

# 8 Magnetismus

Dieses Kapitel bringt eine kurze Zusammenfassung unterschiedlicher magnetischer Eigenschaften von kondensierter Materie, insbesondere von Festkörpern. Auch diese Eigenschaften sind im Rahmen der klassischen Physik nicht erklärbar. Nach dem Bohr-van Leeuwen Theorem<sup>1</sup> wird die Energie eines dynamischen Systems, das sich nicht drehen kann, von einem Magnetfeld nicht beeinflusst. Deshalb ist im thermischen Gleichgewicht auch keine Magnetisierung vorhanden. Die Erklärungsmodelle benötigen deshalb einen quantenmechanischen Ansatz.

## 8.1 Diamagnetismus und Paramagnetismus

Wir diskutieren zunächst diejenigen magnetischen Phänomene, welche auf die Wechselwirkung von lokalisierten Elektronen, wie z.B. einzelnen Atomen oder Molekülen mit einem externen Magnetfeld zurückgeführt werden können. In Kapitel 8.2 behandeln wir die Bewegung freier Elektronen in einem Magnetfeld und ab Kapitel 8.3 wird die Wechselwirkung zwischen einzelnen magnetischen Momenten berücksichtigt.

### 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  $\vec{B}$  im Vakuum sich nur durch den konstanten Faktor  $\mu_0$  vom Magnetfeld  $\vec{H}$  unterscheidet, erhält man in einem Material einen zusätzlichen Beitrag  $\vec{M}$ , welcher als Ma-

gnetisierung bezeichnet wird. Die Flussdichte

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad [B] = T = \frac{Vs}{m^2}$$

ergibt sich jetzt als Summe von  $\vec{H}$  und der Magnetisierung  $\vec{M}$ , wiederum mit dem Proportionalitätsfaktor

$$\mu_0 = 4\pi 10^{-7} \frac{Vs}{Am}$$

$\chi_m > 0$  paramagnetisch       $\chi_m < 0$  diamagnetisch

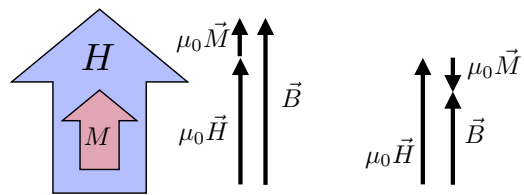


Abbildung 8.1: Addition und Subtraktion von externem Feld und Magnetisierung in paramagnetischen und diamagnetischen Materialien.

In vielen Fällen ist die Magnetisierung proportional zum angelegten Magnetfeld  $\vec{H}$ , 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  $\chi_m$  definiert ist als das Verhältnis der Magnetisierung zum angelegten Magnetfeld  $\vec{H}$ ,  $\vec{M} = \chi_m \vec{H}$ . Die Magnetisierung kann als Dichte aus magnetischen Momenten geschrieben werden,

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i,$$

wobei die Summe über das Volumen  $V$  läuft. Die einzelnen Momente  $\vec{\mu}_i$  kann man sich als elementare Kreisströme (Einheit:  $[\mu_i] = Am^2$ ) vorstellen.

<sup>1</sup>Niels Bohr, Dissertation 1911 und Hendrika Johanna van Leeuwen, Dissertation 1919.

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	$-13.9 \cdot 10^{-6}$	O2(g)	$+1.9 \cdot 10^{-6}$
SiO2	$-29.6 \cdot 10^{-6}$	O2(fl)	$+3.6 \cdot 10^{-3}$
H2O	$-7 \cdot 10^{-6}$		
N2(g)	$-6.75 \cdot 10^{-9}$		

Abbildung 8.2: Magnetische Suszeptibilität: numerische Werte.

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 (z. B. Wasser) 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 paramagnetischen 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

$$\frac{\mathcal{E}_{pot}}{V} = -\vec{M} \cdot \vec{B}. \quad (8.1)$$

Deshalb wirkt auf magnetische Materialien in einem inhomogenen Magnetfeld eine Kraftdichte

$$\vec{f} = \frac{\vec{F}}{V} = -\frac{1}{V} \vec{\nabla} \mathcal{E}_{pot} = M \vec{\nabla} |B|,$$

wobei wir angenommen haben, dass die Magnetisierung homogen und parallel zum Feld orientiert sei. Bei paramagnetischen Materialien ( $\chi_m > 0$ ) ist das Vorzeichen von  $M \cdot B$  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.

Nach Gleichung (8.1) kann die Magnetisierung auch differentiell geschrieben werden, als die Ableitung der magnetischen Energiedichte nach der Flussdichte.

## 8.1.2 Diamagnetismus

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 Beitrags des Materials im Falle von Paramagnetismus, respektive eines entgegengesetzten Beitrags im Falle des Diamagnetismus. Jedes Material besitzt diamagnetische Eigenschaften, aber paramagnetische Beiträge sind, falls sie existieren, meistens stärker als die diamagnetischen.

Für Isolatoren mit gefüllten Schalen kann Diamagnetismus relativ leicht in einem klassischen Bild erklärt werden, indem man das Larmor'sche<sup>2</sup> Theorem verwendet. Dieses sagt, dass sich die Bewegung eines Systems im Magnetfeld durch eine konstante Rotation von der Bewegung ohne Magnetfeld unterscheidet. Die Rotationsgeschwindigkeit ist proportional zum Verhältnis von Ladung zu Masse und zur Stärke des Magnetfeldes. Demnach kann der Einfluss des Magnetfeldes auf gepaarte Elektronen in erster Näherung so beschrieben werden, dass diese eine zusätzliche Präzessionsbewegung um das äußere Feld ausführen.

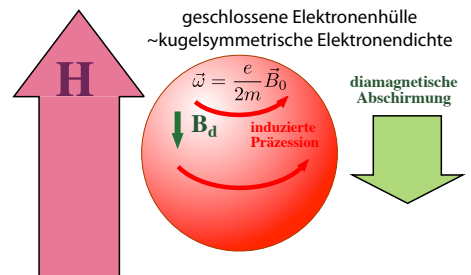


Abbildung 8.3: Diamagnetische Abschirmung.

Dies kann man sich klassisch so vorstellen, dass durch das Einschalten des Magnetfeldes ein ringförmiges elektrisches Feld  $\vec{v} \times \vec{E}$  erzeugt wird, welches den Ringstrom bewirkt. Die Kreisgeschwindigkeit dieses Ringstroms ist gegeben durch das Bohr'sche

<sup>2</sup>Joseph Larmor (1857 - 1942)

Magneton:

$$\omega = \frac{e}{2m}B.$$

Um konkrete Zahlen zu erhalten, setzen wir  $B = 1\text{ T}$ :

$$\begin{aligned}\omega(B = 1\text{ T}) &= \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ AsVs}}{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kgm}^2} \\ &= 8,8 \cdot 10^{10} \frac{\text{Js}}{\text{kgm}^2} = 8,8 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}.\end{aligned}$$

Dies entspricht einer Frequenz  $\omega/2\pi = 14\text{ GHz}$ .

Ein Elektron, das mit dieser Frequenz um den Kern rotiert, erzeugt einen Kreisstrom

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

Das zugehörige magnetische Moment  $\mu^3$  beträgt

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

wobei

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle$$

das mittlere Abstandsquadrat des Elektrons vom Kern in der  $xy$  Ebene senkrecht zum Magnetfeld darstellt. Für eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung mit mittlerem Radius  $r_0$  können wir das Integral berechnen aus

$$\langle r_0^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle$$

und

$$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle.$$

Somit wird

$$\langle r^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle r_0^2 \rangle.$$

Damit erhält man für ein Material mit Elektronendichte  $N$  eine Magnetisierung

$$M = \frac{N}{V} \mu = -\frac{N}{V} Z \langle r_0^2 \rangle \frac{e^2 B}{6m}.$$

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

Abbildung 8.4: Molare Suszeptibilitäten in Einheiten von  $10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ .

Die entsprechende Volumensuszeptibilität beträgt somit

$$\chi_m = \frac{M}{H} = -\mu_0 N Z \langle r_0^2 \rangle \frac{e^2}{6m}.$$

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  $\langle r_0^2 \rangle$  der Elektronenschale kleiner wird.

### 8.1.3 Paramagnetismus freier Atome

Elementare 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.

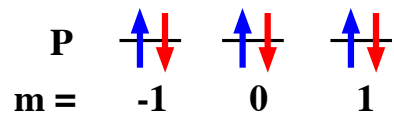


Abbildung 8.5: Vollständig gefüllte p-Schale.

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.

<sup>3</sup>Vorsicht! Das Symbol  $\mu$  wird sowohl für die relative Suszeptibilität eines Materials wie auch für den Betrag des magnetischen Dipolmoments verwendet. Die beiden sind jedoch nicht identisch!

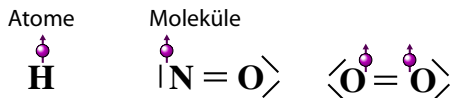


Abbildung 8.6: Teilweise gefüllte Schalen von Atomen und Molekülen.

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  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis, also das Verhältnis zwischen magnetischem Moment und Drehimpuls bezeichnet,  $J$  den gesamten Drehimpuls,  $\mu_B = eh/2m$  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, mit dem größten Teil der Werte im Bereich von 1-4.

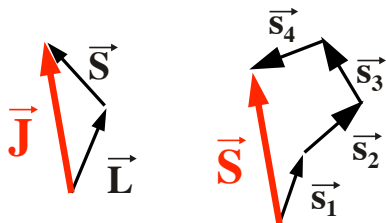


Abbildung 8.7: Addition von Drehimpulsen.

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,

$$\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i.$$

## 8.1.4 Hund'sche Regeln

Spin und Bahndrehimpuls für den Grundzustand freier Atome kann man häufig berechnen, indem man die Hund'schen Regeln benutzt. Für diese Regeln existieren Ausnahmen und sie können zwar begründet, aber nicht bewiesen werden.

### 0. Hund'sche Regel

Volle Schalen und Unterschalen haben den Gesamtdrehimpuls Null.

Dies gilt für den Bahndrehimpuls ebenso wie für den Spin, auch bei Atomen, bei denen die einzelnen Elektronen einen endlichen Bahndrehimpuls besitzen.

### 1. Hund'sche Regel

Die Gesamtenergie des Systems ist für parallele Spins kleiner als für antiparallele Spins. Dies ist ein spezielles Beispiel für die erste Hund'sche Regel, welche besagt:

Der Gesamtspin  $S$  nimmt den maximal möglichen Wert an, die Spins  $\vec{S}_i$  der einzelnen Elektronen stehen also möglichst parallel.

Wenn die Spins parallel stehen, so wird die Symmetrie des Systems maximal.

### 2. Hund'sche Regel:

Der Bahndrehimpuls ist maximal, unter Beachtung der Regel 1.

$n$	$l_z = 2, 1, 0, -1, -2$	$S$	$L =  \Sigma l_z $	$J$	SYMBOL
1	↓	1/2	2	3/2	$^2D_{3/2}$
2	↓ ↓	1	3	2	$^3F_2$
3	↓ ↓ ↓	3/2	3	3/2	$^4F_{3/2}$
4	↓ ↓ ↓ ↓	2	2	0	$^3D_0$
5	↓ ↓ ↓ ↓ ↓	5/2	0	5/2	$^6S_{5/2}$
6	↑ ↑	2	2	4	$^3D_4$
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	$^1S_0$

Abbildung 8.8: Grundzustand bei teilweise gefüllter d-Schale.

**3. Hund'sche Regel:**

Der Gesamtdrehimpuls ist für höchstens 50% gefüllte Schalen minimal,  $J = |L - S|$  und für >50% gefüllte Schalen maximal,  $J = L + S$ .

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

$n$	$l_z = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$	$S$	$L =  \Sigma l_z $	$J$	SYMBOL
1	↓	1/2	3	5/2	$^2F_{5/2}$
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	$^7F_6$
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	$^5H_6$
13	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	1/2	3	7/2	$^2F_{7/2}$
14	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	0	0	0	$^1S_0$

Abbildung 8.9: Grundzustand bei teilweise gefüllter f-Schale.

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

**8.1.5 Statistik im Magnetfeld**

In einem Magnetfeld wird die Entartung dieser Zustände bezüglich der magnetischen Quantenzahl  $m_s$ ,

resp.  $m_J$  aufgehoben. Für die magnetischen Eigenschaften eines Materials ist nicht nur der Grundzustand relevant, sondern alle Zustände, die unter den gegebenen Parametern besetzt sind.

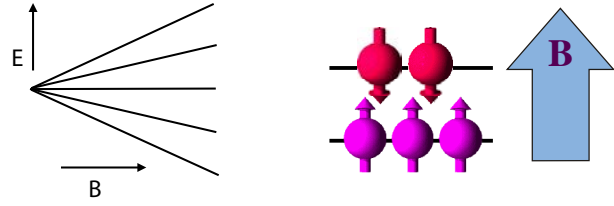


Abbildung 8.10: Energie und Besetzungszahlen der Spin-Zustände im Magnetfeld.

Für einen Spin  $J$  besitzen die Zustände mit der Quantenzahl  $m_J$  im Magnetfeld die Energie

$$\mathcal{E} = -\vec{B} \cdot \vec{\mu} = -m_J g \mu_B B.$$

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

$$N_{\pm} = \frac{e^{\pm \frac{\vec{B} \cdot \vec{\mu}}{k_B T}}}{e^{\frac{\vec{B} \cdot \vec{\mu}}{k_B T}} + e^{-\frac{\vec{B} \cdot \vec{\mu}}{k_B T}}}.$$

Eine Größenordnung für diese Abhängigkeit erhält man aus dem Betrag eines elementaren magnetischen Momentes:

$$\mu_B = 5,8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{T}} \approx 0,93 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{T}}$$

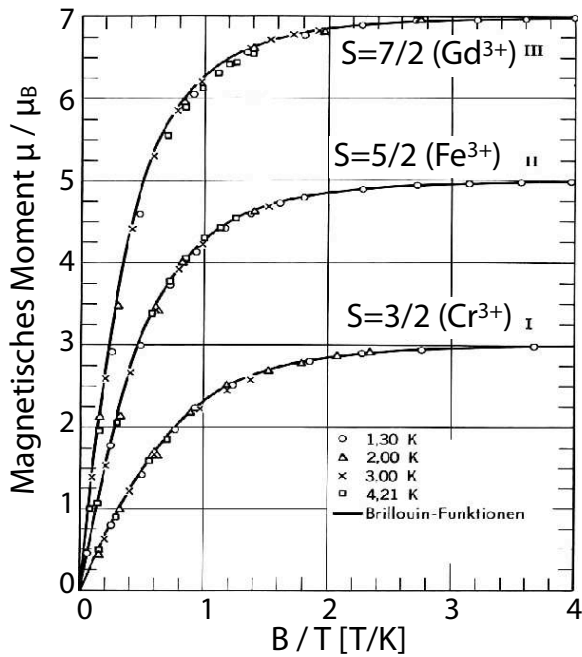
und der Boltzmann-Konstanten

$$k_B = 8,6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{K}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

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. Die Besetzung des Zustandes mit der Quantenzahl  $m_J$  ist nach Boltzmann

$$p_m = \frac{e^{-\frac{g_J \mu_B m_J B}{k_B T}}}{\sum_{m_J=-J}^J e^{-\frac{g_J \mu_B m_J B}{k_B T}}}$$



Die Besetzungszahldifferenz und die Magnetisierung kann in diesem Bereich angenähert werden. Für einen Spin  $\frac{1}{2}$  beträgt sie

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

Für ein allgemeineres System mit Drehimpuls  $J$  wird im Hochtemperaturbereich

$$\chi_m = \frac{M}{H} = \frac{N p^2 \mu_B^2}{V 3k_B T} = \frac{1}{\mu_0} \frac{C}{T}$$

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.

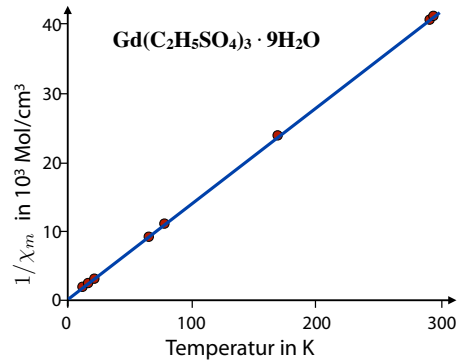


Abbildung 8.12: Kehrwert der magnetischen Suszeptibilität als Funktion der Temperatur.

Diese indirekte Proportionalität der magnetischen Suszeptibilität eines paramagnetischen Systems zur Temperatur wird als Curie-Gesetz bezeichnet. Abb. 8.12 zeigt als Beispiel die Temperaturabhängigkeit des Kehrwerts der Suszeptibilität eines Gadoliniumsalzes als Funktion der Temperatur.

### 8.1.6 Übersicht seltene Erden

Die größten Curie-Konstanten findet man allgemein in Übergangsmetallen und vor allem seltenen Erden, da deren teilweise gefüllte d-, respektive f-Schalen

Abbildung 8.11: Brillouin-Funktion für unterschiedliche Spins als Funktion der Magnetfeldstärke.

und der Erwartungswert für die z-Komponente ist damit

$$\langle m_J \rangle = \sum_{m_J} m_J p_m.$$

Aufsummieren dieser Reihe ergibt für die Magnetisierung

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

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 und

$$x = \frac{g_J \mu_B J B}{k_B T}$$

das Verhältnis von magnetischer zu thermischer Energie.

Bei hohen Temperaturen ( $x \ll 1$ ) sind die unterschiedlichen Zustände fast gleich stark besetzt.



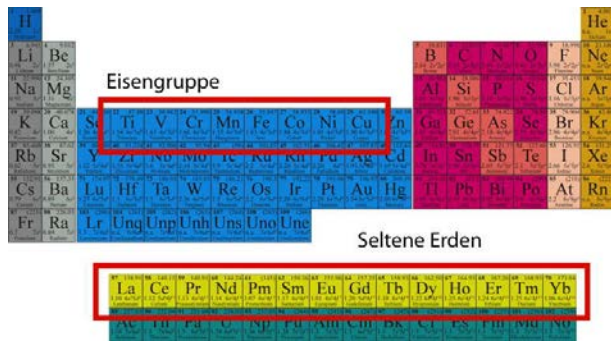


Abbildung 8.13: Die Elemente mit der größten magnetischen Suszeptibilität.

große Bahndrehimpulse und große Gesamtspins ergeben.

Die effektive Magnetonenanzahl 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:  $p = gJ\sqrt{J(J+1)}$ .

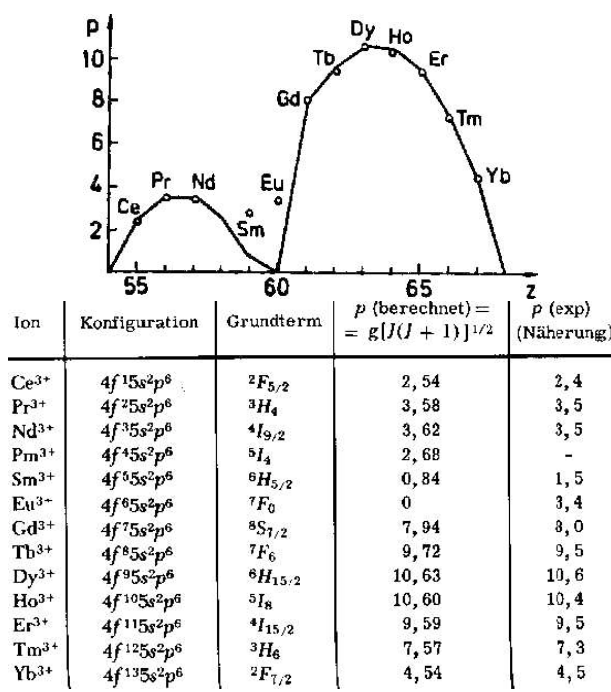


Abbildung 8.14: Effektive Magnetonenanzahlen für die Lanthaniden.

Abb. 8.14 zeigt den Vergleich zwischen berechneten und gemessenen effektive Magnetonenanzahl.

len für seltene Erden. Man findet eine generell gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Der Maximalwert wird bei Dy<sup>3+</sup> erreicht. Die größten Abweichungen findet man bei Sm und Eu. Diese sind darauf zurückzuführen, dass hier mehrere elektronische Zustände mit fast gleicher Energie in der Nähe des Grundzustandes liegen. Die gemessene Magnetisierung stammt somit nicht von einer einzelnen elektronischen Konfiguration und die verwendete Theorie ist deshalb nicht anwendbar.

### 8.1.7 Einfluss des Kristallfeldes

Bisher haben wir effektiv nur freie Ionen, respektive Atome diskutiert. 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.

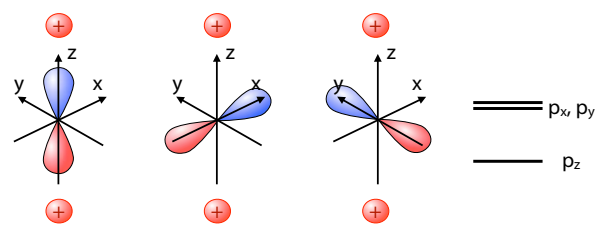
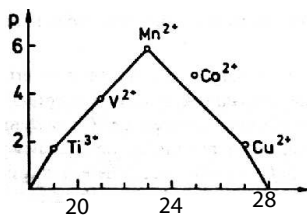


Abbildung 8.15: Aufhebung der Entartung durch asymmetrische Ladungsverteilung.

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

Abb. 8.16 zeigt, dass für die Eisengruppe die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ganz gut wird, wenn man bei der Berechnung anstelle des Gesamt-Drehimpulses  $J$  nur den Spins  $S$  berücksichtigt. Auch in Systemen mit gequenchem



Ion	Konfiguration	Grundterm	$p$ (berechnet) = $g\{J(J+1)\}^{1/2}$	$p$ (berechnet) = $2\{S(S+1)\}^{1/2}$	$p$ (exp) <sup>a</sup>
Ti <sup>3+</sup> , V <sup>4+</sup>	3d <sup>1</sup>	<sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>	1,55	1,73	1,8
V <sup>3+</sup>	3d <sup>2</sup>	<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	1,63	2,83	2,8
Cr <sup>3+</sup> , V <sup>2+</sup>	3d <sup>3</sup>	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	0,77	3,87	3,8
Mn <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup>	3d <sup>4</sup>	<sup>5</sup> D <sub>0</sub>	0	4,90	4,9
Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	3d <sup>5</sup>	<sup>6</sup> S <sub>5/2</sub>	5,92	5,92	5,9
Fe <sup>2+</sup>	3d <sup>6</sup>	<sup>5</sup> D <sub>4</sub>	6,70	4,90	5,4
Co <sup>2+</sup>	3d <sup>7</sup>	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	6,63	3,87	4,8
Ni <sup>2+</sup>	3d <sup>8</sup>	<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	5,58	2,83	3,2
Cu <sup>2+</sup>	3d <sup>9</sup>	<sup>2</sup> D <sub>5/2</sub>	3,55	1,73	1,8

Abbildung 8.16: Effektive Magnetonzahlen für die Elemente der Eisengruppe.

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 niedriger liegenden angeregten Zuständen haben.

$$H = V f(\vec{r}) + E_{kin}$$

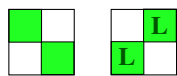


Abbildung 8.17: Zeeman-Wechselwirkung als Störung.

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

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

wobei  $\langle s |$  einen angeregten Zustand darstellt,  $|0\rangle$  den Grundzustand,  $\mu_z$  die Komponente des magnetischen Dipolmoments in Feldrichtung, und  $\Delta U$  eine Energiedifferenz. Für den Fall hoher Temperatur, respektive 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.

### 8.1.8 Freies Elektronengas

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 (Kap. 5.3.5) 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. Dafür betrachten wir an dieser Stelle nur den Einfluss des Spins. Den Effekt des Magnetfeldes auf die Orbitale diskutieren wir in Kapitel 8.2.

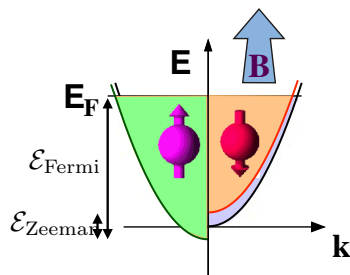


Abbildung 8.18: Verschiebung der Spinzustände von freien Elektronen im Magnetfeld.

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  $\mu B$  zur Fermienergie  $\epsilon_F$ ,

$$\frac{\Delta N}{N} \approx \frac{\epsilon_{Zeemann}}{\epsilon_{Fermi}} = \frac{\mu B}{\epsilon_F}.$$



Damit wird die Magnetisierung

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

und die Suszeptibilität

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N}{V} \mu_0 \frac{\mu^2}{\epsilon_F},$$

also indirekt proportional zur Fermienergie und unabhängig von der Temperatur.

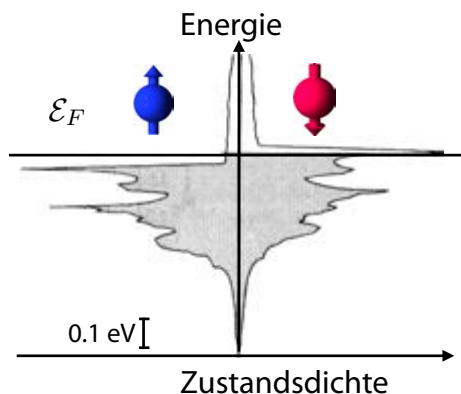


Abbildung 8.19: Zustandsdichte und Fermienergie für die Subbänder von Ni.

Abb. 8.19 zeigt als Beispiel die berechneten Zustandsdichten für die beiden Spin-Bänder von Nickel<sup>4</sup>.

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

$$\chi \approx \frac{3}{2} \left(1 - \frac{1}{3}\right) \frac{N}{V} \mu_0 \frac{\mu^2}{\epsilon_F} = \frac{N}{V} \mu_0 \frac{\mu^2}{\epsilon_F},$$

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.

### 8.1.9 Zusammenfassung und Überblick

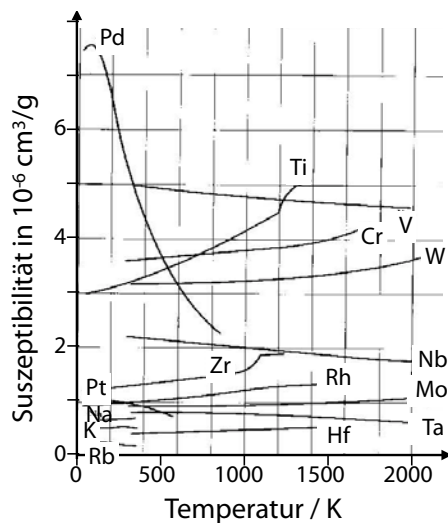


Abbildung 8.20: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von Metallen, normiert auf die Dichte der Metalle.

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 gequenchem Drehimpuls ist der Paramagnetismus schwach und relativ wenig temperaturabhängig (van Vleck'scher Paramagnetismus). In freien Atomen mit ungepaarten Elektronen oder einem nicht verschwindenden Bahndrehimpuls

<sup>4</sup>Phys. Rev. B 7, 1096 (1973).

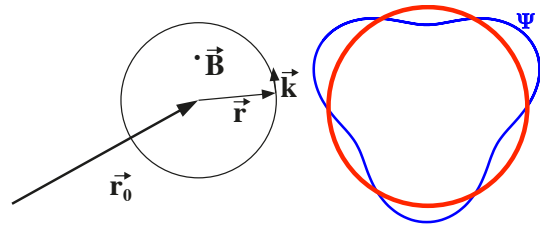
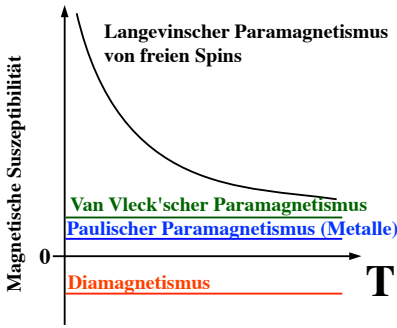


Abbildung 8.22: Links: Kreisbahn senkrecht zum Magnetfeld. Rechts: Bahn-Quantisierung.

Abbildung 8.21: Vergleich der temperaturabhängigen Suszeptibilität von unterschiedlichen Materialtypen.

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 Kreisbahnen

Wie bereits bei der Diskussion von Bandstrukturen erwähnt, bewegen sich freie Elektronen in einem Magnetfeld auf Kreis-, respektive Spiralbahnen. Dies folgt direkt aus der Bewegungsgleichung (5.9)

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = q \frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{B}. \quad (8.2)$$

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

$$\hbar \vec{k} = \hbar \vec{k}_0 + q \vec{r} \times \vec{B}, \quad (8.3)$$

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:

$$\oint \vec{p} \cdot d\vec{r} = (n + \gamma)h, \quad (8.4)$$

wobei  $n$  eine ganze Zahl ist und  $\gamma$  eine Konstante, die vom Teilchen abhängt und für Elektronen = 1/2 ist.

Der Impuls eines geladenen Teilchens in einem elektromagnetischen Feld ist

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

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

Damit wird das Schleifenintegral (8.4)

$$\hbar \oint \vec{k} \cdot d\vec{r} + q \oint \vec{A} \cdot d\vec{r} = (n + \gamma)h. \quad (8.5)$$

Wir verwenden (8.3) mit  $k_0 = 0$ , um den Impuls zu eliminieren

$$\begin{aligned} \hbar \oint \vec{k} \cdot d\vec{r} &= q \oint (\vec{r} \times \vec{B}) \cdot d\vec{r} \\ &= -q\vec{B} \oint \vec{r} \times d\vec{r} = -2q\Phi, \end{aligned}$$

wobei wir angenommen haben, dass das Magnetfeld über die Schleife homogen sei. 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 der doppelten eingeschlossenen Fläche.  $\Phi = \pi r^2 \vec{B} \cdot \vec{n}$  ist der gesamte magnetische Fluss durch die Schleife.

## 8.2.2 Flussquanten

Das zweite Integral in (8.5) kann mit Hilfe des Stokes'schen Satzes in ein Flächenintegral umgeformt werden:

$$\begin{aligned} q \oint \vec{A} \cdot d\vec{r} &= q \iint (\vec{\nabla} \times \vec{A}) \cdot d\vec{\sigma} \\ &= q \iint \vec{B} \cdot d\vec{\sigma} = q\Phi, \end{aligned}$$

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

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

d.h. die Bahn des Elektrons ( $q = -e$ ,  $\gamma = 1/2$ ) ist so quantisiert, dass der Fluss durch die Bahn

$$\Phi_n = (n + \frac{1}{2}) \frac{h}{e}$$

beträgt.

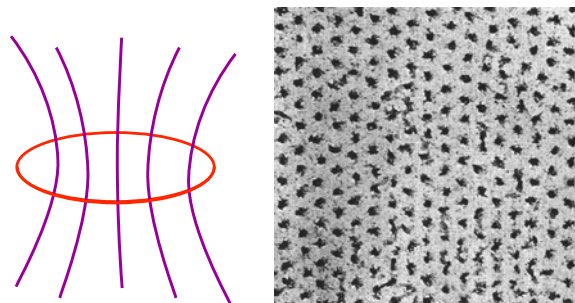


Abbildung 8.23: Quantisierung des magnetischen Flusses und Bild eines Gitters von Flussquanten.

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

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= \frac{h}{2e} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{2 \cdot 1,66 \cdot 10^{-19} \text{ As}} \\ &= 2,07 \cdot 10^{-15} \text{ Tm}^2. \end{aligned}$$

Solche Flussquanten sind bekannt bei Supraleitern vom Typ II, wo sie auch direkt beobachtet werden können (siehe Abb. 8.23).

Im Folgenden interessiert uns nicht nur die Bahn im Ortsraum, sondern auch im reziproken (d.h.  $k$ -) Raum. Aus der Bewegungsgleichung (8.2) wissen wir, dass der  $k$ -Vektor senkrecht auf dem Ortsvektor steht und dass die Länge eines Wegelementes  $\Delta r$  zur Länge eines Wellenvektorelementes proportional ist:

$$\Delta r = \frac{\hbar}{eB} \Delta k.$$

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

$$A_n = \left( \frac{\hbar}{eB} \right)^2 S_n.$$

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

$$\Phi_n = (n + \gamma) \frac{h}{e} = BA_n = \frac{\hbar^2}{e^2 B} S_n.$$

Für die Fläche der Bahn im  $k$ -Raum gilt damit

$$S_n = (n + \gamma) \frac{h e^2 B}{e \hbar^2} = (n + \gamma) \frac{2\pi e B}{\hbar}, \quad (8.6)$$

d.h. die von der Bahn eingeschlossene Fläche ist proportional zur Magnetfeldstärke. Der Radius wird damit

$$k_n = \sqrt{(n + \gamma) \frac{2eB}{\hbar}},$$

er wächst also für große  $n \propto \sqrt{n}$ .

## 8.2.3 Landau-Zustände

Diese Zustände werden als Landau<sup>5</sup>-Niveaus bezeichnet. Wir berechnen die kinetische Energie

$$\mathcal{E}_{kin} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*},$$

mit  $m^*$  als effektive Masse. Wir können den Impuls durch die Beziehung zwischen Radius und Fläche im

<sup>5</sup>Lew Dawidowitsch Landau (1908 - 1968)

$k$ -Raum bestimmen,  $\pi k_n^2 = S_n$ . Damit wird die Energie

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_n &= \mathcal{E}_{kin} = \frac{\hbar^2 S_n}{2\pi m^*} = \frac{\hbar^2}{2\pi m^*} (n + \gamma) \frac{2\pi eB}{\hbar} \\ &= \hbar \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{eB}{m^*} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c\end{aligned}$$

mit

$$\omega_c = \frac{eB}{m^*}.$$

Der niedrigste Zustand hat hier den Index 0, was die Anzahl Flussquanten bezeichnet, die durch diese Bahn laufen. Wie bei einem harmonischen Oszillator finden wir eine unendliche Folge von äquidistanten Energieniveaus.

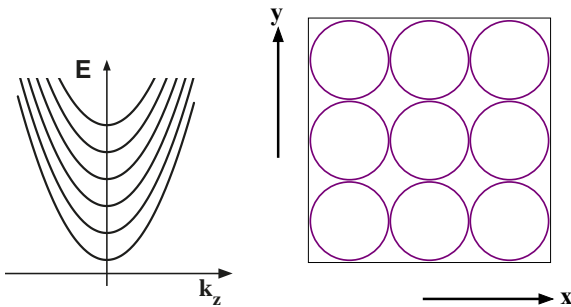


Abbildung 8.24: Energien und Bahnkurven von Landau-Zuständen.

Bisher haben wir nur die zwei Dimensionen senkrecht zum Magnetfeld berücksichtigt. In drei Dimensionen kommt dazu ein Beitrag der kinetischen Energie entlang dem Magnetfeld,

$$\mathcal{E} = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} + \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c.$$

Elektronen in einem Magnetfeld werden deshalb durch zwei Quantenzahlen charakterisiert: den Impuls parallel zur Feldrichtung und den Drehimpuls in der gleichen Richtung.

Will man nur die Kreisbewegung senkrecht zum Magnetfeld beobachten, so kann man dünne Filme verwenden, in denen sich die Elektronen (oder Löcher) wie in einem zweidimensionalen System verhalten. Auch in solchen 2D Systemen haben die Niveaus

aber eine endliche Breite, 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.

## 8.2.4 Entartung

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. Dies entspricht einem Anstieg der Entartung.

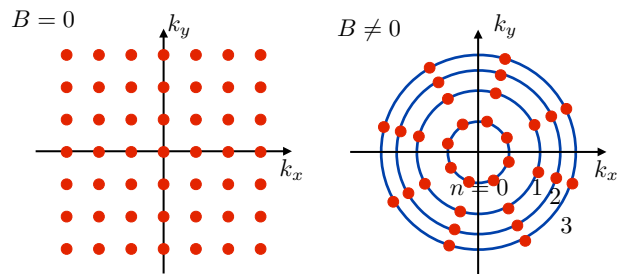


Abbildung 8.25: Landau-Zustände im  $k$ -Raum.

Das gleiche Resultat erhält man auch über eine entsprechende Diskussion im  $k$ -Raum. Wie in der linken Seite von Abb. 8.25 für den Fall ohne Magnetfeld gezeigt, steht im  $k$ -Raum pro Zustand eine Fläche (in 2D) von  $\delta S = (2\pi/L)^2$  zur Verfügung. Rechts ist die Situation im Magnetfeld gezeigt, wo die stationären Zustände jetzt Kreise sind, deren Fläche  $S_n$  laut (8.6)  $\propto (n + 1/2)$  zunimmt. Der Flächenunterschied zwischen zwei Bahnen  $n$  und  $n + 1$  ist somit

$$\Delta S = S_{n+1} - S_n = 2\pi \frac{eB}{\hbar}.$$

In dieser Fläche befinden sich

$$D = \frac{\Delta S}{\delta S} = \frac{2\pi \frac{eB}{\hbar}}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2} = \frac{eB}{h} L^2$$

Zustände. Jedes Landau-Niveau ist somit  $D$ -fach entartet. 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. Diese Diskretisierung der Energie ist eine direkte Konsequenz der effektiven Verkleinerung des Volumens, in dem sich die Elektronen aufhalten können.

### 8.2.5 Besetzung und Gesamtenergie

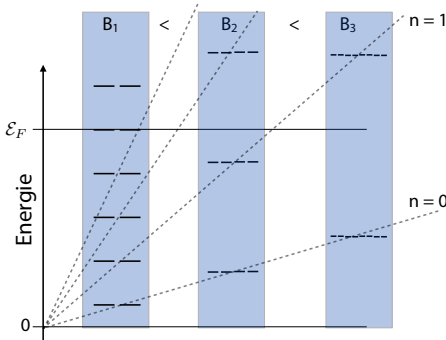


Abbildung 8.26: Zustandsdichte von Landau-Zuständen und Besetzung in unterschiedlichen Magnetfeldern  $B_1 < B_2 < B_3$ .

Abb. 8.26 zeigt, wie die Entartung eines Landau-Niveaus mit der Stärke des Magnetfeldes zunimmt. Somit können mit zunehmender Magnetfeldstärke mehr Elektronen in einem Niveau untergebracht werden. Gleichzeitig steigt 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  $N$  Elektronen im niedrigsten Landau-Niveau ( $n = 0$ ) Platz finden. Das ist möglich, wenn das Magnetfeld größer wird als

$$D = \frac{eB}{h}L^2 > N \quad \rightarrow \quad B > \frac{h N}{e L^2}.$$

Der Term  $N/L^2$  stellt eine zweidimensionale Elektronendichte dar. Damit diese Bedingung erfüllt werden kann, sind Felder von einigen T nötig, wenn man einen Halbleiter mit relativ niedriger Ladungsträgerdichte benutzt. So lange diese Bedingung erfüllt ist,

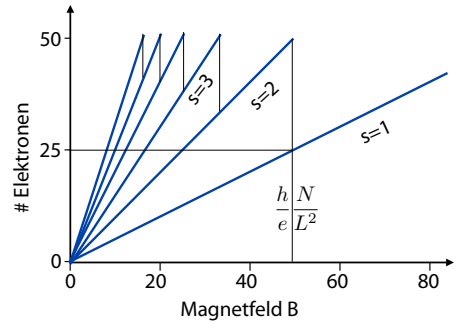


Abbildung 8.27: Besetzung der Landau-Niveaus als Funktion der Magnetfeldstärke.

sinkt die Energie des Gesamtsystems mit abnehmender Stärke des Magnetfeldes.

Sinkt die Magnetfeldstärke unter diesen Wert, so springt das Fermi-niveau zum zweiten Landauniveau. In Abb. 8.27 ist das bei einer (dimensionslosen) Magnetfeldstärke von 50 der Fall.

Die Gesamtenergie der Elektronen in vollständig gefüllten Landau Niveaus ist

$$D\hbar\omega_c \sum_n \left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}D\hbar\omega_c s^2,$$

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

$$\hbar\omega_c \left(s + \frac{1}{2}\right) (N - sD).$$

Hier stellt  $sD$  die Anzahl Elektronen in den vollständig gefüllten Zuständen dar.

### 8.2.6 De Haas - van Alphen Effekt

Damit hängt die Gesamtenergie in nicht-monotoner Weise von der Stärke des Magnetfeldes ab. In Abb. 8.28 zeigt die obere Kurve die Gesamtenergie, die untere den Beitrag der vollständig gefüllten Zustände an, und der graue Bereich die teilweise gefüllten Zustände. Wenn die Energie gegen  $1/B$  aufgetragen

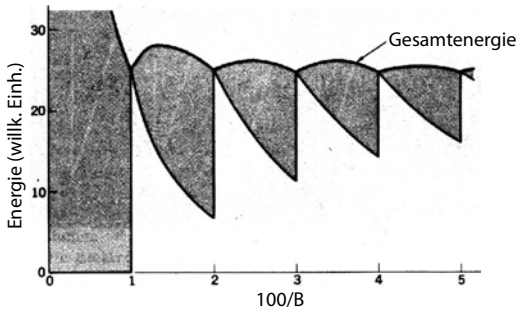


Abbildung 8.28: Gesamte Energie der besetzten Landauzustände als Funktion der Magnetfeldstärke.

wird, findet man ein periodisches Verhalten: jeweils wenn

$$\frac{N}{D} = \frac{N}{\frac{eBL^2}{h}} = n,$$

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

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

$$M = -\frac{dU}{dB}.$$

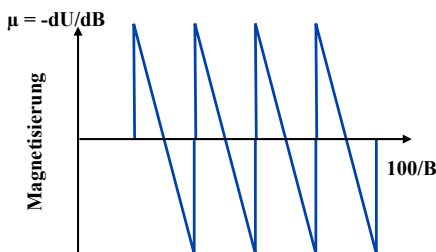


Abbildung 8.29: Oszillatorische Abhängigkeit der Magnetisierung von der inversen Magnetfeldstärke.

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.

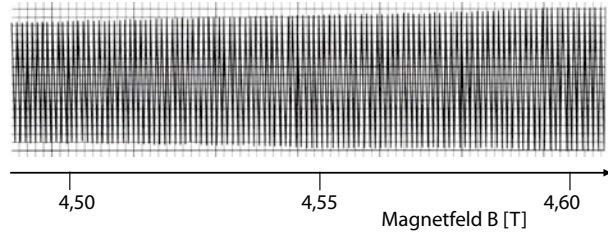


Abbildung 8.30: Gemessene Abhängigkeit der Magnetisierung von Gold von der inversen Magnetfeldstärke.

### 8.2.7 Quanten-Hall Effekt

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

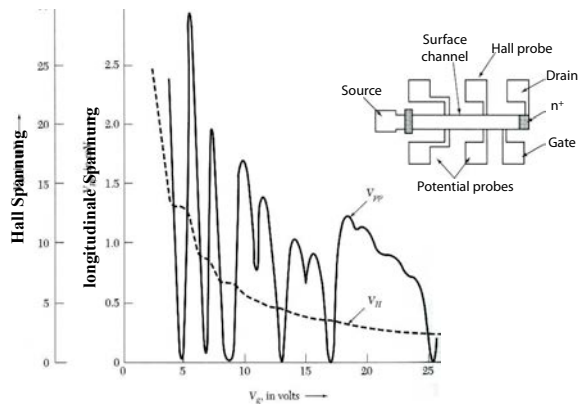


Abbildung 8.31: Messprinzip und Messresultate für den ganzzahligen Quanten-Hall Effekt.

Beide zeigen, wie in Abb. 8.31 dargestellt, 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: die Elektronen an der Fermi-Fläche sind 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 zeigen auch ohne äußeres Magnetfeld eine Magnetisierung. Dabei handelt es sich um einen kooperativen Effekt, er ist also auf die starke Wechselwirkung zwischen einzelnen magnetischen Momenten zurückzuführen.

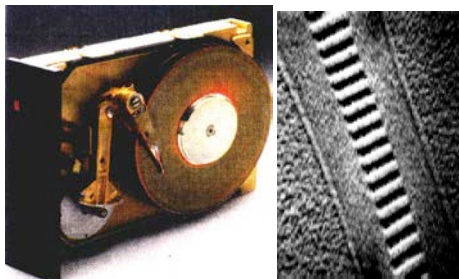


Abbildung 8.32: Festplatte als magnetischer Datenspeicher und Bitmuster auf der Festplatte.

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

### 8.3.1 Magnetische Ordnung

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 Suszepti-

bilität unendlich werden:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{M}{0} = \infty.$$

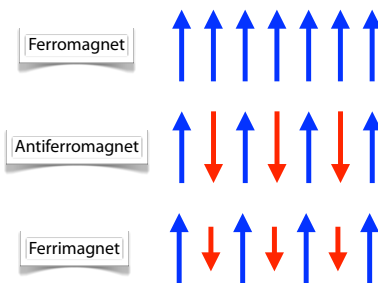


Abbildung 8.33: Unterschiedliche Arten magnetischer Ordnung.

Ferromagnetismus bedeutet, dass die atomaren magnetischen Momente im Festkörper parallel ausgerichtet sind. Daneben gibt es andere Arten von spontaner magnetischer Ordnung, z.B. den Antiferromagnetismus, bei dem die Momente entgegengesetzt ausgerichtet sind. In diesem Fall verschwindet die makroskopische Magnetisierung. Bei 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.

### 8.3.2 Austausch-Wechselwirkung

Das Auftreten einer Spontanmagnetisierung kann man verstehen, wenn man die Kopplung der Spins untereinander berücksichtigt. Die Grundlage für diese Kopplung ist die Austauschwechselwirkung, welche im vierten Semester als Konsequenz des Pauli-Prinzips eingeführt wurde. Diesen Effekt hatten wir bei der Diskussion der Gitterenergie bereits angetroffen und aus der Diskussion des Wasserstoffatoms, respektive Moleküls gesehen, dass er einer effektiven Kopplung von mehreren eV entspricht.

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  $u, v$  Einelektronenfunktionen 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. Diese Energie ist aber nur dann vorhanden wenn die Spins der beiden Teilchen im gleichen Zustand sind. Die Wechselwirkung ist deshalb spin-abhängig, so dass eine effektive Kopplung entsteht - die Austauschwechselwirkung. Sie kann in der Form

$$\mathcal{H}_J = -J_{ik} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_k \quad (8.7)$$

geschrieben werden. Hier bezeichnen  $\vec{S}_{i,k}$  den Spin der beiden gekoppelten Elektronen und  $J_{ik}$  die Stärke der Wechselwirkung. Voraussetzung für diesen Ausdruck ist, dass die betreffenden Elektronen räumlich getrennt sind, ihre Orbitale also nicht zu stark überlappen, und dass auch die Spin-Bahn Wechselwirkung vernachlässigt werden kann. Diese Art der Wechselwirkung tritt im Wesentlichen zwischen Atomen auf, welche teilweise gefüllte  $d$ - oder  $f$ -Schalen aufweisen. Die Leitungselektronen von Metallen tragen dazu nicht bei. Die Wechselwirkung zwischen den lokalisierten magnetischen Momenten und den freien Elektronen ist in bestimmten Fällen sehr wichtig, geht aber weit über den Stoff hinaus, der hier behandelt werden kann.

### 8.3.3 Molekularfeld-Näherung

Die starke Wechselwirkung zwischen der großen Zahl von magnetischen Momenten in einem Magneten kann nicht exakt berücksichtigt werden. Man verwendet dafür meistens eine sogenannte Molekularfeldtheorie (englisch: mean-field theory). Dabei wird die Wechselwirkung eines Zentrums mit der

Vielzahl von weiteren Zentren über ein effektives Feld berücksichtigt, welche den mittleren Einfluss der Zentren beschreibt. Dieses effektive Feld wird als räumlich homogen betrachtet, so dass Fluktuationen nicht betrachtet werden. Eine vorhandene Magnetisierung  $M$  erzeugt auf einen darin enthaltenen Spin ein effektives Magnetfeld

$$B_E = \lambda M,$$

wobei  $B_E$  als Austauschmagnetfeld bezeichnet wird und  $\lambda$  eine Kopplungskonstante darstellt. Umgekehrt ist die Magnetisierung durch die paramagnetische Suszeptibilität  $\chi_p$  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

$$\mu_0 M = \chi_p B_a + \chi_p \lambda M$$

oder

$$M = B_a \frac{\chi_p}{\mu_0 - \chi_p \lambda}.$$

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

$$M = B_a \frac{C}{T \mu_0 - C \lambda}.$$

Dieser Ausdruck zeigt, dass die lineare Beziehung zwischen äußerem Magnetfeld und Magnetisierung nur für hohe Temperaturen gilt, solange  $T \mu_0 > C \lambda$ .

### 8.3.4 Phasenübergang

Die formale Suszeptibilität ist

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B_a} = \frac{\mu_0 C}{T \mu_0 - C \lambda} = \frac{C}{T - T_c}.$$

Sie hat demnach eine Singularität bei

$$T = T_c = \frac{C \lambda}{\mu_0}. \quad (8.8)$$

Diese Temperatur  $T_c$  wird als Curie-Temperatur bezeichnet und markiert das spontane Auftreten einer Magnetisierung.

Im Bereich oberhalb der Curie-Temperatur verhält sich das Material paramagnetisch. Die Suszeptibilität kann für kleine Felder geschrieben werden als

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}.$$

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.

	$\gamma$	$T_c$ in K
Fe	1,33	1043
Co	1,21	1388
Ni	1,35	627
Gd	1,3	292
CrO <sub>2</sub>	1,63	386
CrBr <sub>3</sub>	1,215	33

Tabelle 8.1: Kritischer Exponent und kritische Temperatur für verschiedene Materialien.

Wir können den Ausdruck (8.8) für die kritische Temperatur nach der Kopplungskonstante  $\lambda$  auflösen:

$$\lambda = \frac{T_c \mu_0}{C} = 3k_B \frac{T_c \mu_0}{Ng^2(J(J+1))\mu_B^2}.$$

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: dann wäre  $\lambda \approx 1$ . Diese Austauschwechselwirkung ist offenbar wesentlich stärker als eine direkte magnetische, die bei Eisen ca. 0.1 T entspricht.

### 8.3.5 Temperaturabhängigkeit

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

$$M = \frac{N}{V} \mu \frac{e^{\frac{B\mu}{k_B T}} - e^{-\frac{B\mu}{k_B T}}}{e^{\frac{B\mu}{k_B T}} + e^{-\frac{B\mu}{k_B T}}} = \frac{N}{V} \mu \tanh \frac{B\mu}{k_B T}$$

benutzen und berücksichtigen, dass ohne äußeres Magnetfeld,  $B_a = 0$ ,  $B = B_E = \lambda M$ , erhalten wir einen Ausdruck für die spontane Magnetisierung als Funktion der Temperatur:

$$M = \frac{N}{V} \mu \tanh \frac{\mu \lambda M}{k_B T}.$$

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 für Magnetisierung und Temperatur einführen:

$$m = \frac{MV}{N\mu} \quad t = \frac{k_B T}{N\mu^2 \lambda}.$$

Damit wird

$$m = \tanh \frac{m}{t}. \tag{8.9}$$

Offensichtlich ist  $m = 0$  immer eine Lösung.

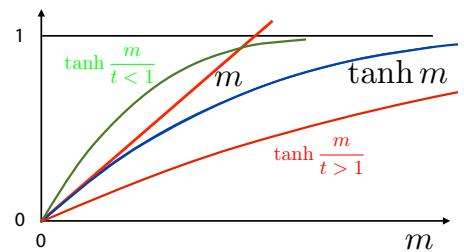


Abbildung 8.34: Grafische Lösung von Gleichung (8.9).

Für  $t > 1$  ist dies die einzige Lösung. Für  $t < 1$  wird diese Lösung allerdings instabil. Dafür erhält man zusätzliche Lösungen  $0 < m < 1$ , wobei  $m$  rasch gegen 1 ansteigt. Offenbar ist  $t = 1$  die kritische Temperatur, d.h.

$$T_c = \frac{N\mu^2 \lambda}{Vk_B}.$$

Die zweite, nichttriviale Lösung entspricht der Sättigungsmagnetisierung des Systems, also derjenigen Magnetisierung, die erreicht wird, wenn alle magnetischen Momente parallel ausgerichtet sind.

Wie in Abb. 8.35 dargestellt, ist die Sättigungsmagnetisierung beim absoluten Nullpunkt maximal

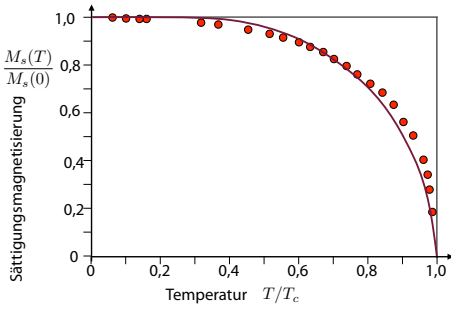


Abbildung 8.35: Sättigungsmagnetisierung von Ni als Funktion der Temperatur.

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 <sub>2</sub>	515	–	2,03	386
MnOF <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	410	–	5,0	573
FeOF <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	480	–	4,1	858
NiOF <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	270	–	2,4	858
CuOF <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	135	–	1,3	728
MgOF <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	110	–	1,1	713
EuO	–	1920	6,8	69
Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	130	200	5,0	560

Abbildung 8.36: Sättigungsmagnetisierung verschiedener Stoffe in Gauß.

( $m = 1$ ) und sinkt bis zum Phasenübergang kontinuierlich ab.

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

### 8.3.6 Magnetonzahl

Die Größe der Sättigungsmagnetisierung kann über eine effektive Magnetonzahl

$$n_B = \frac{M_S(T = 0)V}{N\mu_B}$$

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

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.

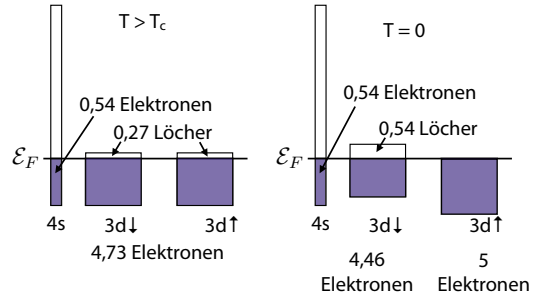


Abbildung 8.37: Teilweise gefüllte überlappende Bänder in Nickel.

Dies kann auch eine Folge der Bandstruktur sein, wenn die Fermikante mehrere Bänder schneidet. Im Fall von Nickel ist das 3d Band zu rund 95% gefüllt. Oberhalb der Curietemperatur (linke Seite in Abb. 8.37) sind beide Subbänder gleich stark gefüllt und die Magnetisierung verschwindet. Am absoluten Nullpunkt (rechte Seite in Abb. 8.37) 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. Der Beitrag des 4s Bandes ist klein und kann vernachlässigt werden.

### 8.3.7 Angeregte Zustände

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.

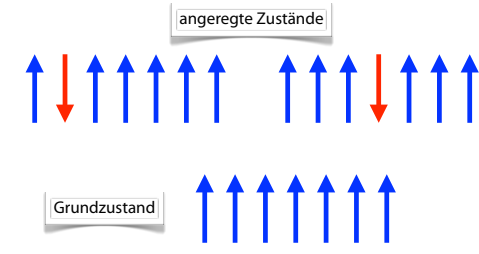


Abbildung 8.38: Angeregte Spinzustände.

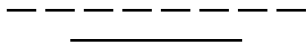


Abbildung 8.39: Entartung der angeregten Spinzustände.

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

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

wobei  $J$  die Kopplungskonstante bezeichnet und  $\vec{S}_i, \vec{S}_j$  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

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

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,  $S_z^\alpha = S$ . In diesem



Abbildung 8.40: Verteilung der Anregung.

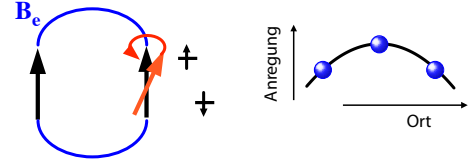


Abbildung 8.41: Links: Präzession im Feld des Nachbarspins. Rechts: Ortsabhängige Anregung.

Grenzfall erhält man eine vereinfachte Bewegungsgleichung

$$\begin{aligned} \frac{dS_x^p}{dt} &= 2\frac{JS}{\hbar}(2S_y^p - S_y^{p-1} - S_y^{p+1}), \\ \frac{dS_y^p}{dt} &= -2\frac{JS}{\hbar}(2S_x^p - S_x^{p-1} - S_x^{p+1}) \\ \frac{dS_z^p}{dt} &= 0. \end{aligned}$$

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.

### 8.3.8 Spinwellen

Wir setzen deshalb die Lösung als eine ebene Welle an,

$$\begin{aligned} S_x^p &= u e^{i(pka - \omega t)} \\ S_y^p &= -i S_x^p, \end{aligned}$$

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

$$\frac{dS_x^p}{dt} = S_x^p(-i\omega) = S_x^p 2J \frac{S}{\hbar} (-i) [2 - (e^{ika} + e^{-ika})].$$

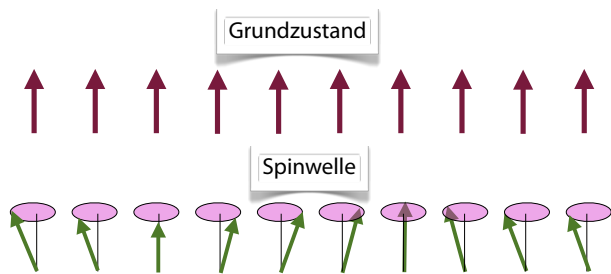


Abbildung 8.42: Grundzustand und Anregung als Spinwelle.

Daraus erhalten wir die Dispersionsrelation

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

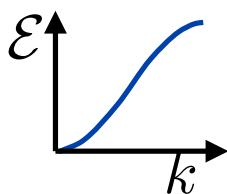


Abbildung 8.43: Dispersionsrelation der Spinwelle.

Für große Wellenlängen, d.h.  $ka \ll 1$  kann  $\cos ka$  genähert werden durch

$$\cos ka \approx 1 - \frac{k^2 a^2}{2},$$

so dass die Dispersionsrelation sich vereinfacht zu

$$\hbar\omega = 2JSk^2 a^2. \quad (8.10)$$

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

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

$$\mathcal{E}_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_k$$

ist. Elementare Anregungen dieser Spinwellen werden als Magnonen bezeichnet.

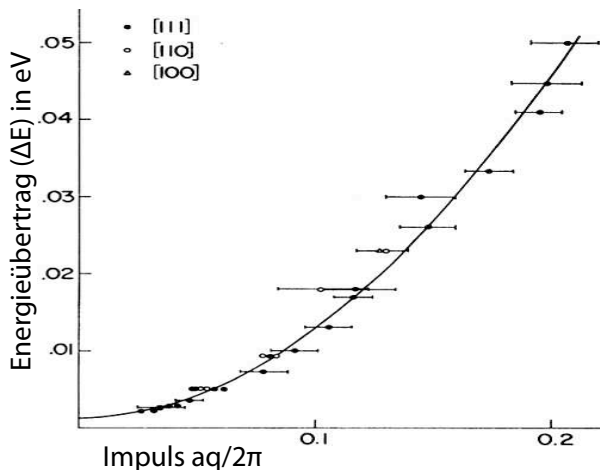


Abbildung 8.44: Dispersionsrelation der Spinwelle.

Abb. 8.44 zeigt, dass man dieses Verhalten auch mit magnetischer Neutronenstreuung messen kann<sup>6</sup>: Die Neutronen können durch die Spin-Spin Wechselwirkung Magnonen anregen. Die Proportionalitätskonstante  $2JSa^2$  beträgt für Fe, Co, Ni 0,28, 0,5, und 0,36 eV Å<sup>2</sup>. Die Energie von Magnonen mit kurzen Wellenlängen kann also recht erheblich sein, was eine direkte Folge der enormen Austauschenergie ist.

### 8.3.9 Beispiele

Das hier diskutierte Modell ist natürlich stark vereinfacht. So wurde insbesondere die Anisotropie der Wechselwirkungen nicht berücksichtigt, ein externes Magnetfeld oder der Effekt der Oberfläche (siehe dazu auch Kap. 8.5). Die Dynamik des vollständigen Systems ist aber nicht mehr analytisch lösbar, sie kann nur noch numerisch simuliert werden.

Abb. 8.45 zeigt als Beispiel eine Spinwelle in einer ferromagnetischen Permalloy ( $\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}$ ) Nanostruktur der Dimension 500 x 125 x 3 nm, welche mit "OOMMF" simuliert wurde<sup>7</sup>. Diese Rechnungen können überprüft werden, indem man die Spinwellen mit Mikrowellen anregt und ihre Resonanzfrequenz misst.

<sup>6</sup>R. N. Sinclair and B. N. Brockhouse. Phys. Rev. 120, 1638 (1960).

<sup>7</sup>Als Animation verfügbar unter <http://www.ctcms.nist.gov/~rdm/std4/spec4.html>



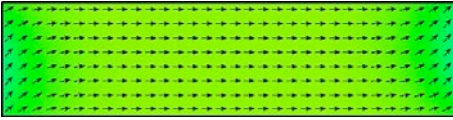


Abbildung 8.45: Simulierte Spinwelle in einer ferromagnetischen  $\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}$  Nanostruktur der Dimension  $500 \times 125 \times 3 \text{ nm}$ .

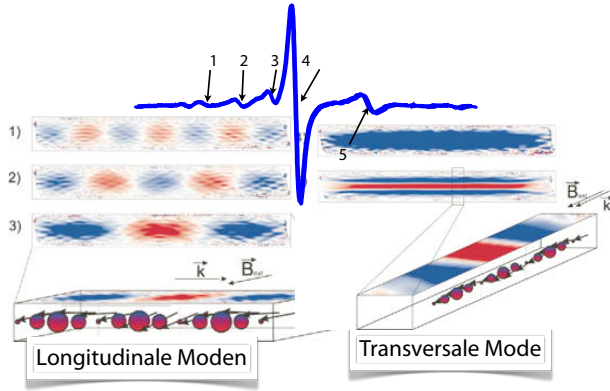


Abbildung 8.46: Gemessenes FMR Spektrum und Simulierte Spin-Wellen.

Abb. 8.46 zeigt als Beispiel ein solches gemessenes FMR Spektrum: hier wurde die Absorption einer monochromatischen Mikrowelle gemessen, während die Stärke eines homogenen externen Magnetfeld variiert wurde. Die Resonanzen 1, 2 und 3 entsprechen Spinwellen, bei denen der  $k$ -Vektor parallel zur Achse des Permalloy Streifens liegt. Resonanz 4 ist die uniforme Anregung ( $k = 0$ ), und Resonanz 5 entspricht einer Spinwelle, deren Wellenvektor senkrecht zur Achse liegt.

### 8.3.10 Thermische Anregung von Magnonen

Wie bei den Phononen ist die mittlere thermische Anregung der Magnonen

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

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

Radius  $k$

$$N(k) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi}{3} k^3.$$

Wir lösen die Dispersionsrelation (8.10) für große Wellenlängen auf nach dem Wellenvektor

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

und schreiben damit die Anzahl Zustände im Frequenzraum

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

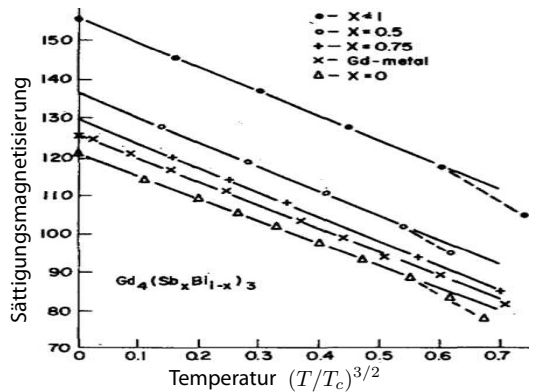


Abbildung 8.47: Sättigungsmagnetisierung als Funktion der Temperatur und Bloch'sches  $T^{3/2}$ -Gesetz.

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

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

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

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

Das definitive Integral erhält man aus einer Tabelle und wir finden

$$\sum_k n_k = 0,0587 \left(\frac{k_B T}{2JSa^2}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

Jedes angeregte Magneton reduziert die Sättigungsmagnetisierung. Diese Reduktion vergleichen wir mit der maximalen Magnetisierung  $M_0 = NS/V$  bei 0 K, wobei wir schreiben  $N/V = Q/a^3$ , mit  $Q$  der Anzahl äquivalenter Atome pro Einheitszelle, also  $Q = 1, 2, 4$  für ein sc, bcc, fcc Gitter. Dann wird die relative Reduktion

$$\frac{\Delta M}{M_0} = \frac{0,0587}{QS} \left( \frac{k_B T}{2JS} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

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 (8.7) zwischen den Spins bestimmt, kann positives oder negatives Vorzeichen haben. Bei negativem Vorzeichen ist eine antiparallele Orientierung der Spins energetisch bevorzugt.

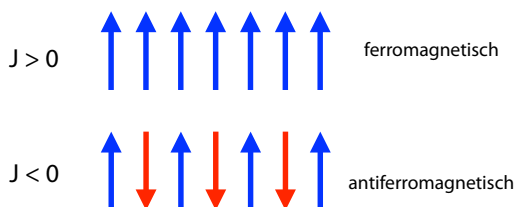


Abbildung 8.48: Ferromagnetische und antiferromagnetische Kopplung.

Das Auftreten von antiferromagnetisch geordneten Zuständen kann ebenfalls im Rahmen der Molekularfeldnäherung diskutiert werden. Wir betrachten eine lineare Spinkette  $\dots ABABA\dots$ , welche aus zwei unterschiedlichen Spins  $A$  und  $B$  besteht. Die beiden unterschiedlichen Gitter seien für sich ferromagnetisch geordnet. 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

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

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

### 8.4.2 Antiferromagnetische Ordnung

In den eindimensionalen Ketten hat jeder Spin zwei Wechselwirkungen mit nächsten Nachbarn. Als Resultat erhalten wir bei antiferromagnetischer Kopplung alternierende Orientierungen der Spins. In drei Dimensionen hängt die Anzahl der Wechselwirkungen von der Art des Gitters ab, und damit auch die resultierende Ordnung.

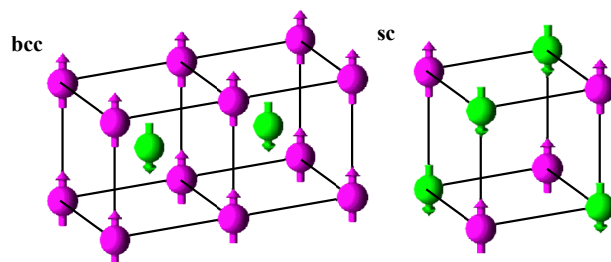


Abbildung 8.49: Antiferromagnetische Ordnung im bcc und sc Gitter.

Abb. 8.49 zeigt als Beispiel antiferromagnetisch geordnete Zustände in zwei kubischen Gittern. 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. Im zweiten Beispiel bilden die Spins ein einfach kubisches Gitter. Hier sind wiederum Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn antiferromagnetisch.

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. Als Beispiel betrachten wir ein hexagonales Gitter in zwei Dimensionen. Wir nehmen an, dass nächste Nachbarn antiferromagnetisch gekoppelt sind, während alle übrigen Wechselwirkungen verschwinden.

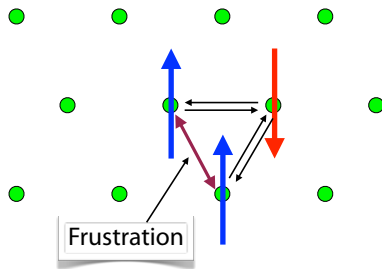


Abbildung 8.50: Frustrierte antiferromagnetische Ordnung im hexagonalen Gitter.

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, und es existieren mehrere energetisch identische Grundzustände.

### 8.4.3 Beispiel: MnO

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

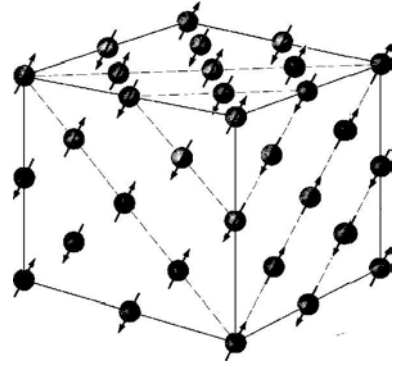


Abbildung 8.51: Antiferromagnetische Ordnung in MnO. Es sind nur die  $Mn^{2+}$ -Ionen dargestellt.

ter bei Berücksichtigung des Spins erst nach der doppelten Distanz im Vergleich zum rein geometrischen Gitter. 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.

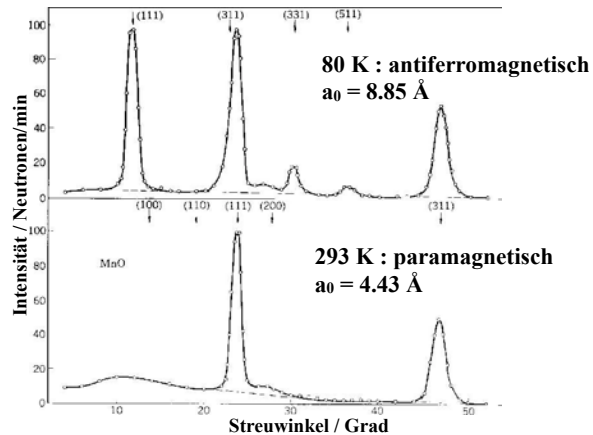


Abbildung 8.52: Magnetische Neutronen-Beugung gemessen an  $MnO_2$ . Oben: antiferromagnetische Ordnung bei 80 K. Unten: paramagnetische Ordnung bei 293 K.

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 Abb.

8.52 ist als Beispiel das Neutronen-Beugungsmuster von  $\text{MnO}_2$  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 diesem Fall  $8.85 \text{ \AA}$ , also rund das Doppelte des Hochtemperaturwertes.

### 8.4.4 Ferrimagnetismus

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 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) mit Spin 2 sollte 4 Magnetonen beitragen.

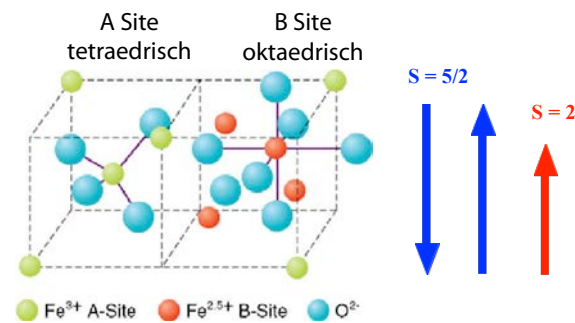


Abbildung 8.53: Struktur und magnetische Ordnung in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

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  $\text{Fe}^{3+}$  ist mit dem  $\text{Fe}^{2+}$  ferromagnetisch gekoppelt und tauscht mit diesem ein Elektron aus. Somit bilden sie 2 parallele Spins von  $\text{Fe}^{2.5+}$ . Der Spin des zweiten  $\text{Fe}^{3+}$  ist entgegengesetzt orientiert. Man bezeichnet dieses Verhalten als Ferrimagnetismus.

### 8.4.5 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  $\lambda$  aneinander gekoppelt sind. In Analogie zum ferromagnetischen Fall nehmen wir an, dass die Magnetisierung der Komponente A proportional ist zur paramagnetischen Suszeptibilität  $\chi_p$  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 ( $A - A$ ,  $B - B$ ) zu einer parallelen Orientierung innerhalb der entsprechenden Untergitter führt. Antiferromagnetische Wechselwirkung entspricht einer positiven Kopplungskonstanten  $\lambda > 0$ . 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

$$\mu_0 M_A = \chi_p B_a - \lambda \frac{\chi_p^2}{\mu_0} B_a + \lambda^2 \frac{\chi_p^2}{\mu_0} M_A.$$

Auflösen nach  $M_A$  ergibt

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

d.h. eine effektive Suszeptibilität, welche von der paramagnetischen Suszeptibilität  $\chi_p$  und der Kopplungskonstanten  $\lambda$  abhängt.

### 8.4.6 Temperaturabhängigkeit für $T > T_c$

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<sup>8</sup> 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

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

wird die Suszeptibilität

$$\chi = \frac{\mu_0 M_A + M_B}{2 B_A} = \frac{C}{T + T_N}$$

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

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  $T_N$ . Die Temperatur, bei der die Suszeptibilität divergiert, ist jedoch nicht  $T_N$ , sondern  $-T_N$ , also eine Temperatur, die nie erreicht wird.

Material	$T_N$ in K	$\theta$ in K
MnO	116	610
MnS	160	528
MnTe	307	690
MnF <sub>2</sub>	67	82
FeF <sub>2</sub>	79	117
FeCl <sub>2</sub>	24	48
FeO	198	570
CoCl <sub>2</sub>	25	38
CoO	291	330
NiCl <sub>2</sub>	50	68
NiO	525	≈2000
Cr	308	

Abbildung 8.55: Kennzahlen für antiferromagnetische Kristalle.

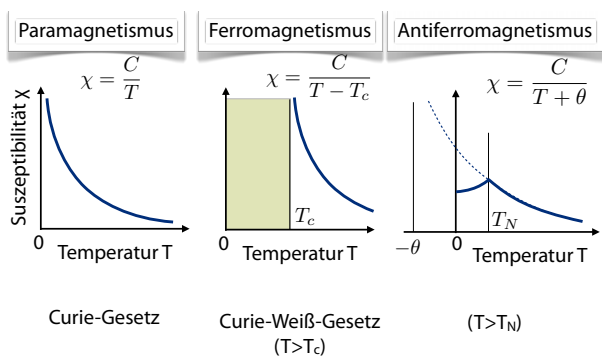


Abbildung 8.54: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität für unterschiedliche magnetische Ordnung.

Wir können die paramagnetische Suszeptibilität für reine Paramagneten, Ferromagneten oberhalb der

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

### 8.4.7 Der antiferromagnetische Zustand

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

<sup>8</sup>Louis Eugène Felix Néel (1904 - 2000)

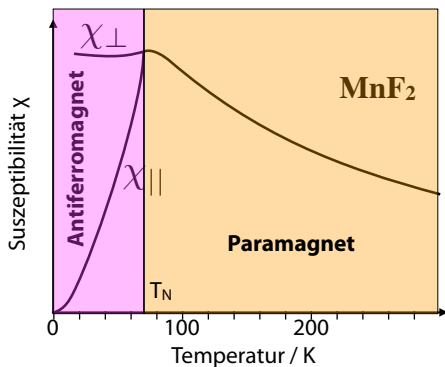


Abbildung 8.56: Anisotrope Suszeptibilität als Funktion der Temperatur.

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

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

Antiferromagnetische Verbindungen, wie z.B.  $\text{MnF}_2$ , 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 als bei Ferromagneten: Für große Wellenlängen ist die Energie proportional zum Wellenvektor.

Abb. 8.57 zeigt als Beispiel Dispersionsrelation der Magnonen im kubischen Antiferromagneten  $\text{RbMnF}_3$ , welche mit magnetischer Neutronenbeugung bestimmt wurde. Im Gegensatz zum Ferromagneten ist hier die Dispersion bei großen Wellenlängen linear,  $\omega \propto k$ .

#### 8.4.8 Messung mit Kernspinresonanz

Eine andere Möglichkeit, die internen Felder zu messen, welche nicht nur die relative Ordnung,

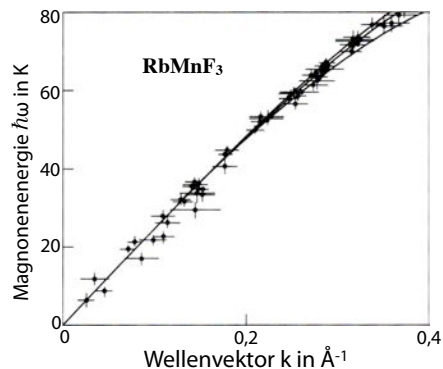


Abbildung 8.57: Magnonendispersion in  $\text{RbMnF}_3$ .

sondern auch die absolute Feldstärken liefert, ist die Kernspinresonanz<sup>9</sup>. Die Resonanzfrequenz der Kernspins ist proportional zur lokalen Feldstärke am Ort des Kerns. Eine Messung der Larmorfrequenz ergibt somit ein sehr präzises Maß für die lokale Feldstärke.

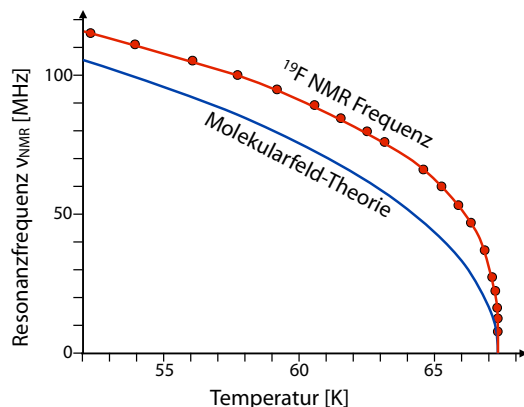


Abbildung 8.58: Resonanzfrequenz der  $^{19}\text{F}$  Kernspins in  $\text{MnF}_2$  als Funktion der Temperatur.

Abb. 8.58 zeigt als Beispiel die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz der  $^{19}\text{F}$  Kernspins in  $\text{MnF}_2$  ohne ein äußeres Magnetfeld. Das experimentell beobachtete Verhalten weicht deutlich von der Voraussage der Molekularfeld-Theorie ab.

Um das kritische Verhalten in der Nähe der Néel-Temperatur genauer zu untersuchen, wurde in Abb.

<sup>9</sup>P. Heller and G. B. Benedek, Phys. Rev. Lett. 8, 428 (1962).



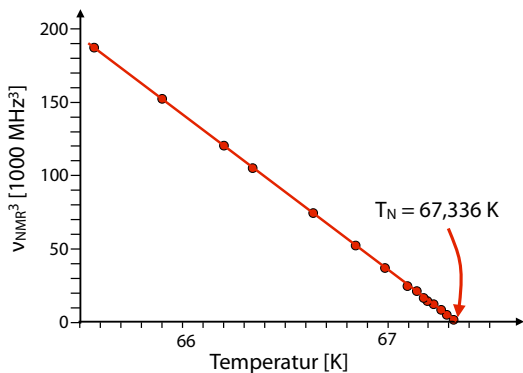


Abbildung 8.59: Resonanzfrequenz der  $^{19}\text{F}$  Kernspins in  $\text{MnF}_2$  als Funktion der Temperatur.

8.59 nur dieser Bereich dargestellt, wobei die dritte Potenz der Larmorfrequenz gegen die Temperatur aufgetragen wurde. Die Daten liegen mit hoher Präzision auf einer Geraden, welche die Temperaturachse bei  $T_N = 67,336 \text{ K}$  schneidet. Somit ist das Feld  $\propto (T_N - T)^{1/3}$ .

### 8.4.9 Helikale Spinordnung

Neben der diskutierten ferromagnetischen und antiferromagnetischen Ordnung existieren weitere Arten magnetischer Ordnung, wie z.B. die verkippte antiferromagnetische Ordnung oder die helikale Spinordnung.

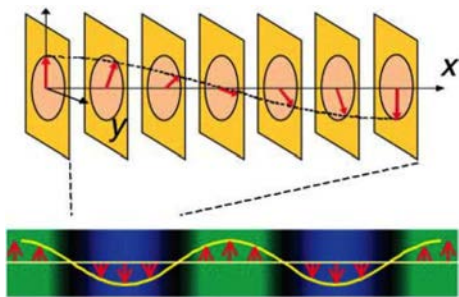


Abbildung 8.60: Helikale Spinordnung.

Bei der helikalen Spinordnung dreht sich der Spinvektor als Funktion der Distanz, mit einer Periode von einigen nm. Diese Art der Spinordnung tritt nur in Systemen auf, welche kein Inversionszentrum besitzen.

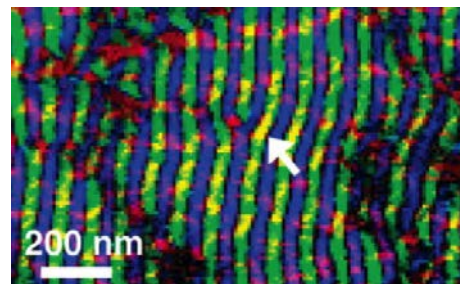


Abbildung 8.61: Helikale Spinordnung in  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Si}$ .

Abb. 8.61 zeigt ein Beispiel von helikaler Spinordnung, für das Material  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Si}$ . Die Orientierung wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie gemessen<sup>10</sup>. Eine Farbe entspricht einer Orientierung des Spinvektors (siehe Abb. 8.60), die Variation der Richtung erfolgt senkrecht zu den Streifen.

## 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  $\mu\text{m}$  parallel zueinander.

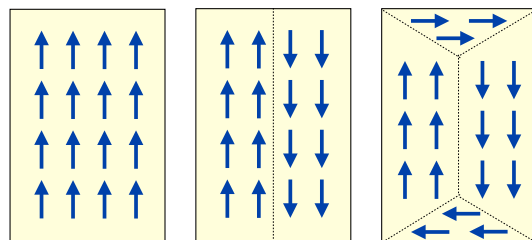


Abbildung 8.62: Magnetische Domänen.

Es entstehen Bereiche, in denen die Momente alle in die gleiche Richtung orientiert sind. Diese ma-

<sup>10</sup>M. Uchida, Y. Onose, Y. Matsui, and Y. Tokura, *Science* **311**, 359 (2006).

netischen Domänen werden auch als Weiß'sche<sup>11</sup> Bezirke bezeichnet und sind die größten magnetisch homogenen Bereiche. Auf einer größeren Skala treten alle Orientierungen gleichwertig auf, sofern kein äußeres Magnetfeld eine Orientierung selektiert.



Abbildung 8.63: Weiß'sche Bezirke beobachtet im Polarisationsmikroskop.

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.

Die Existenz von magnetischen Domänen hat im Wesentlichen 3 Ursachen: Entropie, dipolare Wechselwirkung und Oberflächeneffekte. Die Entropie spielt deshalb eine Rolle, weil zwei Domänen mit entgegengesetzter Spin-Orientierung zwar eine höhere innere Energie besitzen, aber auch eine höhere Entropie: die Domänenengrenze kann an sehr vielen Orten auftreten. Gibt es  $N$  solche Orte, so ist die Entropie des angeregten Zustandes  $S = k_B \ln N$  und die freie Energie

$$F = \mathcal{E}_0 + J - TS = \mathcal{E}_0 + J - T k_B \ln N.$$

Hier ist  $\mathcal{E}_0$  die Energie des geordneten Grundzustandes und  $J$  die Energieerhöhung durch die Domänenengrenze. Offensichtlich wird  $F < \mathcal{E}_0$  für genügend großes  $N$ , d.h. der geordnete Grundzustand ist thermodynamisch instabil.

Der zweite Grund für die Domänenbildung ist die Dipol-Dipol Kopplung zwischen den magnetischen Momenten. Diese ist zwar schwächer als die Austausch-Wechselwirkung, aber sie fällt langsamer

ab. Deshalb kann sie bei großen Domänen dominieren. Je nach relativer Lage der Momente oder Domänen kann die Dipol-Dipol Kopplung positiv oder negativ sein. Dreht man die Orientierung einer Domäne, so sinkt die Dipol-Dipol Energie für die Kopplung zwischen den Domänen. Gleichzeitig steigt die Austauschenergie, aber diese betrifft nur die wenigen Spins an der Domänenengrenze.

## 8.5.2 Magnetische Feldenergie

Die dritte Ursache ist die endliche Größe des Kristalls und die 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,

$$U_m = \frac{1}{2} \int dV \vec{B} \cdot \vec{H},$$

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, wie in Abb. 8.64 skizziert.

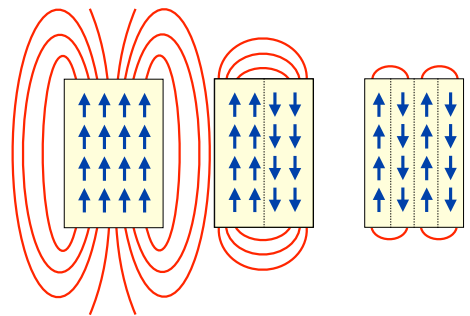


Abbildung 8.64: Reduktion der magnetischen Feldenergie durch Domänenbildung.

Mehrere Domänen mit entgegengesetzter Ausrichtung der magnetischen Momente verringern die Energie des äußeren Feldes um die Anzahl der Domänen.

<sup>11</sup>Pierre Weiß 1865-1940

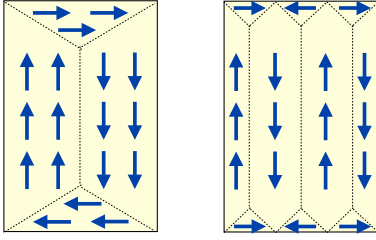


Abbildung 8.65: Oberflächennahe Domänen.

Eine noch größere Reduktion der Feldenergie ist möglich, wenn an allen Oberflächen Domänen gebildet werden, die parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind. Dies ist auch in Abb. 8.69 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.

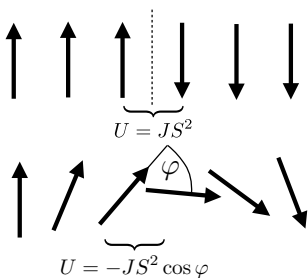


Abbildung 8.66: Wechselwirkungsenergie im Bereich der Domänenwand.

Die Paar-Wechselwirkungsenergie nimmt quadratisch mit dem Winkel  $\varphi$  zwischen den Spins zu

$$U_{ij} \propto -\cos \varphi \approx -1 + \frac{\varphi^2}{2}.$$

Wir diskutieren im Folgenden nur den winkelabhängigen Term

$$U_{ij} = JS^2 \varphi^2.$$

Hier stellt  $J$  das Austauschintegral und  $S$  die Spin-Quantenzahl dar. Für kleine Winkel  $\varphi$  nimmt die Wechselwirkungsenergie pro Spin-Paar quadratisch zu mit dem Winkel  $\varphi_{ij} \propto \pi/N$  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 in der Domänenwand:

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

Sie nimmt also linear mit der Anzahl der beteiligten Zellen ab.

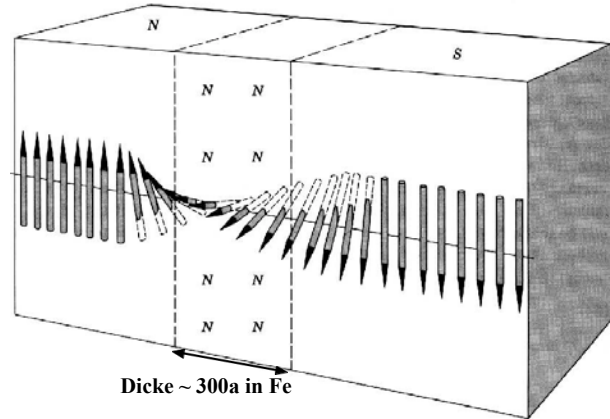


Abbildung 8.67: Änderung der Spin-Orientierung im Bereich der Bloch-Wand.

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.

### 8.5.4 Anisotropie

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  $\propto \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$  beschrieben werden kann, ist sie im Festkörper richtungsabhängig:

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

wobei  $\overleftrightarrow{J}$  ein Tensor ist.

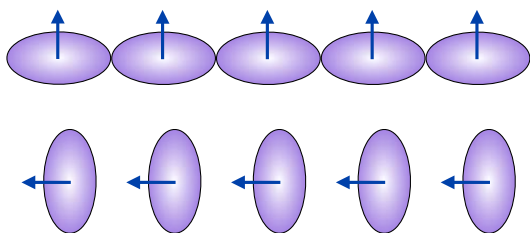


Abbildung 8.68: Ursprung der Anisotropie der Austausch-Wechselwirkung.

Diese Richtungsabhängigkeit liegt u.a. an der Spin-Bahn Wechselwirkung: Wie in Abb. 8.68 gezeigt, ändert sich bei der Reorientierung des Spins auch die Orientierung des Orbitals und damit die Stärke der Wechselwirkung. Dies führt dazu, dass die Domänen sich bevorzugt in bestimmte Richtungen orientieren, die durch die Kristallstruktur vorgegeben sind.

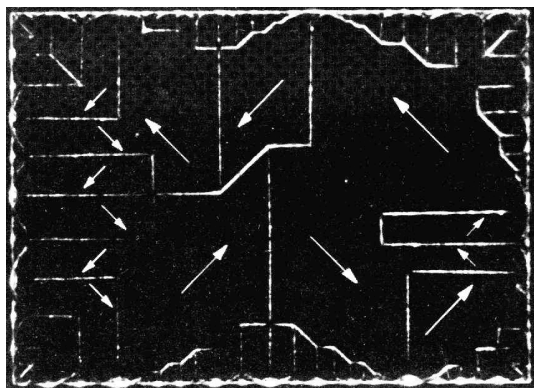


Abbildung 8.69: Ferromagnetische Domänen in einem Ni-Plättchen.

Abb. 8.69 zeigt diesen Effekt am Beispiel eines Nickelplättchens, wo alle Domänen parallel zu den Diagonalen orientiert sind.

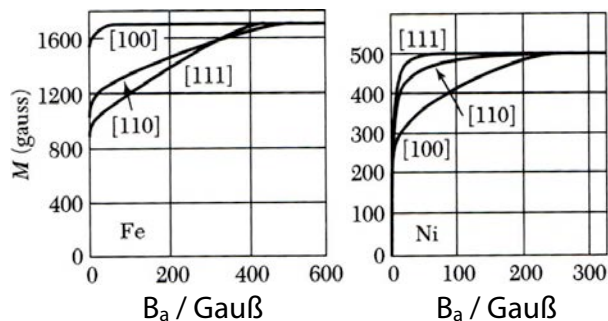


Abbildung 8.70: Asymmetrische Magnetisierungskurven in Fe und Ni.

Abb. 8.70<sup>12</sup> vergleicht Eisen und Nickel: Eisen wird in [100]-Richtung am leichtesten magnetisiert, Nickel in [111]-Richtung.

### 8.5.5 Dicke der Blochwände

In den Blochwänden ist die Magnetisierung nicht in der Richtung orientiert, in der die Austauschkopplung maximiert und damit die Gesamtenergie minimiert wird. 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,

$$U_{aniso} = KNa^3,$$

wobei  $K$  die Anisotropiekonstante ist. Die Austauschenergie ist indirekt proportional zur Dicke. Die gesamte Energie beträgt somit

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

Sie wird minimal wenn

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

d.h. für

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

<sup>12</sup>Kittel

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.

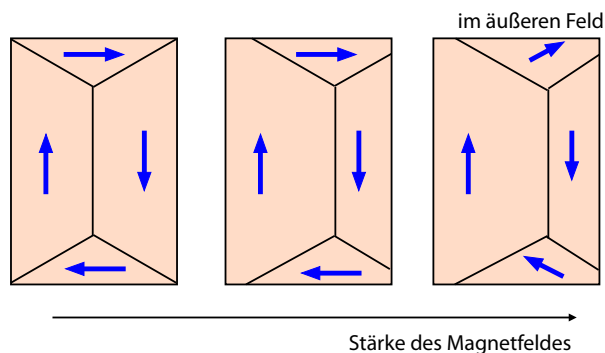


Abbildung 8.72: Wandern von Domänen im Magnetfeld.

### 8.5.6 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.

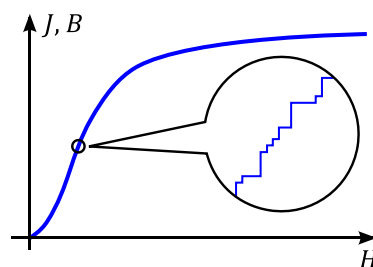


Abbildung 8.73: Sprunghafte Änderung der Magnetisierung.

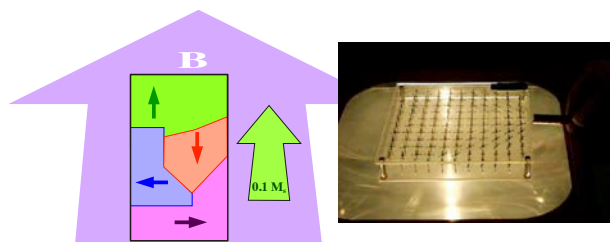


Abbildung 8.71: Domänen im Magnetfeld.

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 Sättigungsmagnetisierung.

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.

Die Wanderung der Domänenwände ist meist nicht vollständig kontinuierlich, da Fehlstellen im Material sie aufhalten können. Diesen Effekt kann man auch akustisch hörbar machen. Dazu bringt man ein geeignetes magnetisches Material in eine Induktionsspule, welche Änderungen des magnetischen Flusses in Spannungen umsetzt. Jedes mal wenn eine Domäne umklappt, wird in der Spule ein Spannungspuls induziert, der als Knacken hörbar wird. Dieser Effekt wird als Barkhausen<sup>13</sup>-Effekt bezeichnet.

### 8.5.7 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.

<sup>13</sup>Heinrich Georg Barkhausen (1881 - 1956)



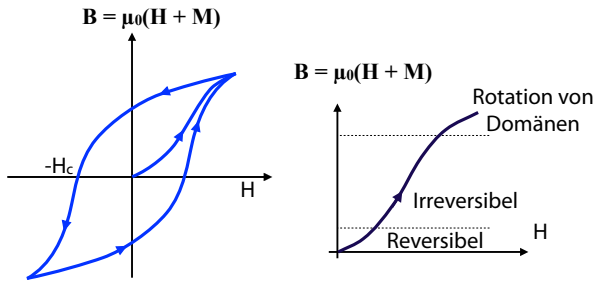


Abbildung 8.74: Links: magnetische Hysterese. Rechts: Reversibles vs. irreversibles Verhalten.

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.

**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

Abbildung 8.75: Remanenz und Koerzitivfeld von magnetische Materialien.

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.

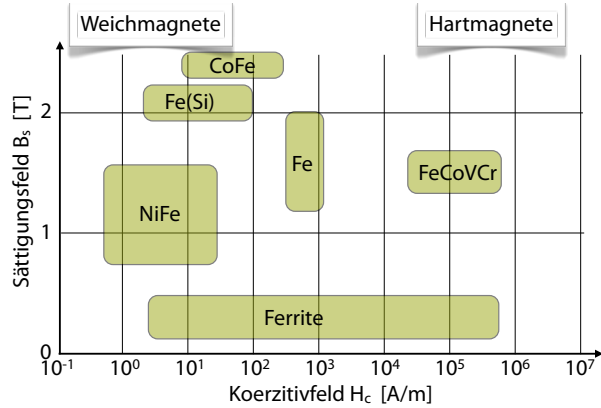


Abbildung 8.76: Übersicht über die magnetischen Eigenschaften unterschiedlicher Werkstoffe.

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 Abb. 8.76!

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 Bedingung 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 unpolarisiert werden.

**8.5.8 Magnetische Nanostrukturen**

Zu den wichtigsten Anwendungen ferromagnetischer Materialien gehören heute magnetische Datenspeicher. Dabei werden binäre Daten so gespei-



chert, 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 einem Ensemble 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.

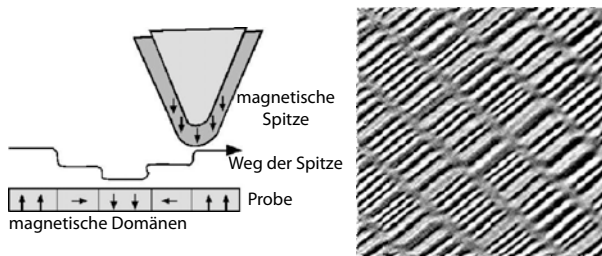


Abbildung 8.77: Links: Prinzip der magnetischen Kraftmikroskopie. Rechts: Strukturen auf einer Festplatte.

Magnetische Strukturen im Bereich von wenigen Nanometern zu untersuchen und abzubilden, erfordert spezifische experimentelle Techniken. Eine dieser Techniken 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 Abb. 8.77 wurden die Strukturen einer magnetischen Festplatte dargestellt.

Magnetische Nanopartikel findet man auch in vielen geologischen Formationen. Sie können genutzt werden, um die zeitliche Veränderung des Erdmagnetfeldes über geologische Zeiträume zu verfolgen.

## 8.5.9 Biomagnetismus

Magnetfelder werden auch von Lebewesen erzeugt und verwendet.

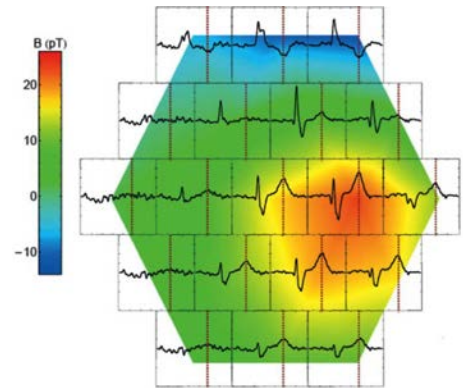


Abbildung 8.78: Magneto-Cardiogramm.

Abb. 8.78 zeigt als Beispiel die Magnetfelder, welche vom Herzen erzeugt werden<sup>14</sup>. Die Farben codieren die Stärke des Feldes als Funktion des Ortes, die Kurven zeigen die zeitliche Abhängigkeit an verschiedenen Orten.

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 um Magnetit.

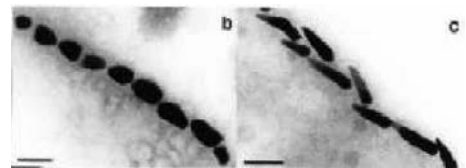


Abbildung 8.79: Magnetische Nanopartikel in magnetotaktischen Bakterien.

Zugvögel verfügen über einen (oder mehrere) 'Magnetkompass', mit denen sie sich orientieren. Diese sind offenbar mindestens teilweise mit Hilfe von magnetischen Molekülen realisiert.

<sup>14</sup>A. Weis, *Europhys. News* 43, 20–23 (2012)

### 8.5.10 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.

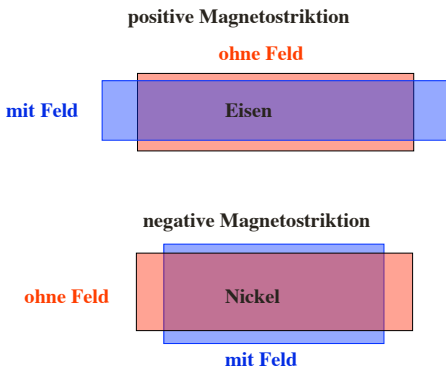


Abbildung 8.80: Magnetostriktion.

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.