatoren der gekoppelten Spins. Offenbar ist die Energie eines Spins abhängig von seiner Orientierung gegenüber dem benachbarten Spin - völlig analog zur Orientierung in einem externen Magnetfeld.

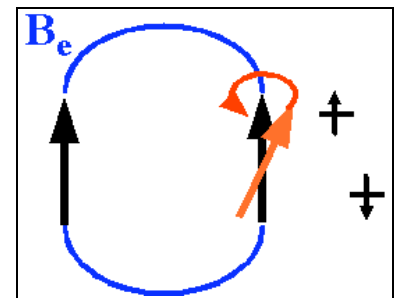


Um den zugehörigen Zustand zu finden betrachten wir eine lineare Kette von Spins, die nur durch Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn gekoppelt sind. Für den Spin p erhält man damit die Bewegungsgleichung

$$d \vec{S}_p / dt = 2 J / \hbar (\vec{S}_p \times \vec{S}_{p+1} + \vec{S}_p \times \vec{S}_{p-1}) ,$$

d.h. der Spin führt eine Art Larmorpräzession im Feld seiner Nachbarn durch.

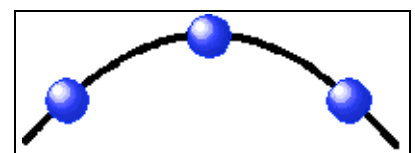
Diese Bewegungsgleichung ist nichtlinear und hat deshalb keine geschlossene Lösung. Man erhält aber Näherungslösungen wenn man postuliert, dass die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage (d.h. von der z -Achse) klein sei. Die z -Komponente ist demnach für alle Spins konstant, $S_\alpha^z = S$. In diesem Grenzfall erhält man eine vereinfachte Bewegungsgleichung



$$d S_p^x / dt = 2 J S / \hbar (2 S_p^y - S_{p-1}^y - S_{p+1}^y)$$

$$d S_p^y / dt = - 2 J S / \hbar (2 S_p^x - S_{p-1}^x - S_{p+1}^x)$$

$$d S_p^z / dt = 0$$



Offenbar ist also die zeitliche Ableitung der x -Komponente proportional zur zweiten Ableitung der y -Komponente und umgekehrt. Wir erhalten also eine Wellengleichung; allerdings ist hier die zweite räumliche Ableitung proportional zur ersten zeitlichen Ableitung, im Gegensatz zur üblichen Wellengleichung, wo auf der linken Seite die zweite zeitliche Ableitung steht.

8.3.6. Spinwellen

Wir setzen deshalb die Lösung als eine ebene Welle an

$$S_p^x = u \exp[i(pka - \omega t)]$$

$$S_p^y = -i S_p^x,$$

wobei p den Index des Spins darstellt, a die Gitterkonstante und k, resp. ω den Wellenvektor und die Frequenz. Einsetzen in die Bewegungsgleichung ergibt

$$d S_p^x / dt = S_p^x (-i\omega) = S_p^x 2 J S / \hbar (-i) [2 - (e^{ika} + e^{-ika})].$$

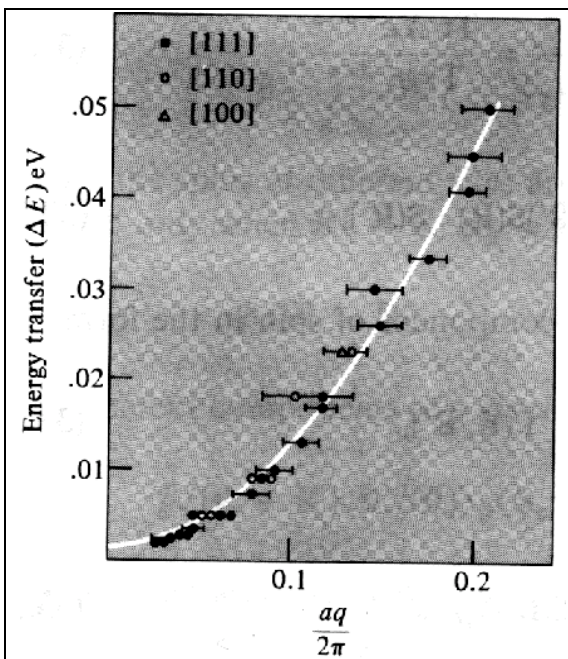
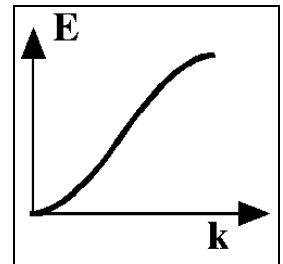
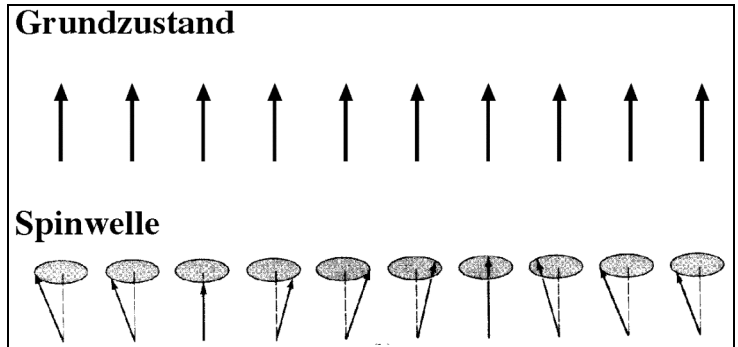
Daraus erhalten wir die Dispersionsrelation

$$\hbar \omega = 4JS (1 - \cos ka).$$

Für große Wellenlängen, d.h. $ka \ll 1$ kann $\cos ka$ angenähert werden durch $1 - k^2 a^2 / 2$, so dass die Dispersionsrelation sich vereinfacht zu

$$\hbar \omega = 2 J S k^2 a^2.$$

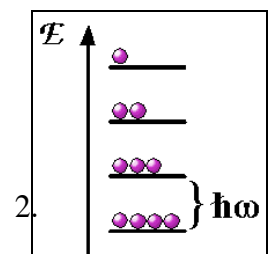
Die Frequenz ist somit proportional zum Quadrat des Wellenvektors, im Gegensatz zur Situation der Phononen, wo die Frequenz linear mit dem Wellenvektor wächst.



Dieses Verhalten kann man mit magnetischer Neutronenstreuung messen: Die Neutronen können durch die Spin-Spin Wechselwirkung Magnonen anregen. Die Proportionalitätskonstante $2 J S a^2$ beträgt für Fe, Co, Ni 0.28, 0.5, und 0.36 eV Å². Die Energie von Magnonen mit kurzen Wellenlängen kann also recht erheblich sein, was eine direkte Folge der enormen Austauschenergie ist.

Wie bei den Phononen sind diese Anregungen im Fall der Spinwellen quantisiert, wobei die Energie der Zustände

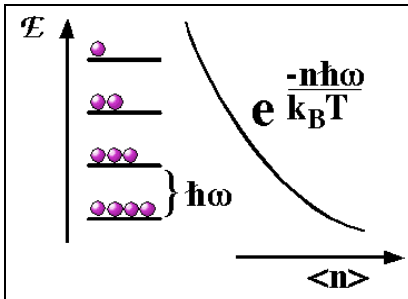
$$E_n = (n + 1/2) \hbar \omega_k$$



ist.

8.3.7. Thermische Anregung von Magnonen

Wie bei den Phononen ist die mittlere thermische Anregung gegeben durch



$$\langle n_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} .$$

Da pro Wellenvektor nur ein Polarisationszustand existiert ist die Anzahl Zustände in einer Kugel mit Radius k

$$N(k) = (1/2\pi)^3 4\pi/3 k^3 .$$

Wir lösen die Dispersionsrelation für große Wellenlängen auf nach dem Wellenvektor

$$k^2 = \frac{\hbar\omega}{2JSa^2}$$

und schreiben damit die Anzahl Zustände im Frequenzraum

$$N(\omega) = (1/2\pi)^2 2/3 \left(\frac{\hbar\omega}{2JSa^2} \right)^{3/2} .$$

Die Zustandsdichte $D(\omega)$ der Magnonen wird damit

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

Die Zahl der bei einer bestimmten Temperatur angeregten Magnonen erhält man aus

$$\sum_k n_k = \int_0^\infty \langle n_{\mathbf{k}} \rangle D(\omega) d\omega = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{\hbar}{2JSa^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\omega}}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega .$$

Das definitive Integral erhält man aus einer Tabelle und wir finden

$$\sum_k n_k = 0.0587 \left(\frac{k_B T}{2JSa^2} \right)^{3/2} .$$

Jedes angeregte Magneton reduziert die Sättigungsmagnetisierung.

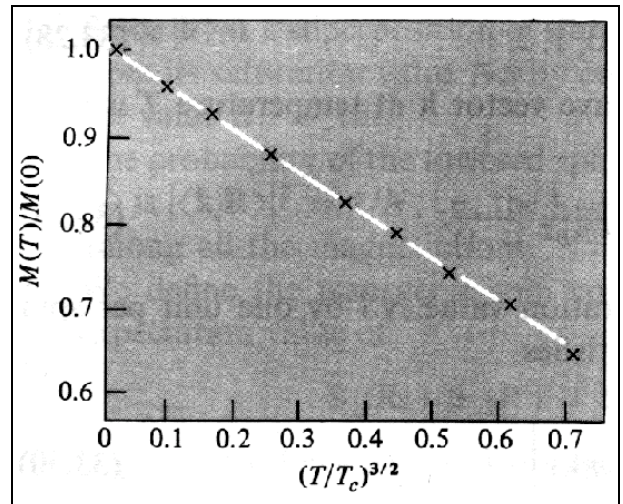
Diese Reduktion vergleichen wir mit der Magnetisierung $M_0 = NS$ bei 0K, wobei wir schreiben $N = Q a^3$, mit Q der Anzahl äquivalenter Atome pro Einheitszelle. Dann wird die relative Reduktion

$$\Delta M/M_0 = \frac{0.0587}{QS} \left(\frac{k_B T}{2JS} \right)^{3/2}.$$

Qie beträgt $Q = 1, 2, 4$ für ein sc, bcc, fcc Gitter.

Dieses Resultat ist als Bloch'sches $T^{3/2}$ Gesetz bekannt.

Die Beschreibung der Spinwellen als Magnonen kann am direktesten über magnetische Neutronenbeugung überprüft werden. Neutronen haben vergleichbar starke Wechselwirkungen mit Elektronen wie mit Kernen. Die Wechselwirkung ist spinabhängig und kann deshalb, bei inelastischer Streuung Magnonen erzeugen oder vernichten. Durch gleichzeitige Messung der Energie- und Impulsänderung der gestreuten Neutronen findet man die Dispersionsrelation.



8.4. Antiferromagnetismus und Ferrimagnetismus

8.4.1. Antiferromagnetische Kopplung

Das Austauschintegral J , welches die Kopplung zwischen den Spins bestimmt, kann positives oder negatives Vorzeichen haben. Bei negativem Vorzeichen ist eine antiparallele Orientierung der Spins energetisch bevorzugt.

Wir betrachten eine lineare Spinkette ... ABABA ..., welche aus zwei unterschiedlichen Spins A und B besteht. Wir berücksichtigen nur Kopplungen zwischen nächsten Nachbarn und beschreiben sie über ein Austauschfeld: die B-Spins erzeugen ein Austauschfeld B_A am Ort der A-Spins und umgekehrt:

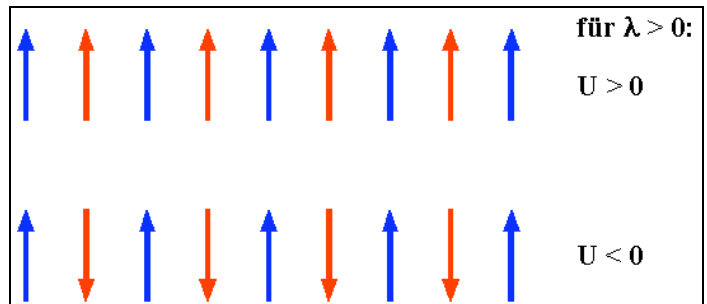
$$B_A = -\lambda M_B \quad B_B = -\lambda M_A .$$

Eine antiferromagnetische Wechselwirkung entspricht $\lambda > 0$:

Die Energie des Systems ist dann

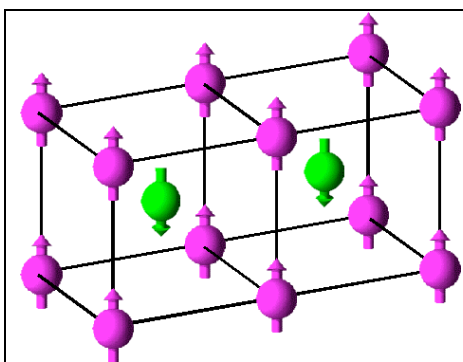
$$U = -1/2 (B_A M_A + B_B M_B) = \lambda M_B M_A .$$

Sie wird minimal wenn die beiden Spins entgegengesetzt polarisiert sind, $M_B = -M_A$.



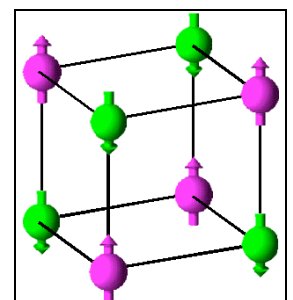
8.4.2. Antiferromagnetische Ordnung

Während ferromagnetische Kopplungen auch in dreidimensionalen Gittern immer eine eindeutige Ordnung ergeben (d.h. parallele Orientierung der Spins) ist dies bei antiferromagnetischer Kopplung nicht der Fall.



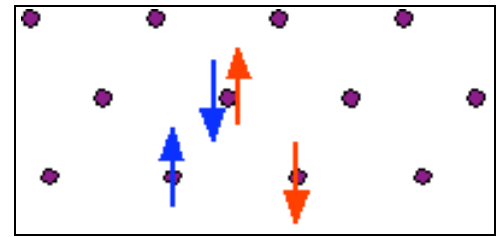
In diesem Beispiel bilden die Spins ein bcc Gitter. Alle Spins auf den $(0, 0, 0)$ Gitterplätzen sind parallel geordnet. Ihre nächsten Nachbarn, welche ein identisches Gitter bilden, aber um $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ verschoben sind, sind unter sich ebenfalls parallel geordnet, aber dem ersten Untergitter entgegengesetzt ausgerichtet. Auf diese Weise sind alle Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn antiferromagnetisch.

In diesem Beispiel bilden die Spins ein einfach kubisches Gitter. Hier sind wiederum Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn antiferromagnetisch.

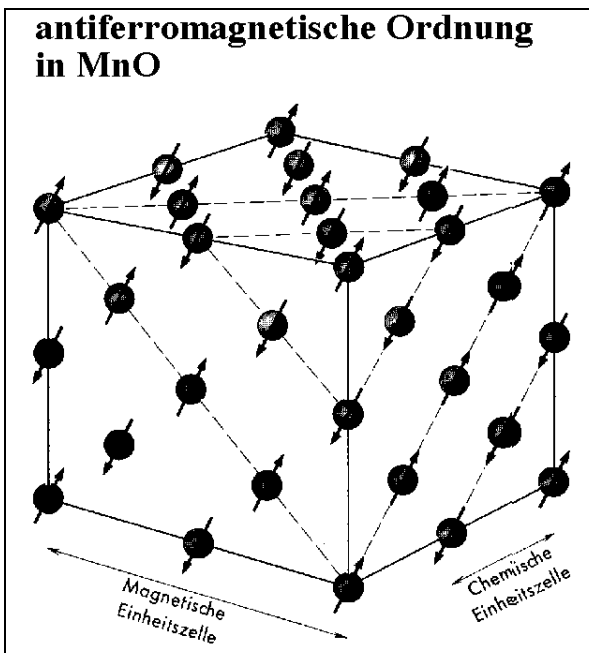


Anders sieht es aus in einem hexagonalen Gitter. Wir betrachten hier eine zweidimensionale Anordnung und nehmen an, dass nächste Nachbarn antiferromagnetisch gekoppelt sind, während alle übrigen Wechselwirkungen verschwinden.

In diesem Fall ist es nicht möglich, sämtliche Spins paarweise antiparallel anzuordnen. Diese Situation wird als Frustration bezeichnet. Die resultierende Magnetisierung hängt deshalb von sämtlichen auftretenden Wechselwirkungen ab.



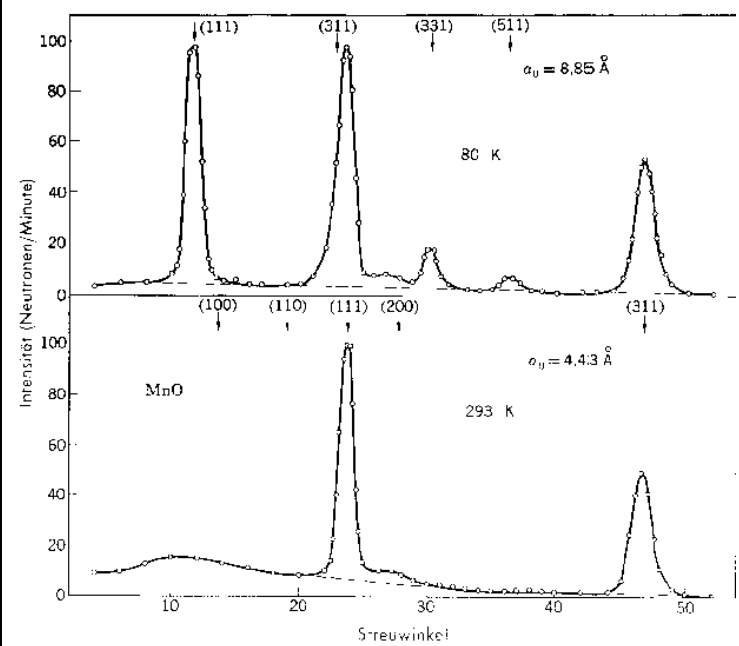
8.4.3. Magnetische Strukturen



In MnO sind alle Spins in einer Netzebene parallel orientiert, während aufeinander folgende Netzebenen antiparallel orientiert sind. Die Netzebenen sind die 111-Ebenen und die Richtung senkrecht dazu ist die antiferromagnetische Achse. Der Wechsel der Spins zwischen Netzebenen führt zu einer Verdoppelung der Größe der Einheitszelle: Da Spins an aufeinanderfolgenden Ecken der Einheitszelle entgegengesetzt orientiert sind wiederholt sich das Gitter inkl. Spin erst nach der doppelten Distanz. Neutronenbeugung, die auf den Spin empfindlich ist, findet deshalb in diesem Material eine doppelt so große Einheitszelle wie die Röntgenbeugung, welche die 'chemische' Einheitszelle sieht.

Da antiferromagnetische Ordnung ähnlich wie ferromagnetische Ordnung erst unterhalb einer bestimmten Temperatur auftritt, kann man diesen Unterschied auch mit Neutronenbeugung allein, bei unterschiedlichen Temperaturen beobachten. In der Figur ist als Beispiel das Neutronen-Beugungsmuster von MnO_2 dargestellt, welche in der NaCl Struktur kristallisiert. Bei 80 K ist das Material antiferromagnetisch geordnet. Dadurch treten zusätzliche Beugungsmaxima auf gegenüber der ungeordneten Hochtemperaturstruktur. Die Gitterkonstante beträgt in

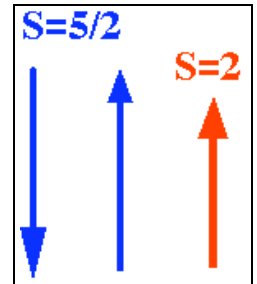
magnetische Neutronenbeugung



diesem Fall 8.85 \AA , also rund das Doppelte des Hochtemperaturwertes.

Antiferromagnetische Wechselwirkungen müssen aber nicht immer zu einem Verschwinden der Magnetisierung führen. Das wichtigste Beispiel ist Magnetit, mit der Formel $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$: Die beiden dreiwertigen Eisenionen (Ferriionen) haben Spin $5/2$ und sollten damit zusammen $2 \times 5 = 10$ Bohr'sche Magnetonen zur gesamten Magnetisierung beitragen; das Ferroion (Fe^{2+}) mit Spin 2 sollte 4 Magnetonen beitragen.

Der Spin der dreiwertigen Eisenatome ist aber antiparallel orientiert, so dass effektiv nur das zweiwertige Eisen zur Magnetisierung beiträgt; der experimentelle Wert für die Magnetisierung entspricht 4.1 Bohr'schen Magnetonen. In diesem Material existieren also sowohl ferromagnetische wie antiferromagnetische Kopplungen, was insgesamt zu einem ferromagnetischen Verhalten führt. Genauer: Eines der beiden Fe^{3+} ist mit dem Fe^{2+} ferromagnetisch gekoppelt und tauscht mit diesem ein Elektron aus. Somit bilden sie 2 parallele Spins von $\text{Fe}^{2.5+}$. Der Spin des zweiten Fe^{3+} ist entgegengesetzt orientiert. Man bezeichnet dieses Verhalten als Ferrimagnetismus.



8.4.4. Suszeptibilität

Wir berechnen nun die Suszeptibilität für ein System mit 2 unterschiedlichen Spins, welche sich in einem äußeren Feld B_a befinden und durch eine Kopplungskonstante λ aneinander gekoppelt sind. In Analogie zum ferromagnetischen Fall nehmen wir an, dass die Magnetisierung der Komponente A proportional ist zur paramagnetischen Suszeptibilität χ_p und zum gesamten Feld $B_a - \lambda M_B$, welches wir als Summe von äußerem Feld B_a und Austauschfeld $-\lambda M_B$ schreiben. Hierbei wird angenommen, dass die Austauschwechselwirkung zwischen gleichen Spins (A-A, B-B) vernachlässigt werden kann und das Vorzeichen ist so gewählt, dass für antiferromagnetische Wechselwirkung $\lambda > 0$. Damit wird

$$\mu_0 M_A = \chi_p (B_a - \lambda M_B) .$$

$$\mu_0 M_B = \chi_p (B_a - \lambda M_A) .$$

Wir eliminieren M_B und erhalten

$$\mu_0 M_A = \chi_p B_a - \lambda \chi_p^2 / \mu_0 B_a + \lambda^2 \chi_p^2 / \mu_0 M_A .$$

Auflösen nach M_A ergibt

$$M_A = B_a \frac{\chi_p}{\mu_0} \frac{1 - \frac{\lambda \chi_p}{\mu_0}}{1 - \left(\frac{\lambda \chi_p}{\mu_0}\right)^2} = B_a \frac{\chi_p}{\mu_0} \frac{1}{1 + \frac{\lambda \chi_p}{\mu_0}} = B_a \frac{\chi_p}{\mu_0 + \lambda \chi_p},$$

d.h. eine effektive Suszeptibilität, welche von der paramagnetische Suszeptibilität χ_p und der Kopplungskonstanten λ abhängt.

8.4.5. Temperaturabhängigkeit

Mit dem Ausdruck $\chi_p = C/T$ für die paramagnetische Suszeptibilität erhalten wir

$$M_A = B_a \frac{C/T}{\mu_0 + \lambda C/T} = B_a \frac{C}{\mu_0 \left(T + \frac{\lambda C}{\mu_0}\right)}.$$

Um diesen Ausdruck zu vereinfachen definieren wir die Néel Temperatur

$$T_N = \frac{\lambda C}{\mu_0}.$$

Den Ausdruck für die Magnetisierung kann man damit auch schreiben als

$$M_A = B_a \frac{C}{\mu_0} \frac{1}{T + T_N} = \frac{B_a}{\lambda} \frac{T_N}{T + T_N}.$$

Mit

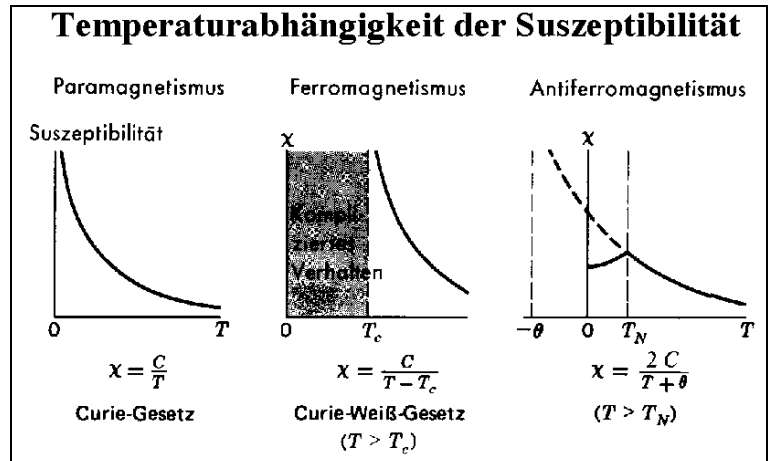
$$M_B = \chi_p/\mu_0 (B_a - \lambda M_A) = \chi_p/\mu_0 B_a \left(1 - \frac{T_N}{T + T_N}\right) = \frac{C}{T\mu_0} B_a \frac{T}{T + T_N} = M_A$$

wird die Suszeptibilität

$$\chi = (M_A + M_B)/B_a = 2 \frac{C}{\mu_0} \frac{1}{T + T_N}.$$

Dieser Ausdruck gilt oberhalb der Néel Temperatur. Offenbar tritt hier keine eigentliche Singularität auf, die Suszeptibilität bleibt endlich.

Wir können die paramagnetische Suszeptibilität für reine Paramagneten, Ferromagneten oberhalb der Curie-Temperatur, sowie Antiferromagneten oberhalb der Néel Temperatur vergleichen. Das Verhalten ist offenbar immer das gleiche, doch ist der Ursprung der Temperaturskala verschoben: im Falle des reinen Paramagneten, d.h. beim Curie Gesetz, ist die Referenztemperatur der absolute Nullpunkt; beim Ferromagneten ist die Referenztemperatur die Curie-Temperatur. Beim Antiferromagneten ist die Referenz die Néel Temperatur.



Beim Antiferromagneten ist die Referenz die Néel Temperatur.

antiferromagnetische Kristalle						
Material	Paramagnetisches Ionengitter	Übergangstemperatur T_N in K	Curie-Weiß θ in K	$\frac{\theta}{T_N}$	$\frac{\chi(0)}{\chi(T_N)}$	
MnO	fcc	116	610	5,3	2/3	
MnS	fcc	160	528	3,3	0,82	
MnTe	hex. Schicht	307	690	2,25		
MnF ₂	bc tetr	67	82	1,24	0,76	
FeF ₂	bc tetr	79	117	1,48	0,72	
FeCl ₂	hex. Schicht	24	48	2,0	<0,2	
FeO	fcc	198	570	2,9	0,8	
CoCl ₂	hex. Schicht	25	38,1	1,53		
CoO	fcc	291	330	1,14		
NiCl ₂	hex. Schicht	50	68,2	1,37		
NiO	fcc	525	~2000	~4		
Cr	bcc	308				

Experimentell findet man eine etwas andere Temperatur, welche mit θ bezeichnet wird. Sie weicht bis zu einem Faktor 5 von der Néel-Temperatur ab.

Bei der Néel-Temperatur erreicht die Suszeptibilität ihren Maximalwert. Dieser Punkt zeigt auch bei der spezifischen Wärme und dem Wärmeausdehnungskoeffizienten scharfe Maxima. Unterhalb dieser Temperatur sind die Spins bevorzugt antiparallel geordnet. In diesem Bereich hängt die Suszeptibilität von der Richtung des Feldes bezüglich der Achse der antiferromagnetischen Kopplung ab.

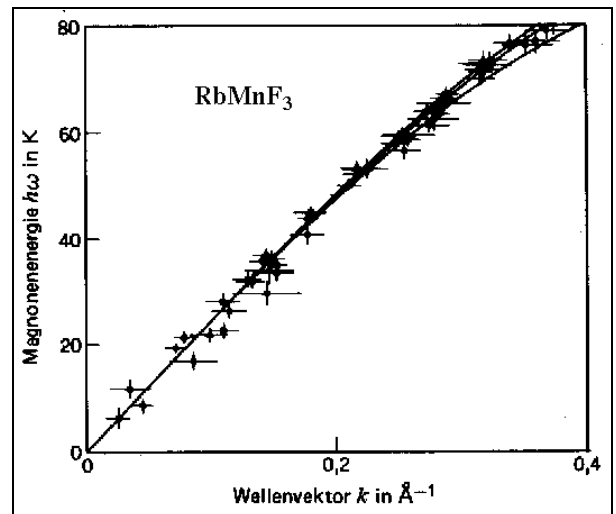
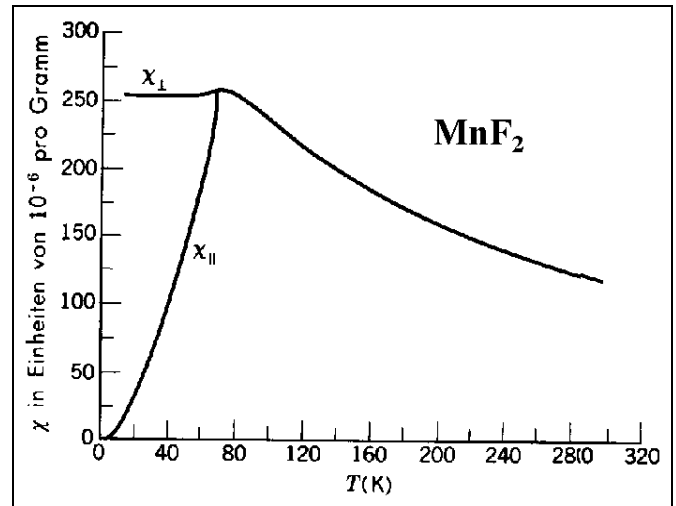
Ist das Feld parallel zur Achse, so verschwindet die Suszeptibilität am absoluten Nullpunkt: hier ist die antiferromagnetische Ordnung perfekt. Mit zunehmender Temperatur wächst die Suszeptibilität bis zur Néel Temperatur monoton. Liegt das Feld senkrecht zur Achse, so wird die Suszeptibilität temperaturunabhängig

$$\chi_{\perp} = 1 / \lambda .$$

Antiferromagnetische Verbindungen, wie z.B. MnF_2 , zeigen deshalb unterhalb der Néel Temperatur, also in einem antiferromagnetisch geordneten Zustand, anisotropen Paramagnetismus.

Natürlich existieren auch in diesem geordneten Zustand thermisch aktivierte Anregungen, d.h. Magnonen. Aufgrund des unterschiedlichen Vorzeichens der Kopplungskonstanten erhält man in diesem Fall eine andere Dispersionsrelation: Für große Wellenlängen ist die Energie proportional zum Wellenvektor.

Hier ist die mit magnetischer Neutronenbeugung bestimmte Dispersionsrelation der Magnonen im kubischen Antiferromagneten RbMnF_3 dargestellt.

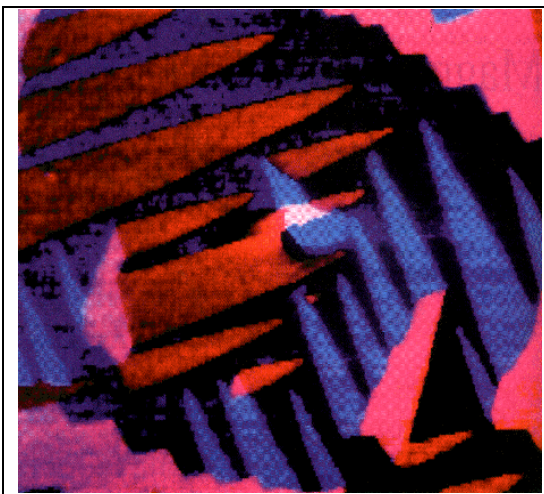
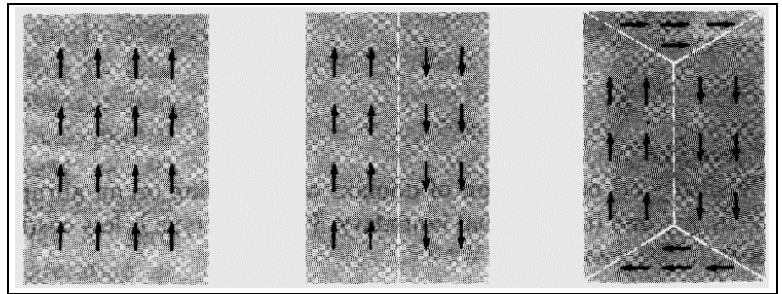


8.5. Magnetische Domänen

8.5.1. Phänomenologie

Obwohl die ferromagnetische Kopplung eine parallele Orientierung der magnetischen Momente bevorzugt sind in einem Ferromagneten nicht alle Momente parallel orientiert. Die spontane Polarisierung des ferromagnetischen Materials entsteht zunächst nur lokal, d.h. die Momente orientieren sich auf einer Skala von μm parallel zueinander.

Es entstehen Bereiche, in denen die Momente alle in die gleiche Richtung orientiert sind. Diese kleinen magnetischen Domänen werden als Weiß'sche Bezirke (Pierre Weiß 1865-1940) bezeichnet und sind die größten magnetisch homogenen Bereiche. Auf einer größeren Skala treten alle Orientierungen gleichwertig auf.



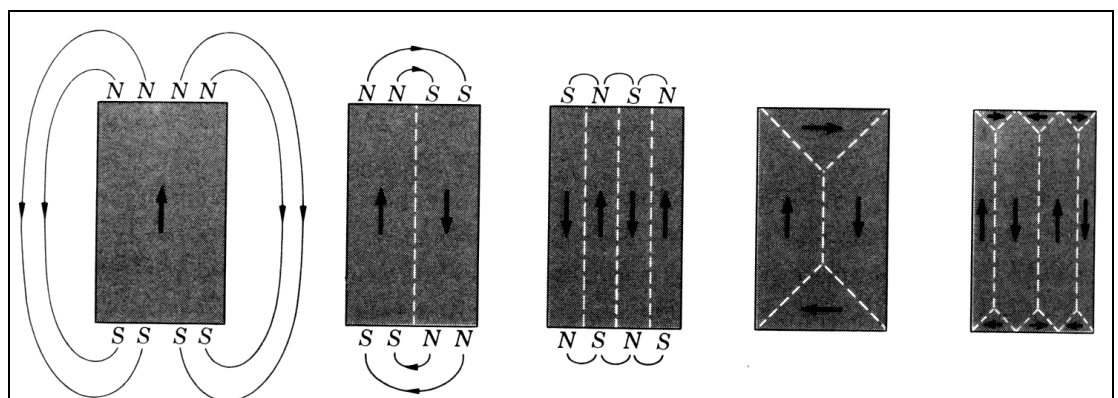
Weiß'sche Bezirke kann man u.a. im Polarisationsmikroskop beobachten. Je nach Art des Kristallgitters gibt es verschiedene mögliche Vorzugsorientierungen für die Domänen. In einem kubischen Material z.B. gibt es vier äquivalente Orientierungen, in einem hexagonalen sechs.

8.5.2. Magnetische Feldenergie

Die Existenz von magnetischen Domänen ist ein Resultat der endlichen Größe des Kristalls und der Maxwell Gleichungen, welche verlangen, dass magnetische Feldlinien geschlossen sind: Besteht ein Kristall endlicher Größe aus nur einer Domäne, so muss außerhalb des Kristalls ein Magnetfeld vorhanden sein. Mit diesem Feld ist eine magnetische Energie verbunden,

$$U = \int dV \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}$$

welche bei der Energiebilanz des Gesamtsystems berücksichtigt werden muss. Die Energie wächst somit



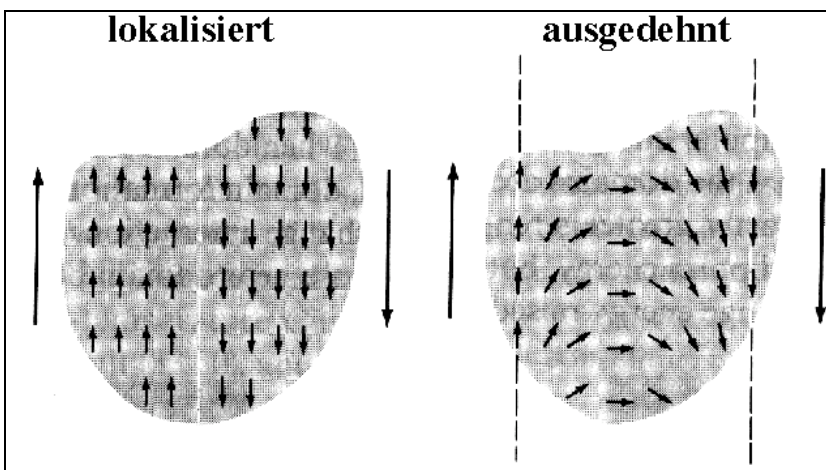
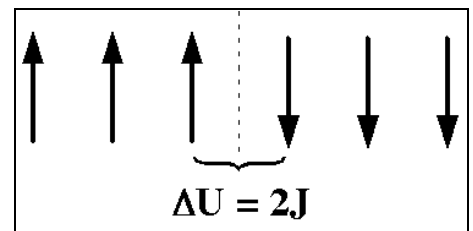
quadratisch mit der Stärke des Feldes und linear mit dem Volumen. Die Energie des Systems kann deshalb verringert werden, wenn das äußere Feld verkleinert wird. Dies kann durch Domänenbildung geschehen.

Mehrere Domänen mit entgegengesetzter Ausrichtung der magnetischen Momente verringern die Energie des äußeren Feldes um die Anzahl der Domänen. Eine noch größere Verringerung ist möglich wenn an allen Oberflächen Domänen gebildet werden, die parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind. Dies ist auch im obigen Bild erkennbar, wo sich an der Oberfläche eine komplexere Domänenstruktur abzeichnet.

Während die Domänen die Energie des externen Feldes verringern, vergrößern sie die Energie der Austauschwechselwirkung. Die resultierende Domänengröße ist deshalb ein Gleichgewicht zwischen diesen Effekten. Da die magnetische Energie nicht im Kristall sondern im Volumen außerhalb des Materials lokalisiert ist, ist Domänenbildung primär an der Oberfläche günstig. Hier sind deshalb die Domänen kleiner als im Volumen des Materials.

8.5.3. Domänenwände

Die Austauschenergie ist offenbar in den Bereichen zwischen den Domänen lokalisiert, wo die Spins nicht parallel orientiert sind. Sie kann deshalb verringert werden, wenn diese Übergangsbereiche möglichst groß werden, so dass die Momente lokal fast parallel sind.



Die Paar-Wechselwirkungsenergie nimmt quadratisch mit dem Winkel ϕ zwischen den Spins zu

$$U_{ij} \sim -\cos \phi \approx 1 - \phi^2/2 .$$

Wir schreiben deshalb die Paar-Wechselwirkung als

$$U_{ij} = J S^2 \phi^2 .$$

Hier stellt J das Austauschintegral und S die Spin-Quantenzahl dar. Für kleine Winkel ϕ hängt die Wechselwirkungsenergie pro Spin-Paar quadratisch ab vom Winkel $\phi_{ij} \sim \pi/N$ zwischen benachbarten Spins und nimmt damit quadratisch ab mit der Anzahl N der Elementarzellen, über die die Domänenwand delokalisiert ist

$$U_{ij} = \frac{JS^2\pi^2}{N^2} .$$

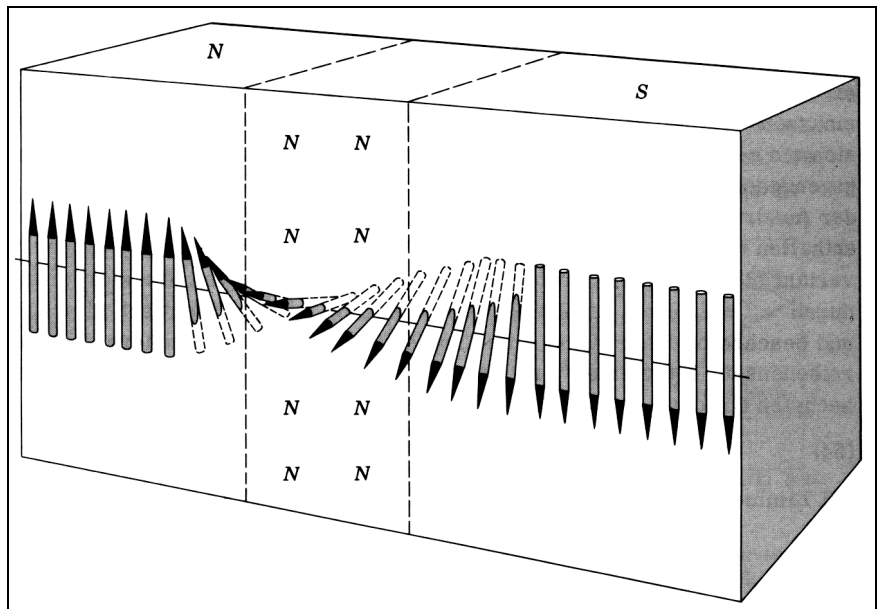
Die gesamte Austauschenergie eines solchen Übergangsbereichs erhält man durch Multiplikation mit der Anzahl N der Elementarzellen :

$$U_{\text{ex}} = N \frac{JS^2\pi^2}{N^2} = \frac{JS^2\pi^2}{N} .$$

Sie nimmt also mit der Anzahl der beteiligten Zellen ab.

Man findet deshalb zwischen den Domänen Übergangsbereiche, in denen sich die Momente kontinuierlich drehen. Diese Bereiche werden als Blochwände bezeichnet. Je breiter sie sind, desto niedriger ist die Austauschenergie des Systems.

Während die ferromagnetische Kopplung einen möglichst langsamen Übergang zwischen den Domänen bevorzugt, gibt es auch einen Effekt, der dagegen wirkt. Es handelt sich um die Anisotropieenergie. Im Gegensatz zu freien Atomen, wo die Austauschwechselwirkung als skalare Kopplung beschrieben werden kann, ist sie im Festkörper richtungsabhängig:



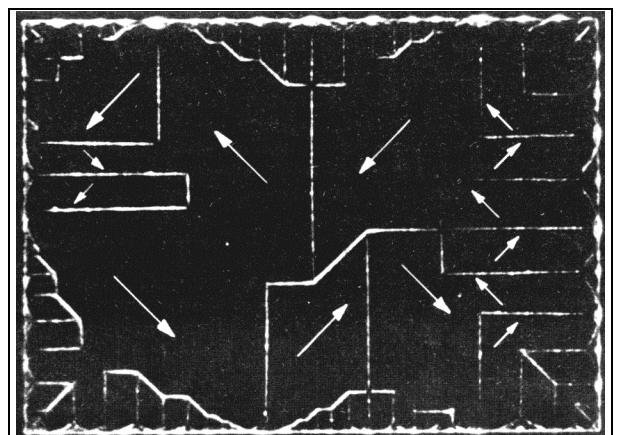
$$U_{ij} = - \mathbf{S}_i \cdot \vec{J} \cdot \mathbf{S}_j ,$$

wobei \vec{J} ein Tensor ist. Diese Richtungsabhängigkeit liegt u.a. an der Spin-Bahn Wechselwirkung. Sie führt dazu, dass die Domänen sich bevorzugt in bestimmte Richtungen orientieren.

Dies sieht man z.B. an diesem Nickelplättchen, wo alle Domänen parallel zu den Diagonalen orientiert sind. Dadurch ist die Energie der Blochwände auch ohne Betrachtung der Rotation höher als die der Domänen selbst. Die Anisotropieenergie ist deshalb proportional zur Dicke der Blochwände,

$$U_{\text{aniso}} = K N a^3 ,$$

wobei K die Anisotropiekonstante ist. Die Austauschenergie ist indirekt proportional zur Dicke.



Die gesamte Energie beträgt somit

$$U = U_{\text{aniso}} + U_{\text{ex}} = N K a^3 + \frac{JS^2\pi^2}{N} .$$

Sie wird minimal wenn

$$dU/dN = K a^3 - \frac{JS^2\pi^2}{N^2} = 0 ,$$

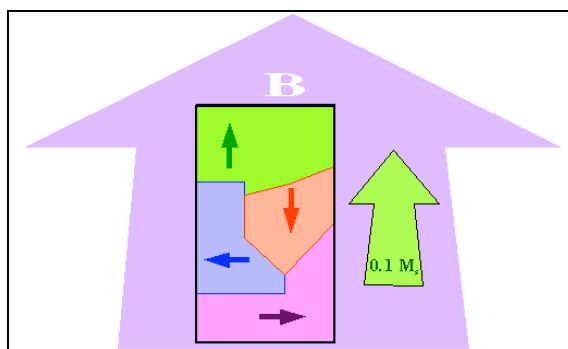
d.h. für

$$N = \sqrt{\frac{JS^2\pi^2}{Ka^3}} .$$

Für Eisen erhält man $N \approx 300$.

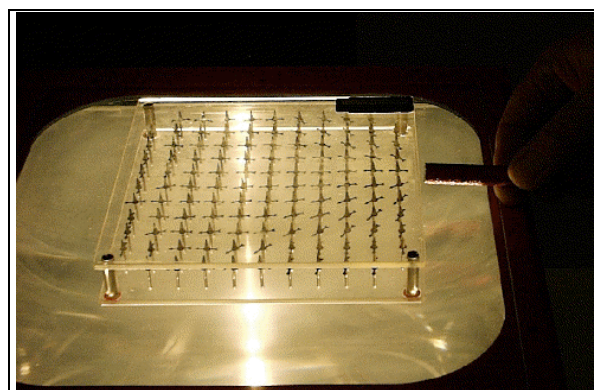
Diese Domänenwände oder Blochwände sind deshalb stabil, d.h. sie besitzen eine Breite, die nur von Materialkonstanten abhängt. Sie stellen deshalb auch eine Art von Teilchen dar, welche sich aufgrund von äußeren Feldern durch das Material bewegen können. Solche Quasiteilchen, welche die Lösung einer nichtlinearen Wellengleichung darstellen und lokalisierte Wellen bilden werden als **Solitonen** bezeichnet.

8.5.4. Verhalten im Magnetfeld



Die unterschiedliche Orientierung der Domänen führt dazu, dass die Magnetisierung des Materials in der Abwesenheit eines äußeren Feldes kleiner ist als die Magnetisierung der einzelnen Domänen. Dies ist auch der wichtigste Grund dafür, dass die beobachtete Magnetisierung kleiner ist als die oben errechnete Sättigungsmagnetisierung. Die Sättigungsmagnetisierung ist die Magnetisierung einer einzelnen Domäne, während die beobachtete Magnetisierung dem makroskopischen Mittelwert entspricht.

Legt man ein äußeres Feld an, so werden diejenigen Domänen, welche parallel zum äußeren Feld orientiert sind, energetisch bevorzugt, sie wachsen deshalb auf Kosten derjenigen Domänen, die antiparallel orientiert sind. Erst wenn ein genügend großes äußeres Feld anliegt werden alle Domänen parallel zu diesem Feld ausgerichtet und die Magnetisierung des Kristalls erreicht die Sättigungs-

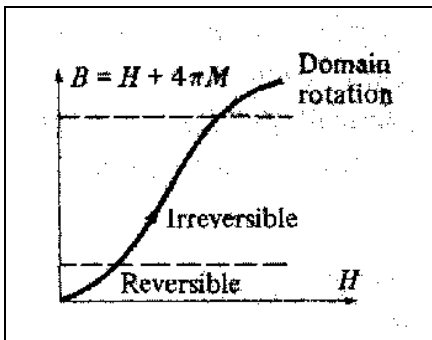


magnetisierung. Diese Umorientierung der Domänen geschieht über eine Wanderung der Blochwände zwischen den einzelnen Domänen und, bei höheren Feldstärken, über eine Drehung der Magnetisierung innerhalb der Domänen.

Diesen Effekt kann man auch akustisch hörbar machen. In diesem Experiment werden drei dünne Drähte aus Nickel, geblühtem Eisen und Stahldraht verglichen: Jedes mal wenn eine Domäne umklappt wird in der Spule ein Spannungspuls induziert, der als Knacken hörbar wird.

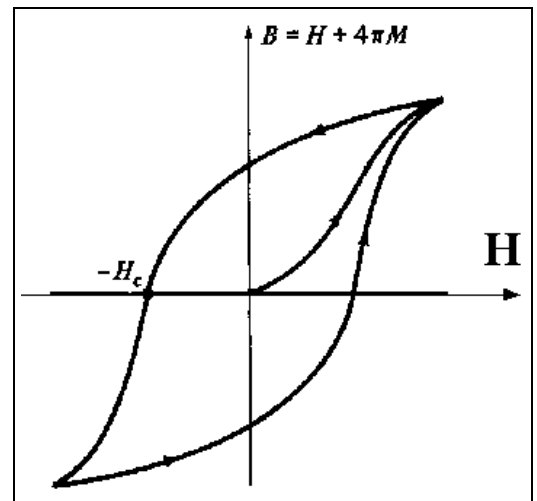
8.5.5. Hysterese

Da für die Verschiebung der Domänenwände Energie nötig ist, um innere Widerstände zu überwinden, ist dieser Prozess nicht reversibel und geschieht in Form einer Hysterese.



Orientiert man alle Domänen durch ein äußeres Feld und fährt dieses anschließend auf Null zurück, so bleibt eine Magnetisierung zurück, die Remanenzmagnetisierung.

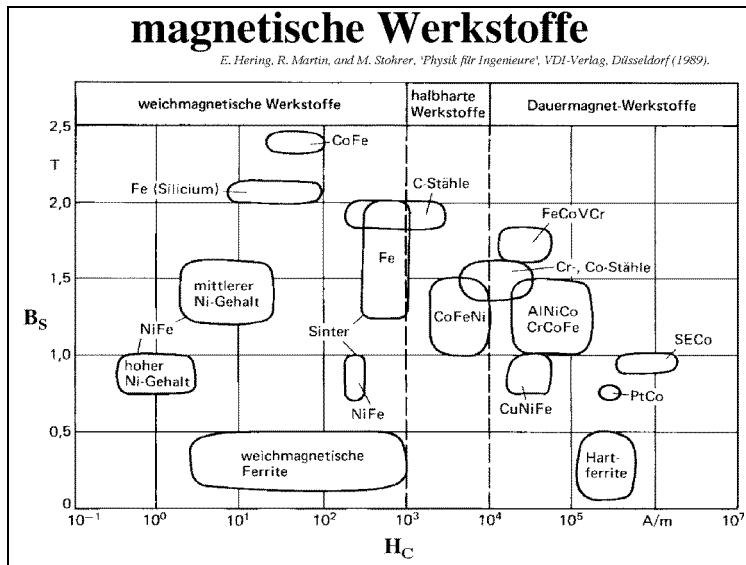
Erst wenn man das Feld auf einen negativen Wert bringt, das Koerzitivfeld H_C , so verschwindet die Magnetisierung.



Der Betrag des Koerzitivfeldes hat für technische Anwendungen eine wichtige Bedeutung. Für Permanentmagnete, die in kleinen äußeren Feldern ihre Magnetisierung behalten sollen, soll es möglichst groß sein. Bei Transformatoren hingegen, wo bei jedem Ummagnetisierungszyklus elektrische Energie von der Größe der Hysterese in Wärme umgewandelt wird, soll das Koerzitivfeld möglichst klein sein. Sein Wert lässt sich über Kristallfehler und die mikrokristalline Struktur kontrollieren.

Gute Permanentmagnete haben hohe Koerzitivfeldstärken und hohe Remanenzen. Die Remanenzfelder liegen in der Größenordnung von 1 T, während die Koerzitivfelder von einigen 1000 bis zu einigen 100000 A/m gehen können; sie liegen damit nahe bei der Sättigungsmagnetisierung. Die höchsten Werte erzielt man mit seltenen Erden, da diese eine große Zahl ungepaarter Elektronen enthalten.

Remanenz und Koerzitivfeld		
	B_r/T	$H_c / A/m$
C-Stahl	1	3600
Cr-Stahl	0.95	5000
AlNiCo Stahl	1.25	44000
Co-Stahl	0.95	19000
seltene Erden	0.9	700000



Während die Sättigungsfeldstärken alle im Bereich von 1 T liegen können die Koerzitivfelder über viele Größenordnungen variieren. Man beachte die logarithmische Skala für die horizontale Achse in der Figur!

Die Fläche der Hysterese im B-H Diagramm hat die Einheit einer Energiedichte; sie entspricht der Energie, welche in einem Zyklus des äußeren H-Feldes im Material deponiert wird. Bei Transformatoren finden viele solche Zyklen statt. Man versucht deshalb die Hysteresen für solche Anwendungen möglichst gering zu machen. Materialien, welche diese Be-

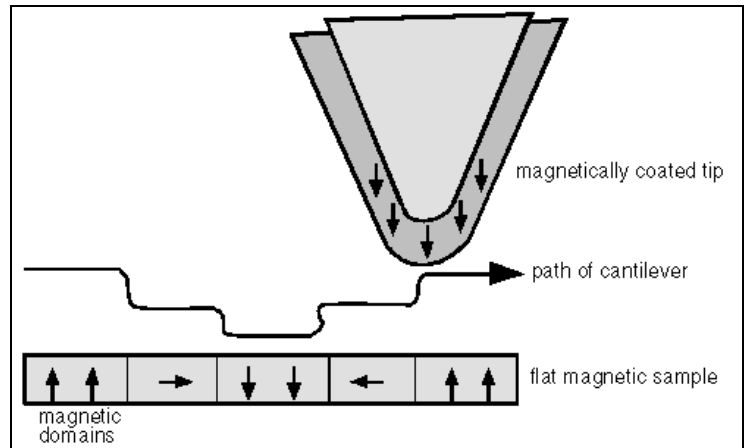
dingung erfüllen, werden als magnetisch weich bezeichnet; sie zeichnen sich dadurch aus, dass die Magnetisierung nach Entfernung des äußeren Feldes wieder verschwindet. Für solche Anwendungen sind z.B. Ferrite gut geeignet, da sie schon bei geringen Koerzitivfeldern umpolarisiert werden.

8.5.6. Magnetische Nanostrukturen

Zu den wichtigsten Anwendungen ferromagnetischer Materialien gehören heute magnetische Datenspeicher. Dabei werden binäre Daten so gespeichert, dass in einem kleinen Bereich die magnetische Ordnung ausgerichtet wird. Um auf einer gegebenen Fläche möglichst viele Daten speichern zu können verwendet man Materialien, die es erlauben, möglichst kleine Bereiche homogen zu magnetisieren. Geeignete Partikel mit Dimensionen von 10-100 nm sind magnetisch homogen, d.h. sie bestehen aus einer einzigen Domäne.

Da solche Partikel sich wie ein Teilchen mit großem Spin verhalten, spricht man bei Ensembles oft von Super-Paramagnetismus. Auch in der Geologie und Geophysik spielen magnetische Nanopartikel eine wichtige Rolle, da sie in geologischen Formationen Informationen über die Geschichte des Erdmagnetfeldes speichern.

Magnetische Strukturen im Bereich von wenigen Nanometern zu untersuchen und abzubilden erfordert spezifische experimentelle Techniken. Eine, die dazu gehört, ist die magnetische Kraftmikroskopie: Hier wird die Spitze eines Raster-Sonden Mikroskops ferromagnetisch gemacht und über die Oberfläche geführt. Je nach Magnetisierung der Probenoberfläche ändert die Kraft, welche auf die Spitze wirkt, und die resultierende Auslenkung kann als Kraftfeld dargestellt werden.

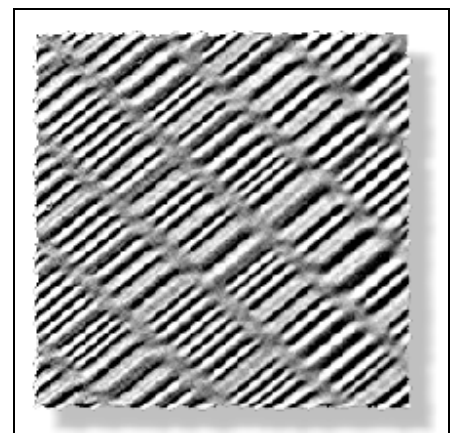


In diesem Beispiel wurden die Strukturen auf einer magnetischen Festplatte dargestellt.

8.5.7. Biomagnetismus

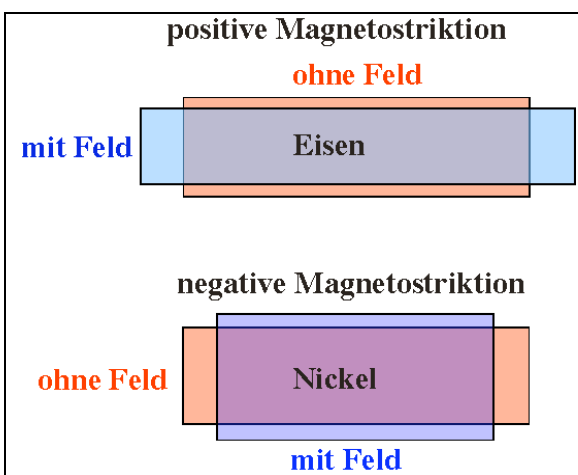
Magnetfelder werden auch von Lebewesen erzeugt und verwendet.

Verschiedene Bakterien und Tiere nutzen magnetische Nanopartikel, um Magnetfelder zu messen. Sie können sich dadurch z.B. im Erdmagnetfeld orientieren. Bei den Nanopartikeln handelt es sich typischerweise von Magnetit.



8.5.8. Magnetostriktion

Die Ausrichtung der magnetischen Momente kann auch Auswirkungen auf die Form des Materials haben. Bei piezoelektrischen Materialien konnte die Form mit Hilfe eines angelegten elektrischen Feldes verändert werden.



Ähnlich kann mit Hilfe von magnetischen Feldern die Form von magnetischen Materialien geändert werden. Dieser Effekt wird als Magnetostriktion bezeichnet. Bei positiver Magnetostriktion (z.B. Fe) verlängert sich das Material beim Anlegen eines Feldes; bei negativer Magnetostriktion (z.B. Nickel) verkürzt und verbreitert sich das Material.