

# 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. Bei den entsprechenden Materialien handelt es sich um Isolatoren mit a) abgeschlossenen Schalen: Edelgase, Ionen in Kristallen b) nicht abgeschlossenen Schalen: Übergangsmetalle, seltene Erden. In Kapitel 8.3 behandeln wir die Bewegung freier Elektronen in einem Magnetfeld und ab Kapitel 8.4 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 Magnetisierung bezeichnet wird. Die Flussdichte

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

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

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

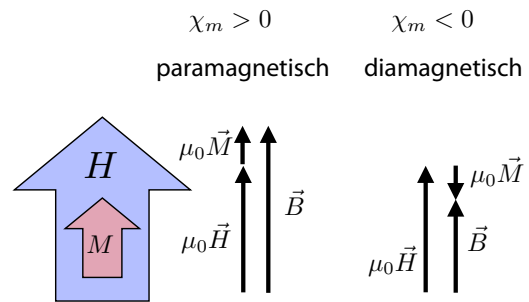


Abbildung 8.1: Addition und Subtraktion von externem Feld und Magnetisierung in paramagnetischen und diamagnetischen Materialien.

In vielen Fällen ist die Magnetisierung proportional zum angelegten Magnetfeld  $\vec{H}$ , so dass

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

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,

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

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

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

	He -1.9	Li <sup>+</sup> -0.7	2 Elektronen
F <sup>-</sup> -9.4	Ne -7.2	Na <sup>+</sup> -6.1	10
Cl <sup>-</sup> -24.2	Ar -19.4	K <sup>+</sup> -14.6	18
Br <sup>-</sup> -34.5	Kr -28	Rb <sup>+</sup> -22.0	36
I <sup>-</sup> -50.6	Xe -43	Cs <sup>+</sup> -35.1	54

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

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

Deshalb wirkt auf magnetische Materialien in einem inhomogenen Magnetfeld eine Kraftdichte

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

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 differenziell geschrieben werden, als die Ableitung der magnetischen Energiedichte nach der Flussdichte.

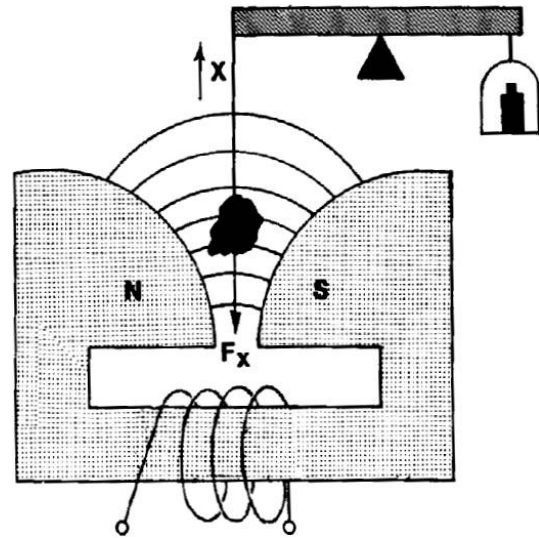


Abbildung 8.3: Kraft auf eine Probe in einem inhomogenen Magnetfeld.

Die Suszeptibilität einer Probe kann u.a. gemessen werden, indem man sie in ein inhomogenes Magnetfeld bringt. Hier wird eine paramagnetische Probe in Richtung zunehmendes Magnetfeld gezogen, eine diamagnetische in Richtung abnehmendes Magnetfeld.

### 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

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

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.

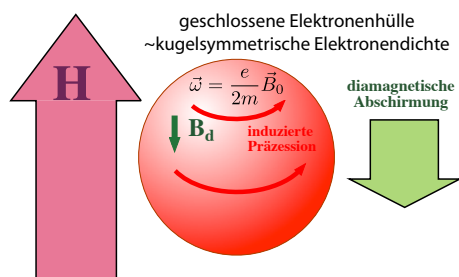


Abbildung 8.4: Diamagnetische Abschirmung.

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

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

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

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

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  $\mu$  für  $Z$  Elektronen 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  $N$  Atomen pro Volumen eine Magnetisierung

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

Die entsprechende Volumenssuszeptibilität beträgt somit

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

	He -1.9	Li <sup>+</sup> -0.7	2 Elektronen
F <sup>-</sup> -9.4	Ne -7.2	Na <sup>+</sup> -6.1	10
Cl <sup>-</sup> -24.2	Ar -19.4	K <sup>+</sup> -14.6	18
Br <sup>-</sup> -34.5	Kr -28	Rb <sup>+</sup> -22.0	36
I <sup>-</sup> -50.6	Xe -43	Cs <sup>+</sup> -35.1	54

Abbildung 8.5: Molare Suszeptibilitäten in Einheiten von  $10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ .

Diese Formel ist in recht guter Übereinstimmung mit den experimentell bei Edelgasen gefundenen

<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!

Werten. Für die schwereren Edelgase nimmt die Suszeptibilität ungefähr mit der Kernladungszahl  $Z$  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 Atomare magnetische Momente

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. Beide haben vergleichbare magnetische Momente, welche stark aneinander gekoppelt sind. Die magnetischen Momente der Kerne sind rund 3 Größenordnungen schwächer.

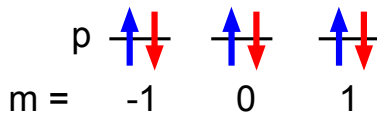


Abbildung 8.6: Vollständig gefüllte p-Schale.

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.

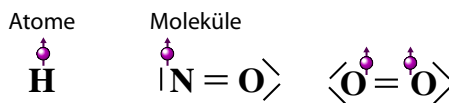


Abbildung 8.7: Teilweise gefüllte Schalen von Atomen und Molekülen.

Lediglich bei Atomen mit nur teilweise gefüllten Schalen, sowie bei wenigen Molekülen (siehe Abb. 8.7) bleibt ein nicht verschwindender Beitrag zum Paramagnetismus. Das permanente magnetische Moment eines Atoms ist proportional zum Gesamtdrehimpuls  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  der

Elektronen:

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

wobei  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis, also das Verhältnis zwischen magnetischem Moment und Drehimpuls bezeichnet,

$$\mu_B = \frac{e \hbar}{2m} = 9,27 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}} = 58 \frac{\mu\text{eV}}{\text{T}}$$

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.

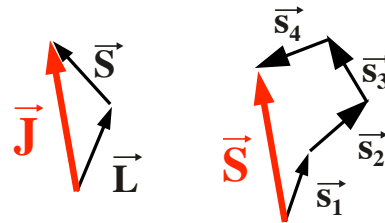


Abbildung 8.8: Addition von Drehimpulsen.

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

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}.$$

Der Gesamtspin  $\vec{S}$  ist 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.

<sup>4</sup>Friedrich Hund (1896 - 1997)

### 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.

Dies entspricht einer Minimierung der Coulomb-Abstoßung der Elektronen.

### 3. Hund'sche Regel:

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

Dies führt zur Minimierung der Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie.

$n$	$l_z = 2, 1, 0, -1, -2$	$S$	$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 8.9: Grundzustand bei teilweise gefüllter d-Schale.

### 8.1.5 Übergangsmetall-Atome

In Atomen mit teilweise gefüllter d-Schale, also in Übergangsmetallen, kann der Spin maximal den Betrag  $5/2$ , 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	${}^3F_4$
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	${}^3I_8$
11	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	3/2	6	15/2	${}^4I_{15/2}$
12	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	1	5	6	${}^3H_6$
13	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	1/2	3	7/2	${}^2F_{7/2}$
14	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	0	0	0	${}^1S_0$

Abbildung 8.10: 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  $J = 8$ .

### 8.1.6 Seltene Erden

Die stärksten magnetischen Eigenschaften findet man allgemein in Übergangsmetallen und vor allem in seltenen Erden, da deren teilweise gefüllte

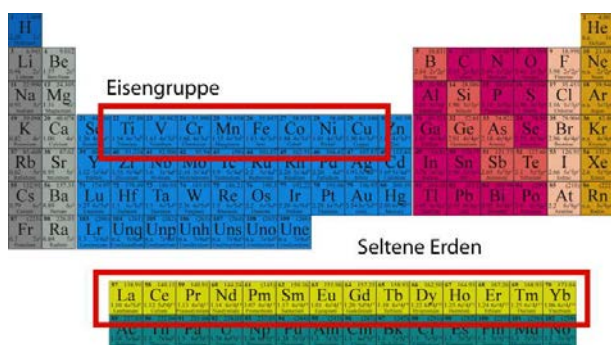


Abbildung 8.11: Die Elemente mit der größten magnetischen Suszeptibilität.

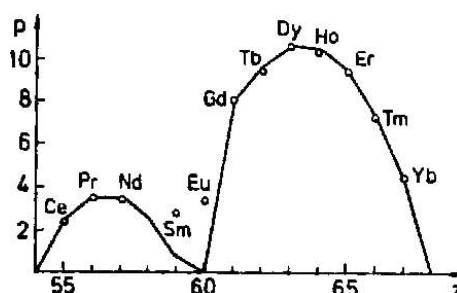
d-, respektive f-Schalen große Bahndrehimpulse und große Gesamtspins ergeben.

Die Stärke der einzelnen magnetische Momente schreibt man gerne in Einheiten des Bohr'schen Magnetons:  $\mu = p\mu_B$ . Hier wird  $p$  als Magnetonezahl bezeichnet. Diese kann im Prinzip aus der Elektronenkonfiguration berechnet werden. Dabei müssen jeweils die effektiven g-Faktoren, welche sich aus der Kombination von Spin- und Bahndrehimpuls ergeben, berücksichtigt werden:  $p = g_J\sqrt{J(J+1)}$ .

Abb. 8.12 zeigt den Vergleich zwischen berechneten und gemessenen effektive Magnetonezahlen für seltene Erden. Man findet eine generell gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Der Maximalwert wird bei  $Dy^{3+}$  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



Ion	Konfiguration	Grundterm	$p$ (berechnet) = $g[J(J+1)]^{1/2}$	$p$ (exp) (Näherung)
$Ce^{3+}$	$4f^15s^2p^6$	$2F_{5/2}$	2,54	2,4
$Pr^{3+}$	$4f^35s^2p^6$	$3H_4$	3,58	3,5
$Nd^{3+}$	$4f^35s^2p^6$	$4I_{9/2}$	3,62	3,5
$Pm^{3+}$	$4f^45s^2p^6$	$5I_4$	2,68	-
$Sm^{3+}$	$4f^55s^2p^6$	$6H_{5/2}$	0,84	1,5
$Eu^{3+}$	$4f^65s^2p^6$	$7F_0$	0	3,4
$Gd^{3+}$	$4f^75s^2p^6$	$8S_{7/2}$	7,94	8,0
$Tb^{3+}$	$4f^85s^2p^6$	$7F_6$	9,72	9,5
$Dy^{3+}$	$4f^95s^2p^6$	$6H_{15/2}$	10,63	10,6
$Ho^{3+}$	$4f^{10}5s^2p^6$	$5I_8$	10,60	10,4
$Er^{3+}$	$4f^{11}5s^2p^6$	$4I_{15/2}$	9,59	9,5
$Tm^{3+}$	$4f^{12}5s^2p^6$	$3H_6$	7,57	7,3
$Yb^{3+}$	$4f^{13}5s^2p^6$	$2F_{7/2}$	4,54	4,5

Abbildung 8.12: Effektive Magnetonezahlen für die Lanthaniden.

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.

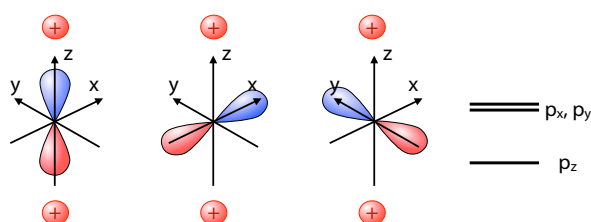


Abbildung 8.13: Aufhebung der Entartung durch asymmetrische Ladungsverteilung.

In diesen Systemen scheint der Bahndrehimpuls unterdrückt zu sein und die magnetischen Eigen-

schaften werden nur noch durch den Spins bestimmt.

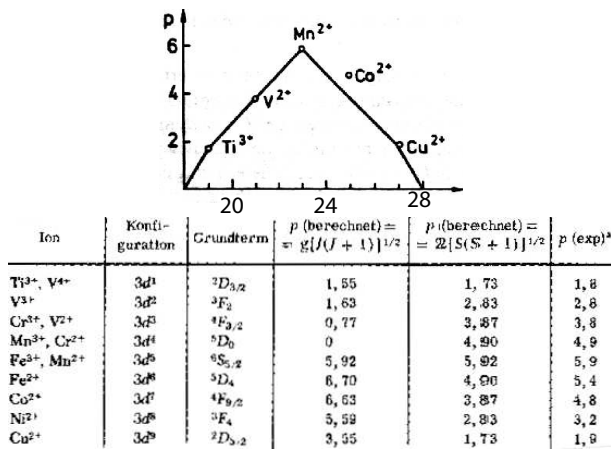


Abbildung 8.14: Effektive Magnetonzahlen für die Elemente der Eisengruppe.

Abb. 8.14 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 Bahndrehimpuls findet man einen Beitrag des Bahndrehimpulses zum Paramagnetismus, der aber wesentlich schwächer ist als der oben diskutierte. Er kommt dadurch zustande, dass im Magnetfeld die Eigenzustände des Systems geändert werden.

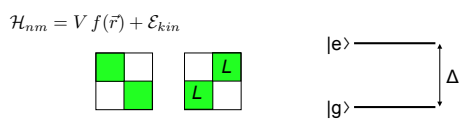


Abbildung 8.15: Zeeman-Wechselwirkung als Störung.

Abb. 8.15 zeigt schematisch den nicht-magnetischen Teil Hamiltonoperator für

$$\mathcal{H}_{nm} = V f(\vec{r}) + \mathcal{E}_{kin}$$

für ein zweidimensionales Subsystem aus dem Grundzustand  $|g\rangle$  und einem angeregten Zustand  $|e\rangle$ . In der Eigenbasis dieses Operators ist der Drehimpulsoperator  $\vec{L}$  nicht diagonal;

er hat somit in erster Ordnung keinen Einfluss auf die Eigenschaften des Systems. Wenn die Aufspaltung  $\Delta$  klein ist, kann die Zeeman-Wechselwirkung jedoch in höherer Ordnung Störungsrechnung das System beeinflussen und die Eigenfunktionen des gestörten Hamiltonoperators enthalten wieder einen Drehimpuls. Die resultierende Suszeptibilität wird

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

wobei  $\langle e |$  einen angeregten Zustand darstellt,  $|g\rangle$  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<sup>5</sup>.

## 8.2 Thermodynamik

### 8.2.1 Statistik im Magnetfeld

In einem Magnetfeld wird die Entartung der Drehimpulszustände 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.

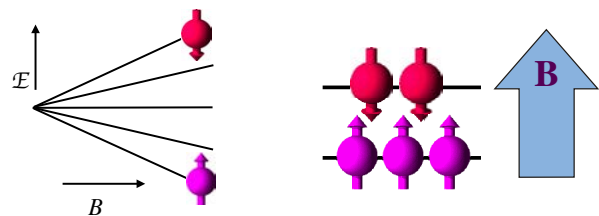


Abbildung 8.16: Energie und Besetzungszahlen der Spin-Zustände im Magnetfeld.

<sup>5</sup> John Hasbrouck Van Vleck, 1899-1980 Nobelpreis 1977.

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

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

Wie in Abb. 8.16 links gezeigt ist sie somit proportional zur Quantenzahl  $m_J$  und zur Stärke des Magnetfelds  $B$ .

Die Besetzung der Zustände bei einer endlichen Temperatur  $T$  ist durch die Boltzmann-Statistik gegeben. Für ein Zweiniveausystem ( $J = 1/2$ ) beträgt sie

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

Wie in Abb. 8.16 rechts gezeigt ist die Besetzung des energetisch niedrigeren Zustands etwas größer. 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

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

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

$$M = \frac{N}{V} J g \mu_B B_J \left( \frac{g_J \mu_B J B}{k_B T} \right). \quad (8.2)$$

Hier stellt

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

die Brillouin-Funktion dar und

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

das Verhältnis von magnetischer zu thermischer Energie.

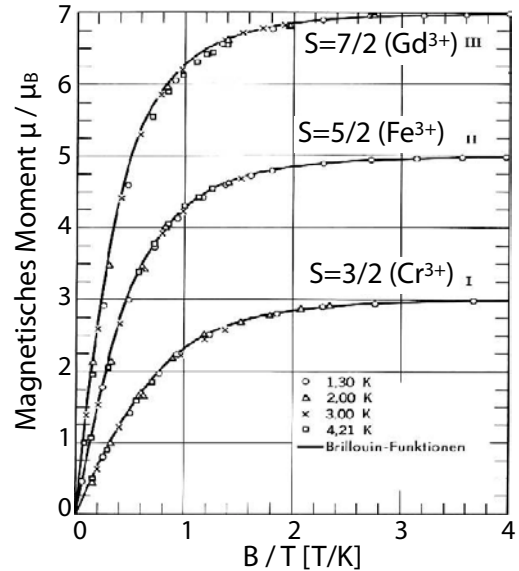


Abbildung 8.17: Brillouin-Funktion für unterschiedliche Spins als Funktion der Magnetfeldstärke.

Abb. 8.17 zeigt das magnetische Moment von unterschiedlichen paramagnetischen Ionen als Funktion des Verhältnisses aus Magnetfeld zur Temperatur. Hier stellen die Kurven (I) Chrom-Kalium-Alaun, (II) Eisen-III-Alaun und (III) Gadolinium-Sulfat-Oktahydrat dar.

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



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

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

### 8.2.2 Klassischer Grenzfall

Im Grenzfall  $J \rightarrow \infty$  geht die Brillouin-Funktion über in die klassische Langevin-Funktion

$$L(x) = \langle \cos \theta \rangle = \coth(x) - \frac{1}{x},$$

mit

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

Hier stellt  $\theta$  den Winkel zwischen dem (klassischen) magnetischen Dipol und dem externen Magnetfeld dar.

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

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

mit

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

$C$  wird als Curie-Konstante bezeichnet und ist gegeben durch

$$C = \mu_0 \frac{N p^2 \mu_B^2}{V 3k_B},$$

während  $p$  die Stärke des magnetischen Momentes über eine effektive Zahl Bohr'scher Magnetonen charakterisiert.

Diese indirekte Proportionalität der magnetischen Suszeptibilität eines paramagnetischen Systems zur Temperatur wird als Curie-Gesetz bezeichnet. Abb. 8.18 zeigt als Beispiel die Temperaturabhängigkeit des Kehrwerts der Suszeptibilität eines Gadoliniumsalses als Funktion der Temperatur.

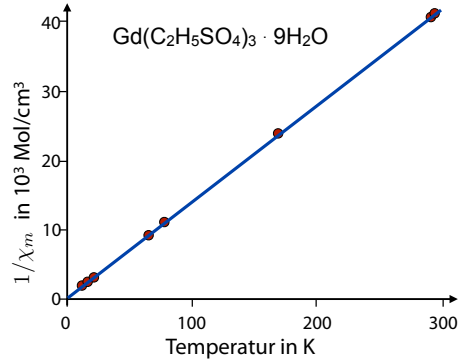


Abbildung 8.18: Kehrwert der magnetischen Suszeptibilität als Funktion der Temperatur.

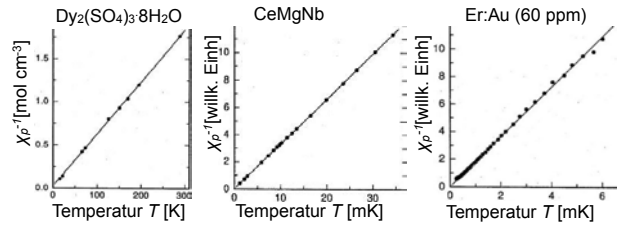


Abbildung 8.19: Kehrwert der magnetischen Suszeptibilität als Funktion der Temperatur für unterschiedliche Materialien.

Abb. 8.19 zeigt das Verhalten für unterschiedliche Materialien. Im Hochtemperaturbereich ist die Proportionalität von  $\chi$  und  $1/T$  meist sehr gut erfüllt.

Das Curie-Gesetz ist jedoch ein klassischer Grenzfall. Bei quantenmechanischen Systemen findet man eine Abweichung vom linearen Verhalten wenn die Momente weitgehend parallel ausgerichtet sind. Dies wird durch die Brillouin-Funktion (8.2) bestimmt. Abbildung 8.20 vergleicht experimentelle Daten mit den Voraussetzungen des Curie-Gesetzes und der Quantenmechanik.

### 8.2.3 Freies Elektronengas

In Metallen würde man aufgrund der großen Zahl von Elektronen zunächst einen starken Paramagnetismus erwarten. In Wirklichkeit findet man

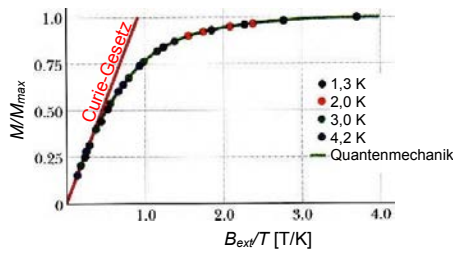


Abbildung 8.20: Magnetisierung eines Chromsalzes als Funktion von Temperatur und Magnetfeld.

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 8.3.

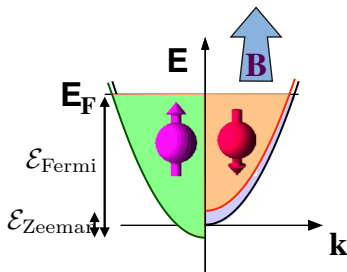


Abbildung 8.21: Verschiebung der Spinzustände von freien Elektronen im Magnetfeld.

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  $\mathcal{E}_F$ ,

$$\frac{\Delta N}{N} \approx \frac{\mathcal{E}_{\text{Zeemann}}}{\mathcal{E}_{\text{Fermi}}} = \frac{\mu B}{\mathcal{E}_F}.$$

Damit wird die Magnetisierung

$$M = \frac{\Delta N}{V} \mu = \frac{N}{V} \frac{\mu^2 B}{\mathcal{E}_F}$$

und die Suszeptibilität

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

also indirekt proportional zur Fermienergie und unabhängig von der Temperatur. Dies wird als Pauli-Paramagnetismus der Leitungselektronen bezeichnet.

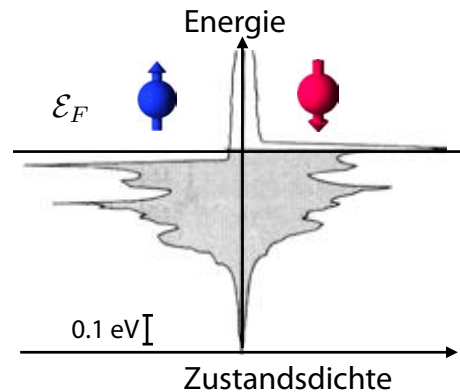


Abbildung 8.22: Zustandsdichte und Fermienergie für die Subbänder von Nickel. [4]

Abb. 8.22 zeigt als Beispiel die berechneten Zustandsdichten für die beiden Spin-Bänder von Nickel.

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

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

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.

### 8.2.4 Zusammenfassung und Überblick

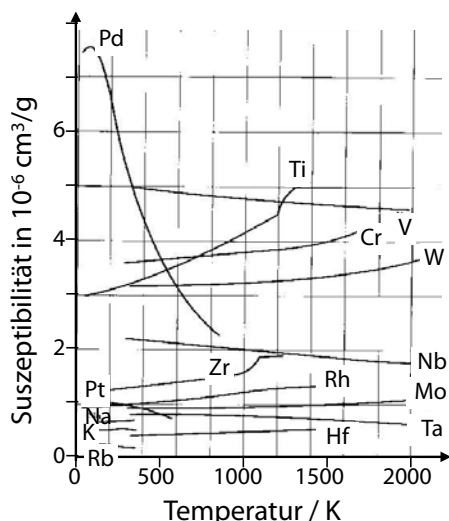


Abbildung 8.23: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von Metallen, normiert auf die Dichte der Metalle.

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,  $\mu B/k_B T_F$ .

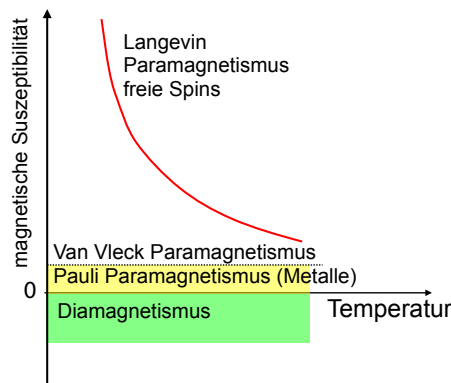


Abbildung 8.24: Vergleich der temperaturabhängigen Suszeptibilität von unterschiedlichen Materialtypen.

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 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.

### 8.2.5 Magnetische Kühlung

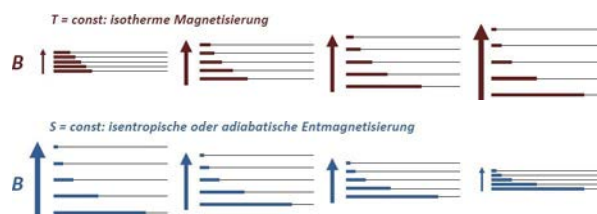


Abbildung 8.25: Thermodynamischer Zyklus für die Kühlung eines Materials über adiabatische Demagnetisierung.

Die Abhängigkeit der Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände von Temperatur und Magnetfeldstärke kann auch genutzt werden, um ein Material zu kühlen. Abb. 8.25 zeigt die entscheidenden Schritte des entsprechenden thermodynamischen Kreisprozesses. Dafür wird die vorgekühlte Probe zunächst isotherm (also in Kontakt mit dem Wärmebad) magnetisiert. Je höher das Magnetfeld, desto höher die Besetzung der energetisch niedrigeren Zustände. Dabei wird somit Entropie aus dem System entfernt.

Im zweiten Schritt wird der Kontakt zum Wärmebad soweit wie möglich unterdrückt, während das Magnetfeld wieder reduziert wird. Dabei wird deshalb die Entropie des Systems weitgehend konstant gehalten. Bei konstanten Populationen in einem schwächeren Magnetfeld ist die effektive Temperatur des Spinsystems somit niedriger. Der Zyklus kann prinzipiell beliebig häufig wiederholt werden.

### 8.3 Bahn-Quantisierung in einem Magnetfeld

#### 8.3.1 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 (5.15)

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = q \frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{B}. \quad (8.3)$$

Hier stellt  $q$  die Ladung dar. Somit steht die Lorentzkraft immer senkrecht auf dem Magnetfeld und auf der Bewegungsrichtung. Integriert ergibt dies

$$\hbar \vec{k} = \hbar \vec{k}_0 + q\vec{r} \times \vec{B}, \quad (8.4)$$

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.

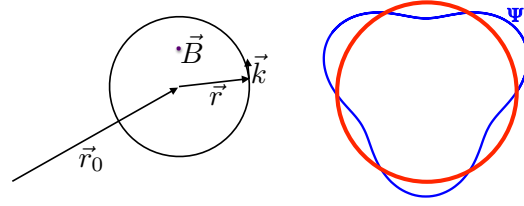


Abbildung 8.26: Links: Kreisbahn senkrecht zum Magnetfeld. Rechts: Bahn-Quantisierung.

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

$$\oint \vec{p} \cdot d\vec{r} = (n + \gamma)h, \quad (8.5)$$

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 (8.5)

$$\hbar \oint \vec{k} \cdot d\vec{r} + q \oint \vec{A} \cdot d\vec{r} = (n + \gamma)h. \quad (8.6)$$

Aus Gleichung (8.4) mit  $k_0 = 0$  erhalten wir

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

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 Einheitsvektor senkrecht zur Bahnebene ist. Der Betrag des Integrals entspricht also gerade der doppelten eingeschlossenen Fläche.  $\Phi = \pi r^2 \vec{B} \cdot \vec{n}$  ist der gesamte magnetische Fluss durch die Schleife.

### 8.3.2 Quantisierung des Flusses

Das zweite Integral in (8.6) 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.

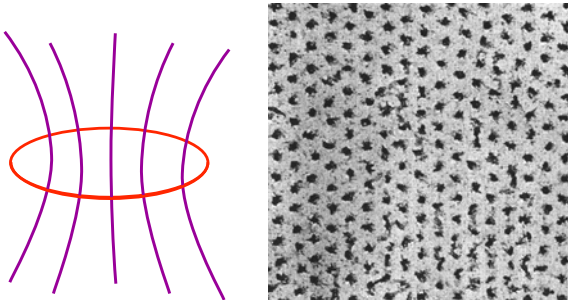


Abbildung 8.27: Quantisierung des magnetischen Flusses und Bild eines Gitters von Flussquanten.

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

$$\begin{aligned} \Delta\Phi &= \Phi_n - \Phi_{n-1} = \frac{h}{e} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{1,66 \cdot 10^{-19} \text{ As}} \\ &= 4 \cdot 10^{-15} \text{ Tm}^2. \end{aligned}$$

Ähnliche Flussquanten sind bekannt bei Supraleitern vom Typ II, wo sie auch direkt beobachtet

werden können (siehe Abb. 8.27). Allerdings unterscheidet sich dort die Ladung im Nenner um einen Faktor 2.

Im Folgenden interessiert uns nicht nur die Bahn im Ortsraum, sondern auch im reziproken (d.h.  $k$ -) Raum. Aus der Bewegungsgleichung (8.3) wissen wir, dass der  $k$ -Vektor senkrecht auf dem Ortsvektor steht und dass die Länge eines Weges  $\Delta r$  zur Länge eines Wellenvektorelementes  $\Delta k$  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

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

Für die Fläche  $S_n = \pi k_n^2$  der Bahn im  $k$ -Raum gilt damit

$$S_n = (n + \gamma) \frac{h e^2 B}{e \hbar^2} = (n + \gamma) \frac{2\pi e B}{\hbar}, \quad (8.7)$$

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  $n \propto \sqrt{n}$ .

### 8.3.3 Landau-Zustände

Diese Zustände werden als Landau-Niveaus bezeichnet. Ihre kinetische Energie wird geschrieben als

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

<sup>6</sup>Lew Dawidowitsch Landau (1908 - 1968)

mit  $m^*$  als effektive Masse. Wir können den Impuls durch die Beziehung zwischen Radius und Fläche im  $k$ -Raum bestimmen,  $\pi k_n^2 = S_n$ , wobei  $S_n$  durch Gleichung (8.7) gegeben ist. Damit wird die Energie

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_n &= \mathcal{E}_{kin} = \frac{\hbar^2 S_n}{2\pi m^*} = \frac{\hbar^2}{2\pi m^*} (n + \gamma) \frac{2\pi eB}{\hbar} \\ &= \hbar \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{eB}{m^*} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c \end{aligned} \quad (8.8)$$

mit

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

Der niedrigste Zustand hat hier den Index 0. Wie bei einem harmonischen Oszillator finden wir eine unendliche Folge von äquidistanten Energieniveaus.

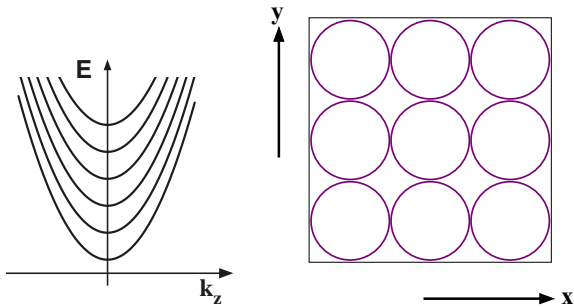


Abbildung 8.28: Energien und Bahnkurven von Landau-Zuständen.

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. Abb. 8.28 zeigt links schematisch die Energie als Funktion von  $k_z$ . Die übereinander liegenden Parabeln gehören zu unterschiedlichen Werten von  $n$ . Rechts sind die Bahnkurven in der  $xy$ -Ebene dargestellt.

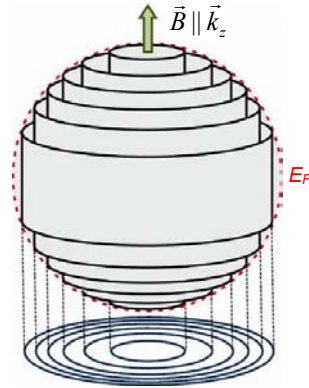


Abbildung 8.29: Landau-Röhren und Fermi-Kugel.

Die erlaubten Elektronenzustände im Magnetfeld liegen auf den sog. Landau-Röhren, wie in Abb. 8.29 gezeigt. Diese sind durch zwei Eigenschaften charakterisiert:

- (1) Der Umlauf eines Elektrons senkrecht zu  $B$  erfolgt auf einer Fläche konstanter Energie.
- (2) Die zwischen aufeinanderfolgenden Röhren eingeschlossene Fläche  $\Delta S$  ist konstant.

Mit Magnetfeld liegen die besetzten Zustände auf den Flächen der Landau-Röhren, die (außer für sehr große  $B$ ) in der Fermi-Kugel liegen.

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.

### 8.3.4 Entartung

Diese Bahnen sind im  $k$ -Raum stark entartet. Die Entartung erhält man 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 ( $\rightarrow$  Abb. 8.28 rechts). Dies entspricht einem Anstieg der Entartung.

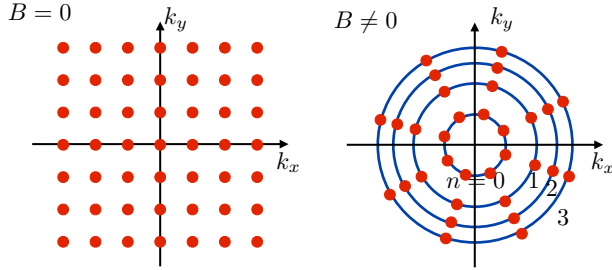


Abbildung 8.30: Landau-Zustände im  $k$ -Raum.

Das gleiche Resultat erhält man auch über eine entsprechende Diskussion im  $k$ -Raum. Wie in der linken Seite von Abb. 8.30 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 (8.7)  $\propto (n + 1/2)$  zunimmt. Die Winkelposition der Zustände hat keine Bedeutung. Diese Abbildung soll nur veranschaulichen, dass jedes Landau-Niveau mit gleich vielen Zuständen besetzt ist.

Der Flächenunterschied zwischen zwei Bahnen  $n$  und  $n + 1$  ist somit

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

In dieser Fläche befinden sich

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

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.

### 8.3.5 Besetzung und Gesamtenergie

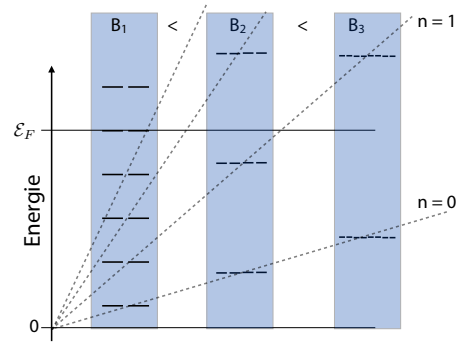


Abbildung 8.31: Energie der Landau-Zustände und Entartungsgrad in unterschiedlichen Magnetfeldern  $B_1 < B_2 < B_3$ .

Abb. 8.31 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 gemäß Gleichung (8.8) 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 groß genug wird, dass der Entartungsgrad  $D$  die Zahl  $N$  der Elektronen übersteigt:

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

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, sinkt die Energie des Gesamtsystems mit abnehmender Stärke des Magnetfeldes.

Sinkt die Magnetfeldstärke unter diesen Wert, so springt das Fermi-Niveau zum zweiten Landauni-

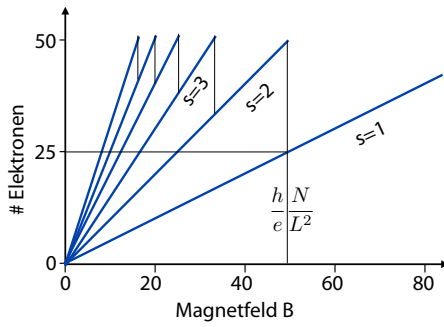


Abbildung 8.32: Besetzung der Landau-Niveaus als Funktion der Magnetfeldstärke.

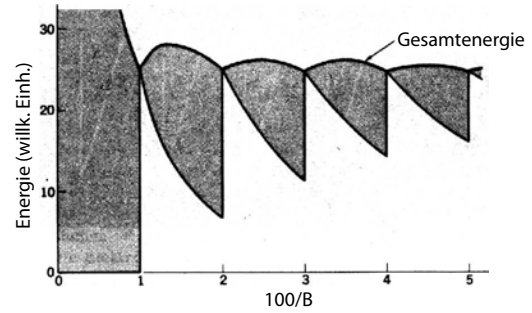


Abbildung 8.33: Gesamte Energie der besetzten Landauzustände als Funktion der Magnetfeldstärke.

veau. In Abb. 8.32 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.

### 8.3.6 De Haas - van Alphén Effekt

Damit hängt die Gesamtenergie in nicht-monotoner Weise von der Stärke des Magnetfeldes ab. In Abb. 8.33 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 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: jeweils wenn ein weiteres Landau-Niveau die Fermienergie erreicht, d.h. wenn

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

Die entsprechenden Felder sind somit

$$\frac{1}{B} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{e\hbar}{m^* \mathcal{E}_F}$$

Die Periode beträgt deshalb

$$\Delta \frac{1}{B} = \frac{e\hbar}{m^* \mathcal{E}_F}.$$

Einen anderen Ausdruck für die Periode erhält man aus Gleichung (8.7) für die Fläche  $S_n$  der Kreisbahn im  $k$ -Raum:

$$\Delta \frac{1}{B} = \frac{2\pi e}{S_n \hbar}.$$

Die Periode ist somit ein direktes Maß für  $S_n$ .

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

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



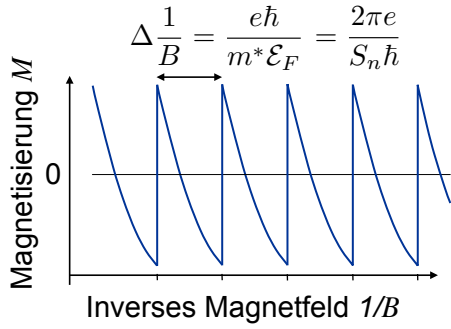


Abbildung 8.34: Oszillatorische Abhängigkeit der Magnetisierung von der inversen Magnetfeldstärke.

Somit erwarten wir auch bei der Magnetisierung eine Periodizität in  $1/B$ . Dies wird als 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.

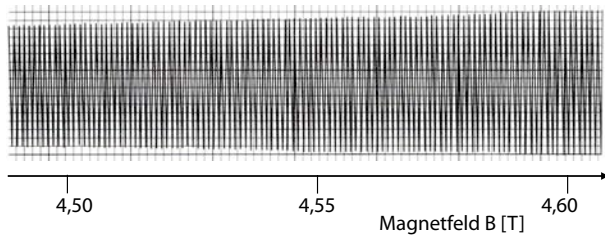


Abbildung 8.35: Gemessene Abhängigkeit der Magnetisierung von Gold von der inversen Magnetfeldstärke.

Der Effekt kann benutzt werden, um Fermiflächen zu bestimmen. Bei Alkalimetallen sind die Fermiflächen sehr nahe bei einer Kugel, mit Abweichungen im Bereich von  $\approx 10^{-4}$ .

Die umschlossene Fläche im  $k$ -Raum ist

$$S = \pi k_{\perp}^2(n) = \frac{2\pi e}{\hbar} \left(n + \frac{1}{2}\right) B.$$

Die Fläche zu einem gegebenen  $n$  ist

$$\Delta S_{(n)} = (S_n - S_{n-1}) = \frac{2\pi e}{\hbar} B.$$

Dies entspricht im Realraum

$$\Delta A = \pi \Delta r^2 = \frac{4\pi^2}{\Delta S} = \frac{2\pi \hbar}{eB} = \frac{h}{eB}.$$

Dies entspricht einer Quantisierung des Flusses mit Einheiten

$$\Delta \Phi = B \Delta A = \frac{h}{e}.$$

Aufgrund des oszillatorischen Verhaltens der Gesamtenergie  $U$  des Elektronengases im Magnetfeld zeigen viele Größen charakteristische Oszillationen in hohen Magnetfeldern. Diese Effekte sind allerdings nur bei tiefen Temperaturen (und sehr reinen Proben) zu beobachten.

Bei  $T = 0$  stellt die Fermi-Energie eine scharfe Grenze dar und alle Landau-Niveaus sind voneinander klar getrennt. Wenn die "Aufweichung"  $k_B T$  der Fermi-Kugel durch die Temperatur  $T$  von der Größenordnung des Energieabstandes der Landau-Niveaus ist, verschwinden alle Oszillationen. Die entsprechende Temperatur lässt sich abschätzen aus

$$\hbar \omega_c \approx k_B T \rightarrow T \approx \frac{\hbar e B}{m k_B} \approx B 1,4 \frac{\text{K}}{\text{T}}.$$

Für  $B = 1\text{T}$  ergibt sich  $T = 1,4 \text{ K}$ .

### 8.3.7 Messung von Fermiflächen

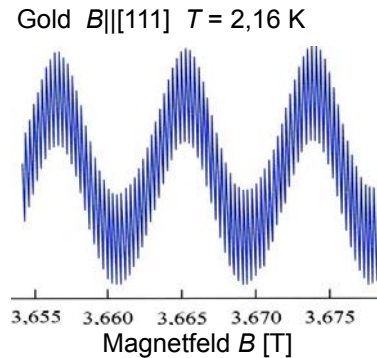


Abbildung 8.36: deHaas-van Alphen Oszillationen von Gold in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung.

Abb. [8.36](#) zeigt als Beispiel die Magnetisierung von Gold als Funktion des Magnetfeldes in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Das Signal entspricht einer Überlagerung von zwei Oszillationen mit unterschiedlicher Periode. Diese entsprechen einer

Bahn um die gesamte Fermifläche (“Bauch”) und einer um die Ausbuchtung (“Hals”). Das gleiche Verhalten findet man bei anderen Edelmetallen, mit etwas unterschiedlichen Oszillationsperioden, welche die unterschiedliche Form der Fermiflächen anzeigen.

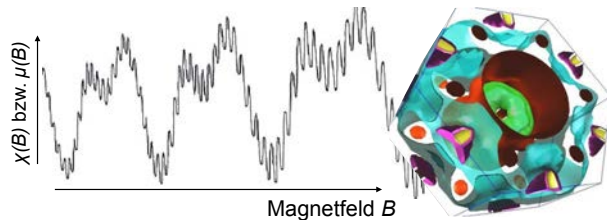


Abbildung 8.37: deHaas-van Alphen Oszillationen von Rhenium und die zugehörige Fermifläche.

Komplexere Fermiflächen geben entsprechend weitere Oszillationsperioden. Abb. 8.37 zeigt als Beispiel das entsprechende Signal für Rhenium und die zugehörige Fermifläche.

Neben den nahezu kreisförmigen Bahnen gibt es weitere geschlossene Bahnen, sowie auch sogenannte „offene“ Bahnen (im  $k$ -Raum), welche leichter im periodischen Zonenschema sichtbar sind.

Nicht nur die Magnetisierung zeigt ein oszillatorisches Verhalten als Funktion des Magnetfeldes. Ähnliches Verhalten findet man für weitere Größen, wie z.B. den Magnetwiderstand (Shubnikov de Haas-Effekt), die Schallabschwächung, die Wärmekapazität, die Wärmeleitfähigkeit oder die Thermospaltung.

### 8.3.8 Quanten-Hall Effekt

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

Beide zeigen, wie in Abb. 8.38 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

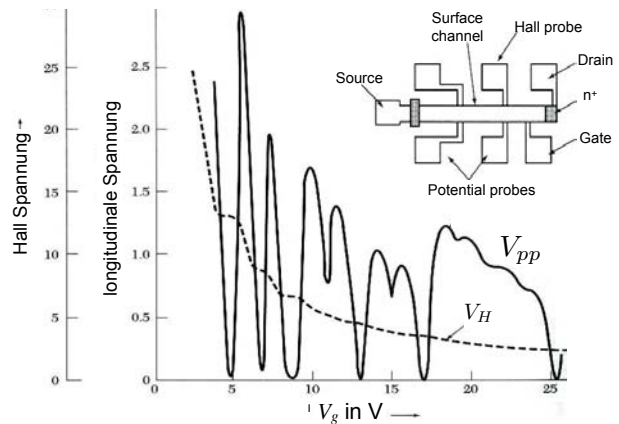


Abbildung 8.38: Messprinzip und Messresultate für den ganzzahligen Quanten-Hall Effekt.

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.

## 8.4 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.

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

### 8.4.1 Magnetische Ordnung

Im Falle des Diamagnetismus und des Paramagnetismus hatten wir eine lineare Beziehung zwischen äußerem Magnetfeld und der Magnetisierung der Probe angenommen. Ferromagne-

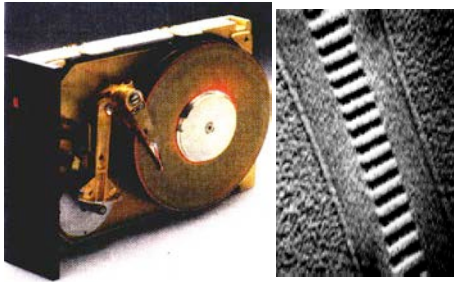


Abbildung 8.39: Festplatte als magnetischer Datenspeicher und Bitmuster auf der Festplatte.

tische und verwandte Materialien hingegen besitzen auch in Abwesenheit eines äußeren Feldes eine nichtverschwindende Magnetisierung; würde man ein solches Material als Paramagnet beschreiben, so müsste man die Suszeptibilität unendlich werden:

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

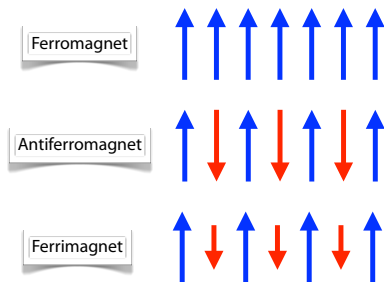


Abbildung 8.40: Unterschiedliche Arten magnetischer Ordnung.

Ferromagnetismus bedeutet, dass die atomaren magnetischen Momente im Festkörper parallel ausgerichtet sind. Daneben gibt es andere Arten von spontaner magnetischer Ordnung, wie in Abb. 8.40 gezeigt. Beim Antiferromagnetismus, sind benachbarte Momente entgegengesetzt ausgerichtet. 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.

#### 8.4.2 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. 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 antisymmetrisiert 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

$$\mathcal{H}_J = -J_{ik} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_k \quad (8.9)$$

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.

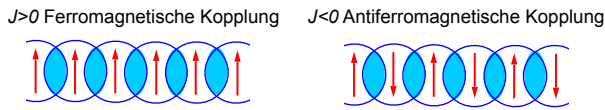


Abbildung 8.41: Vorzeichen der Kopplungskonstanten und resultierender Grundzustand.

Je nach Vorzeichen der Kopplungskonstanten sind die magnetischen Momente im Grundzustand parallel (ferromagnetisch) oder antiparallel (antiferromagnetisch) geordnet. Abb. 8.41 zeigt die entsprechende Ordnung im eindimensionalen Modell.

Der Ausdruck (8.9) gilt für eine isotrope Umgebung. Im Festkörper ist die Wechselwirkung im Allgemeinen anisotrop. Im Ising-Modell erfolgt die Kopplung nur über die  $z$ -Komponenten. Für die Wechselwirkung zwischen 2 Momenten lautet der Kopplungsoperator dann

$$\mathcal{H}_{\text{Ising}} = -J S_z^{(1)} S_z^{(2)}.$$

Im anderen Extremfall erfolgt die Kopplung nur über die transversalen Komponenten:

$$\mathcal{H}_{xy} = -J \left( S_x^{(1)} S_x^{(2)} + S_y^{(1)} S_y^{(2)} \right).$$

Nicht in allen Fällen wechselwirken die magnetischen Ionen über direkten Überlapp der Elektronenhüllen der Spin-tragenden Ionen. Sind sie durch unmagnetische Atome getrennt, so kann die Austauschwechselwirkung durch diese vermittelt werden; dies wird als Superaustausch bezeichnet. Ein typisches Beispiel ist MnO:  $\text{Mn}^{2+}$

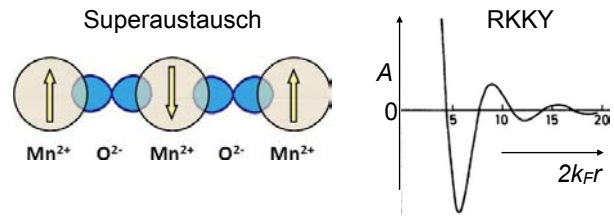


Abbildung 8.42: Indirekte Austauschwechselwirkung.

ist magnetisch,  $\text{O}^{2-}$  nicht. Wie in Abb. 8.42 links dargestellt, führt dies zu einer antiferromagnetischen Kopplung.

Eine weitere Variante findet man bei seltenen Erden. Hier sind die  $4f$  Elektronen magnetisch, überlappen aber kaum. In diesem Fall erfolgt die Vermittlung des Ferromagnetismus durch die Leitungselektronen. Diese Art der Wechselwirkung wird als RKKY-Wechselwirkung<sup>7</sup> bezeichnet. Je nach Abstand kann ihr Vorzeichen positiv oder negativ sein, wie in Abb. 8.42 rechts dargestellt.

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

$$B_E = \lambda M, \tag{8.10}$$

wobei  $B_E$  als Austauschmagnetfeld bezeichnet wird und  $\lambda$  eine Kopplungskonstante darstellt.

<sup>7</sup>M.A. Ruderman, C. Kittel, T. Kasuya und K. Yosida

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 (8.10) 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  $T\mu_0 > C\lambda$ .

### 8.4.4 Phasenübergang

Die formale Suszeptibilität (gültig für kleine Felder) ist

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B_a} = \frac{\mu_0 C}{T\mu_0 - C\lambda} = \frac{C}{T - T_c} \quad (8.11)$$

mit

$$T_c = \frac{C\lambda}{\mu_0}. \quad (8.12)$$

Sie hat demnach eine Singularität bei der kritischen Temperatur  $T_c$ . Diese Temperatur wird als Curie-Temperatur bezeichnet und markiert das spontane Auftreten einer Magnetisierung.

Im Bereich oberhalb der Curie-Temperatur verhält sich das Material paramagnetisch. Der Ausdruck (8.11) für die Suszeptibilität 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

$$\chi \propto \frac{1}{(T - T_c)^\gamma} \quad M \propto \frac{1}{(T - T_c)^\beta}.$$

Die beiden kritischen Exponenten sollten in der Theorie  $\gamma = 4/3$ , respektive  $\beta = 1/3$  betragen. Experimentelle Daten sind in dieser Größenordnung, wie in Tabelle 8.1 gezeigt.

	$\gamma$	$\beta$	$T_c$ in K
Fe	1,33	0,34	1043
Co	1,21		1388
Ni	1,35	0,42	627
Gd	1,3		292
CrO <sub>2</sub>	1,63		386
CrBr <sub>3</sub>	1,215	0,368	33

Tabelle 8.1: Kritische Exponenten  $\gamma$  und  $\beta$  und kritische Temperatur  $T_c$  für verschiedene Materialien.

Wir können den Ausdruck (8.12) 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  $\lambda \approx 5000$ , 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 Wechselwirkung der magnetischen Momente, die bei Eisen ca. 0.1 T entspricht.

### 8.4.5 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  $M$  aufgelöst werden. Wir können jedoch einen Überblick über die selbstkonsistenten Lösungen erhalten, wenn wir die folgenden reduzierten Variablen für Magnetisierung und Temperatur einführen:

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

Die relative Magnetisierung  $m$  ist hier auf die maximale Magnetisierung  $N\mu/V$  normiert und die relative Temperatur  $t$  auf die Referenztemperatur

$$T_{ref} = \frac{\mu \lambda M_{max}}{k_B} = \frac{N\mu^2 \lambda}{k_B V}.$$

Damit wird

$$m = \tanh \frac{m}{t}. \tag{8.13}$$

Offensichtlich ist  $m = 0$  immer eine Lösung.

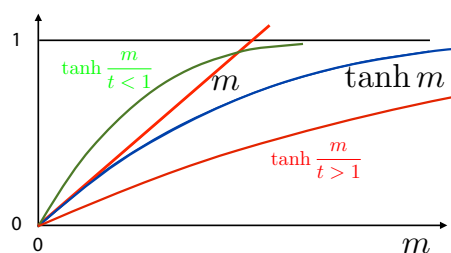


Abbildung 8.43: Grafische Lösung von Gleichung (8.13).

Für  $t > 1$  (d.h.  $T > T_c$ ) ist dies die einzige Lösung. Für  $t < 1$ , d.h. unterhalb der Curie-Temperatur, 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.

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

Die zweite, nichttriviale Lösung entspricht der Spontanmagnetisierung des Systems, also derjenigen Magnetisierung, die ohne äußeres Magnetfeld auftritt.

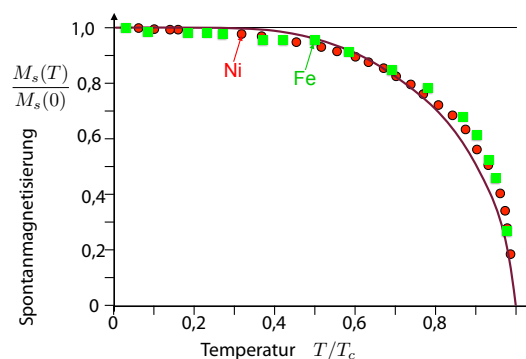


Abbildung 8.44: Spontanmagnetisierung von Ni und Fe als Funktion der Temperatur.

Abb. 8.44 zeigt die Spontanmagnetisierung als Funktion der Temperatur. Beim absoluten Nullpunkt ( $T = 0$ ) ist sie maximal ( $m = 1$ ) und sinkt bis zum Phasenübergang kontinuierlich ab.

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
MnOFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	410	–	5,0	573
FeOFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	480	–	4,1	858
NiOFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	270	–	2,4	858
CuOFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	135	–	1,3	728
MgOFe <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

Tabelle 8.2: Spontanmagnetisierung verschiedener Stoffe in Gauß, effektive Magnetonzahl und Curie-Temperatur.

Tabelle 8.2 zeigt typische Werte für die Spontanmagnetisierung  $M_S$ . Sie liegen bei einigen 100 bis etwa 2000 G. Spezielle Legierungen, welche in der Tabelle nicht aufgeführt sind, erreichen noch etwas höhere Werte.

### 8.4.6 Magnetonzahl

Die Größe der Spontanmagnetisierung 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 Spontanmagnetisierung am absoluten Nullpunkt dar,  $N$  die Teilchendichte und  $\mu_B$  das Bohr'sche Magneton. Die Magnetonzahl entspricht somit der Stärke der Elementarmagnete in Einheiten des Bohr'schen Magnetons. Sie erreicht relativ hohe Werte für seltene Erden mit großen Spin-Quantenzahlen und ist klein für Elemente mit verschwindendem Spin. Die experimentell gefundene Zahl ist meistens nicht ganze Zahlen.

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.

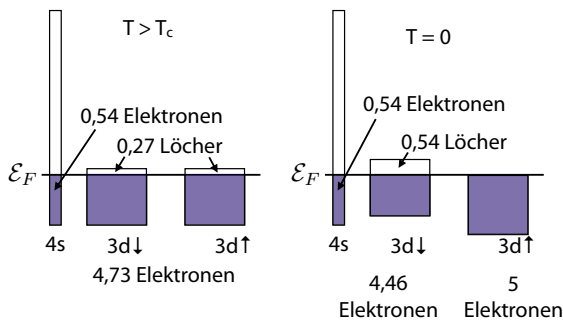


Abbildung 8.45: Teilweise gefüllte überlappende Bänder in Nickel.

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. 8.45) sind beide Subbänder gleich stark gefüllt und die Magnetisierung verschwindet. Am absoluten Nullpunkt (rechte Seite in Abb. 8.45) hebt die Austauschwechselwirkung die Entartung der Spinzustände auf; sie hebt bzw. senkt die Subbänder um mehr als  $\Delta = 0.5$

eV. Damit ist ein Subband des 3d-Bandes nun vollständig aufgefüllt, während das andere noch schwächer besetzt ist. Der Magnetismus kommt durch die Besetzungszahldifferenz zustande, also z.B. durch die 0.54 Löcher pro Atom im 3d Subband. Die Zahl der Elektronen im 4s-Band wird nicht verändert, sein Beitrag zur Magnetisierung ist klein und kann vernachlässigt werden.

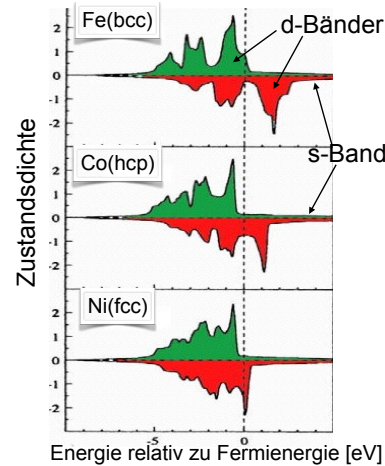


Abbildung 8.46: Subbänder bei Fe, Co und Ni.

Der Effekt tritt in ähnlicher Form bei Eisen, Kobalt und Nickel auf, wie in Abb. 8.46 gezeigt.

### 8.4.7 Angeregte Zustände

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

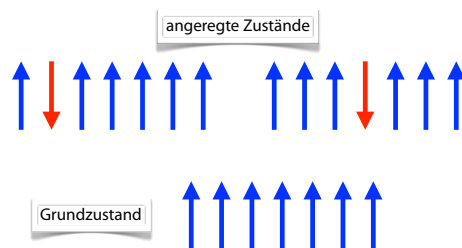


Abbildung 8.47: Angeregte Spinzustände.

Angeregte Zustände entsprechen Beimischungen von Spins mit entgegengesetzter Orientierung, wie in Abb. 8.47 gezeigt.

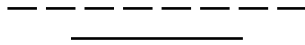


Abbildung 8.48: Entartung der angeregten Spin-zustände.

Während der Grundzustand (alle Spins parallel) nicht entartet ist, erhält man für  $N$  Spins  $N$  Zustände, die um eine doppelte Wechselwirkung darüber liegen. Abb. 8.48 zeigt schematisch die unterschiedliche Anzahl entarteter Zustände für  $N = 8$ .



Abbildung 8.49: Verteilung der Anregung.

Allerdings sind die in Abb. 8.47 gezeigten Zustände 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. Das Resultat ist eine kontinuierliche Variation der Orientierung, wie in Abb. 8.49 gezeigt.

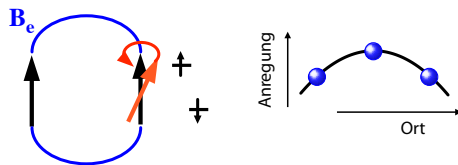


Abbildung 8.50: Links: Präzession im Feld des Nachbarspins. Rechts: Ortsabhängige Anregung.

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,  $S_z^\alpha \cong S$ . In diesem 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. Die Bewegungsgleichung ähnelt somit einer 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.

### 8.4.8 Spinwellen

Wir setzen deshalb die Lösung als eine ebene Welle an,

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

wobei  $p$  den Index des Spins darstellt,  $a$  die Gitterkonstante und  $k$  und  $\omega$  den Wellenvektor und



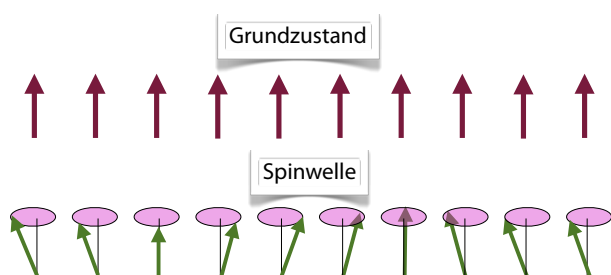


Abbildung 8.51: Grundzustand und Anregung als Spinwelle.

die Frequenz. Einsetzen in die Bewegungsgleichung ergibt

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

Daraus erhalten wir die Dispersionsrelation

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

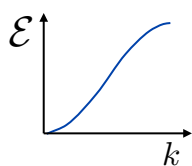


Abbildung 8.52: Dispersionsrelation der Spinwelle.

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

$$\hbar\omega = 2JSk^2 a^2. \quad (8.14)$$

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.

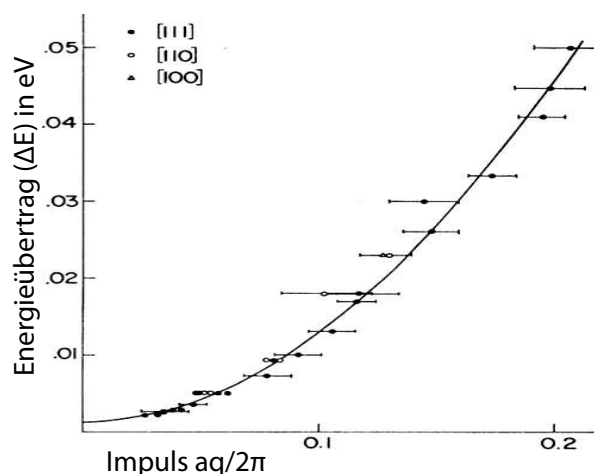


Abbildung 8.53: Dispersionsrelation der Spinwellen in  $\text{Co}_{92}\text{Fe}_8$ . [16]

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. Abb. 8.53 zeigt als Beispiel eine Messung an einer ferromagnetische Kobalt-Eisen Verbindung. Die Proportionalitätskonstante  $2JSa^2$  beträgt für Fe, Co, Ni 0.28, 0.5, und  $0.36 \text{ eV \AA}^2$ . Die Energie von Magnonen mit kurzen Wellenlängen kann also recht erheblich sein, was eine direkte Folge der enormen Austauschenergie ist.

Die parabolische Dispersion (8.14) ist eine Näherung für große Wellenlängen. Wird die Wellenlänge vergleichbar mit der Gitterkonstanten, findet man erhebliche Abweichungen, wie in Abb. 8.54 für Nickel gezeigt. Die Messdaten stammen aus der magnetischen Neutronenstreuung. Bei höheren Energien (schraffierter Bereich) tragen auch Einzelelektronenanregungen bei und außerdem ist die Nächste-Nachbar-Näherung nicht mehr anwendbar.

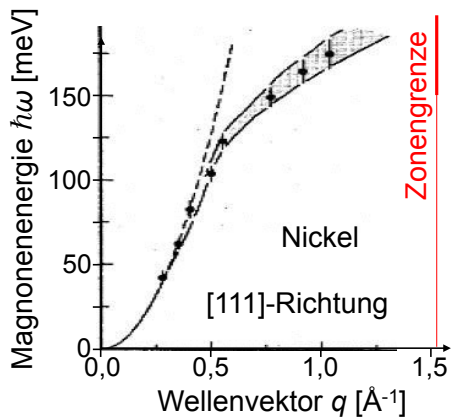


Abbildung 8.54: Magnon-Dispersion von Nickel.

### 8.4.9 Beispiele

Das hier diskutierte Modell ist natürlich stark vereinfacht. So wurde insbesondere die Anisotropie der Wechselwirkungen nicht berücksichtigt (→ Kap. 8.6.4), ein externes Magnetfeld oder der Effekt der Oberfläche (siehe dazu auch Kap. 8.6). Die Dynamik des vollständigen Systems ist aber nicht mehr analytisch lösbar, sie kann nur noch numerisch simuliert werden.

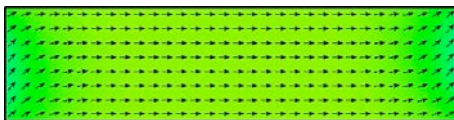


Abbildung 8.55: Simulierte Spinwelle in einer ferromagnetischen Ni<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub> Nanostruktur der Dimension 500 x 125 x 3 nm.

Abb. 8.55 zeigt als Beispiel eine Spinwelle in einer ferromagnetischen Permalloy (Ni<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>) Nanostruktur der Dimension 500 x 125 x 3 nm, welche mit "OOMMF" simuliert wurde<sup>8</sup>. Diese Rechnungen können überprüft werden, indem man die Spinwellen mit Mikrowellen anregt und ihre Resonanzfrequenz misst.

Abb. 8.56 zeigt als Beispiel ein solches gemessenes FMR Spektrum: hier wurde die Absorpti-

<sup>8</sup>Als Animation verfügbar unter <http://www.ctcms.nist.gov/~rdm/std4/spec4.html>

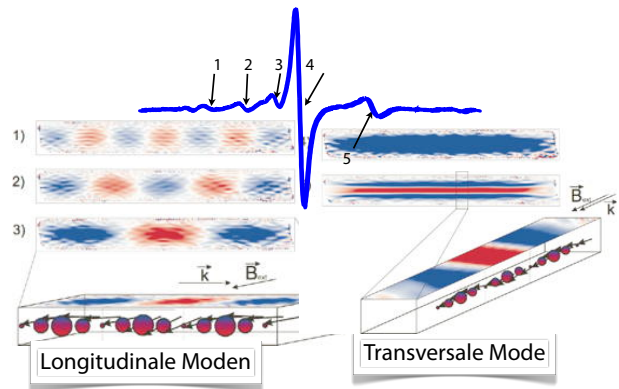


Abbildung 8.56: Gemessenes FMR Spektrum und Simulierte Spin-Wellen.

on 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.

### 8.4.10 Thermische Anregung von Magnonen

Bei endlichen Temperaturen wird thermische Energie in den Magnonen gespeichert. Für die Berechnung der gespeicherten Energie berechnen wir die Energie pro Mode und die Anzahl der Moden. 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 pro Volumen 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 (8.14) für große Wellenlängen auf nach dem Wellenvektor

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

und schreiben damit die Anzahl Zustände im Frequenzraum

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

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

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

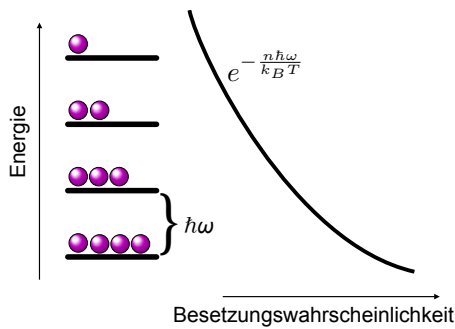


Abbildung 8.57: Thermische Besetzung von Zuständen mit unterschiedlichen Zahlen von Magnonen.

Wie in Abb. 8.57 schematisch gezeigt, ist die Zahl der Magnonen temperaturabhängig, wobei die tiefer liegenden Zustände (mit weniger Magnonen) stärker besetzt sind. Die Zahl der bei einer bestimmten Temperatur angeregten 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 Integral erhält man aus einer Tabelle:

$$\int_0^\infty \frac{x^u}{e^x - 1} dx = \Gamma(u + 1)\zeta(u + 1),$$

wobei hier  $u = 1/2$ . Damit wird

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

Jedes angeregte Magneton reduziert die Spontanmagnetisierung. 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.

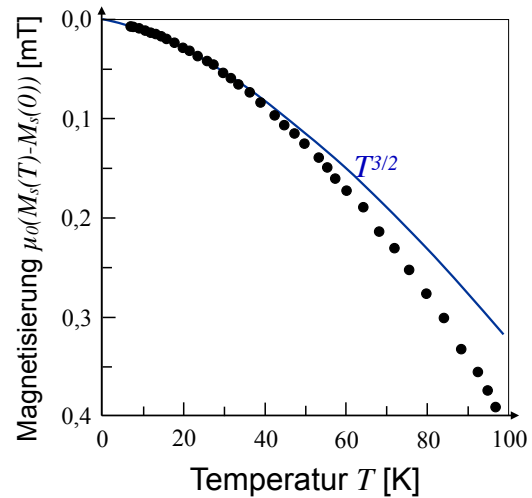


Abbildung 8.58: Spontanmagnetisierung als Funktion der Temperatur und Bloch'sches  $T^{3/2}$ -Gesetz.

Abb. 8.58 vergleicht diese Voraussage mit experimentellen Daten.

Abb. 8.59 vergleicht die Voraussage des Bloch'schen  $T^{3/2}$  Gesetzes mit experimentellen Daten für unterschiedliche Materialien.

## 8.5 Antiferromagnetismus und Ferrimagnetismus

### 8.5.1 Antiferromagnetische Kopplung

Das Austauschintegral  $J$ , welches die Kopplung (8.9) zwischen den Spins bestimmt, kann positi-

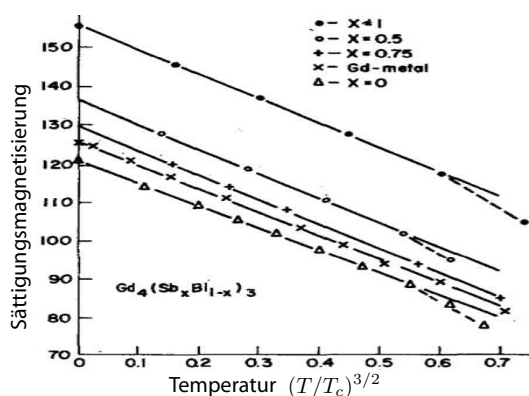


Abbildung 8.59: Spontanmagnetisierung als Funktion der Temperatur und Bloch'sches  $T^{3/2}$ -Gesetz.

ves oder negatives Vorzeichen haben. Bei negativem Vorzeichen ist eine antiparallele Orientierung der Spins energetisch bevorzugt.

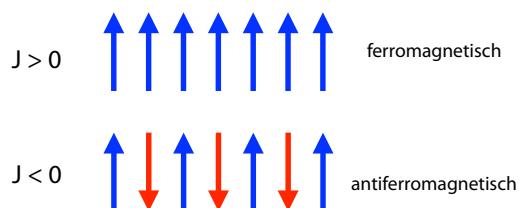


Abbildung 8.60: Ferromagnetische und antiferromagnetische Kopplung.

Das Auftreten von antiferromagnetisch geordneten Zuständen kann ebenfalls im Rahmen der Molekularfeld-Näherung 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,  $M_B = -M_A$ .

## 8.5.2 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.

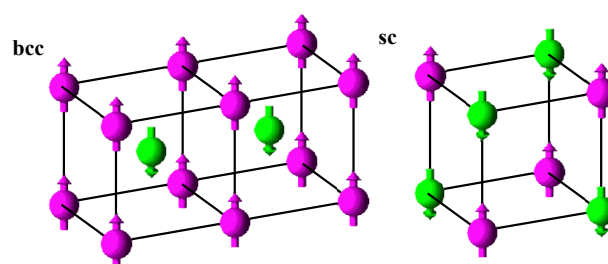


Abbildung 8.61: Antiferromagnetische Ordnung im bcc und sc Gitter.

Abb. [8.61](#) 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.

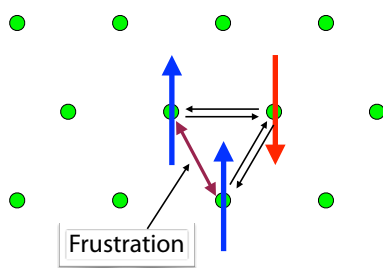


Abbildung 8.62: Frustrierte antiferromagnetische Ordnung im hexagonalen Gitter.

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.

### 8.5.3 Beispiel: MnO

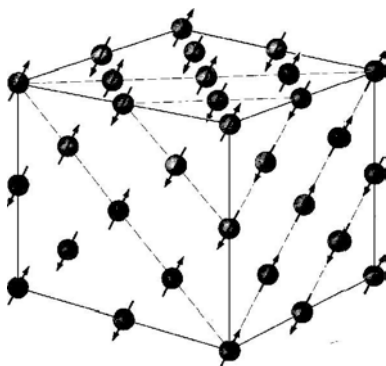


Abbildung 8.63: Antiferromagnetische Ordnung in MnO. Es sind nur die  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen dargestellt.

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 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.

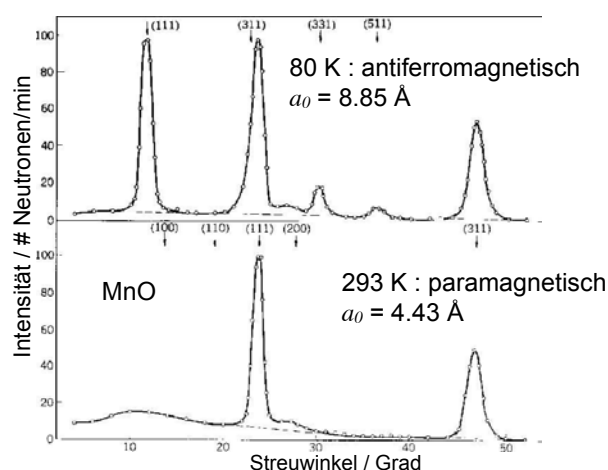


Abbildung 8.64: Magnetische Neutronenbeugung gemessen an  $\text{MnO}_2$ . Oben: antiferromagnetische Ordnung bei 80 K. Unten: paramagnetische Ordnung bei 293 K.

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. [8.64](#) 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. Die Röntgenbeugung ergibt bei beiden Temperaturen eine Gitterkonstante von  $a_0 = 4.43 \text{ \AA}$ , da hier die Streuam-

plitude nicht vom Spin abhängt.

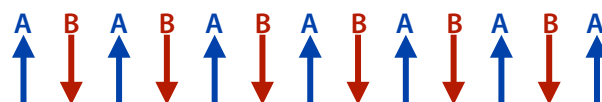


Abbildung 8.66: Antiferromagnetisch geordnete Spinkette.

### 8.5.4 Ferrimagnetismus: Magnetit

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

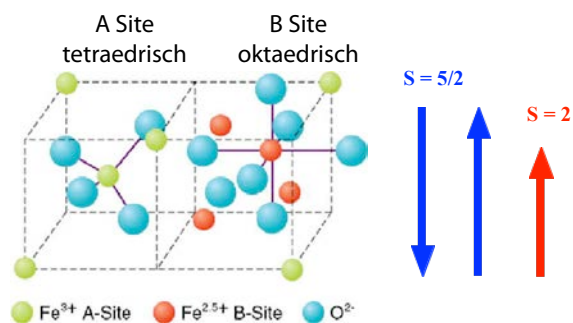


Abbildung 8.65: Struktur und magnetische Ordnung in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

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.

### 8.5.5 Suszeptibilität von Antiferromagneten

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

$$\begin{aligned}\mu_0 M_A &= \chi_p (B_a - \lambda M_B) \\ \mu_0 M_B &= \chi_p (B_a - \lambda M_A).\end{aligned}$$

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.

### 8.5.6 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>9</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 (bei  $T > 0$ ) keine eigentliche Singularität auf, die Suszeptibilität bleibt endlich.

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

<sup>9</sup>Louis Eugène Felix Néel (1904 - 2000)

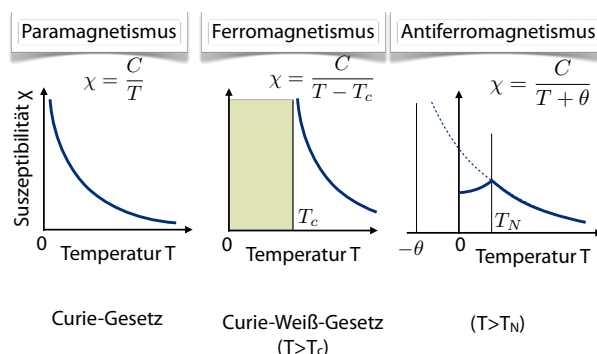


Abbildung 8.67: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität für unterschiedliche magnetische Ordnung.

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 8.68: Kennzahlen für antiferromagnetische Kristalle.

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

### 8.5.7 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.

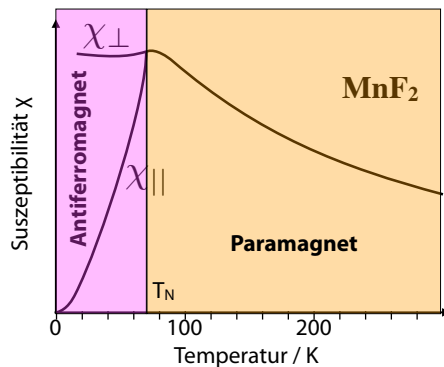


Abbildung 8.69: Anisotrope Suszeptibilität als Funktion der Temperatur.

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

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

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:

$$\hbar\omega = 2S|J \sin(ka)|.$$

Für große Wellenlängen ist die Energie proportional zum Wellenvektor.

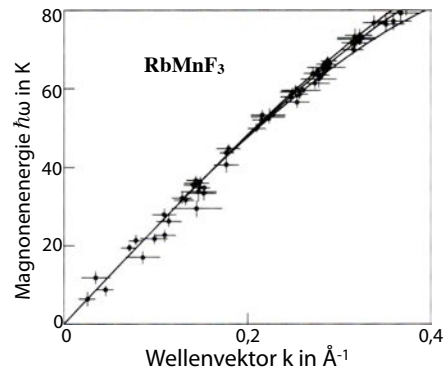


Abbildung 8.70: Magnonendispersion in  $\text{RbMnF}_3$ .

Abb. 8.70 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,  $\omega \propto k$ .

### 8.5.8 Messung mit Kernspinresonanz

Eine andere Möglichkeit, die internen Felder zu messen, welche nicht nur die relative Ordnung, sondern auch die absoluten Feldstärken liefert, ist die Kernspinresonanz.<sup>[11]</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.

Abb. 8.71 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. 8.72 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 lokale Feld  $\propto (T_N - T)^{1/3}$ .



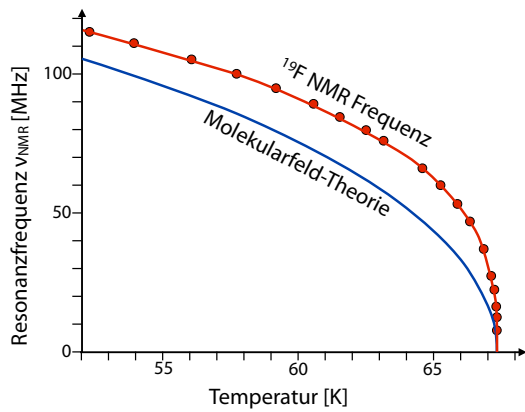


Abbildung 8.71: Resonanzfrequenz der  $^{19}\text{F}$  Kernspins in  $\text{MnF}_2$  als Funktion der Temperatur.

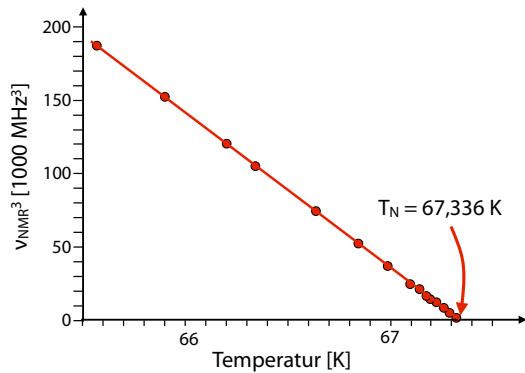


Abbildung 8.72: Resonanzfrequenz der  $^{19}\text{F}$  Kernspins in  $\text{MnF}_2$  als Funktion der Temperatur.

### 8.5.9 Helikale Spinordnung

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

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

Abb. 8.74 zeigt ein Beispiel von helikaler Spinordnung, für das Material  $\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Si}$ .

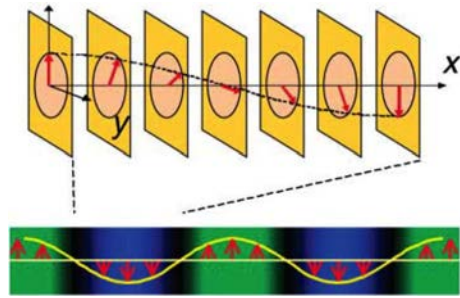


Abbildung 8.73: Helikale Spinordnung.

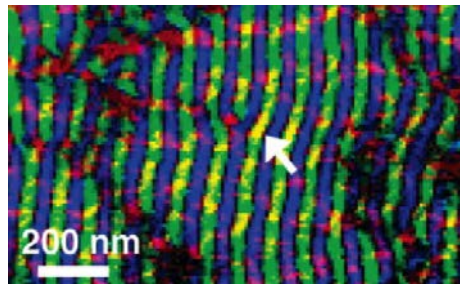


Abbildung 8.74: Helikale Spinordnung in  $\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Si}$ .

Die Orientierung wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie gemessen [tokura 18]. Eine Farbe entspricht einer Orientierung des Spinvektors (siehe Abb. 8.73), die Variation der Richtung erfolgt senkrecht zu den Streifen.

## 8.6 Magnetische Domänen

### 8.6.1 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.

Es entstehen Bereiche, in denen die Momente alle in die gleiche Richtung orientiert sind. Diese magnetischen Domänen werden auch als

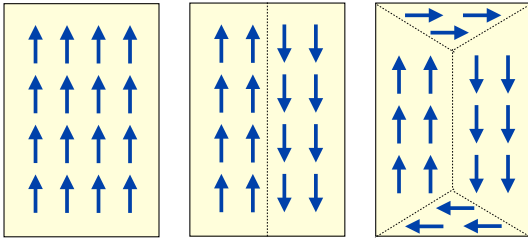


Abbildung 8.75: Magnetische Domänen.

Weiß'sche<sup>10</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 8.76: 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 Domänengrenze 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

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

<sup>10</sup>Pierre Weiß 1865-1940

Hier ist  $\mathcal{E}_0$  die Energie des geordneten Grundzustandes und  $J$  die Energieerhöhung durch die Domänengrenze. 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 Domänengrenze.

## 8.6.2 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. 8.77 skizziert.

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

Eine noch größere Reduktion der Feldenergie ist möglich, wenn an allen Oberflächen Domänen ge-

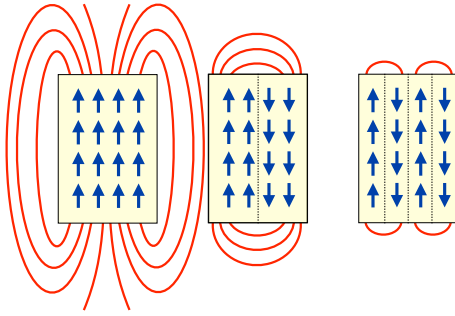


Abbildung 8.77: Reduktion der magnetischen Feldenergie durch Domänenbildung.

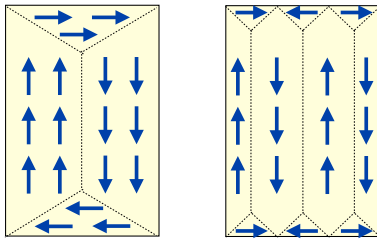


Abbildung 8.78: Oberflächennahe Domänen.

bildet werden, die parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind. Dies ist auch in Abb. 8.82 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.

### 8.6.3 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.

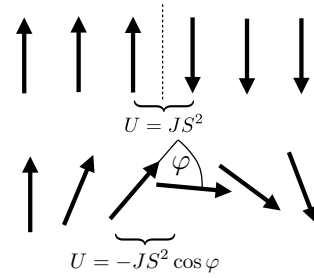


Abbildung 8.79: Wechselwirkungsenergie im Bereich der Domänenwand.

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

$$U_{ij} = -JS^2 \cos \varphi \approx JS^2 \left(-1 + \frac{\varphi^2}{2}\right).$$

Wir diskutieren im Folgenden nur den winkelabhängigen Term, welcher die zusätzliche Energie oberhalb des Grundzustands beschreibt:

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

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  $\varphi \propto \pi/N$  zwischen benachbarten Spins und nimmt damit quadratisch ab mit der Anzahl  $N$  der Elementarzellen, über die die Domänenwand delokalisiert ist:

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

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

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

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

Man findet deshalb zwischen den Domänen Übergangsbereiche, in denen sich die Momente kontinuierlich drehen. Diese Bereiche werden als

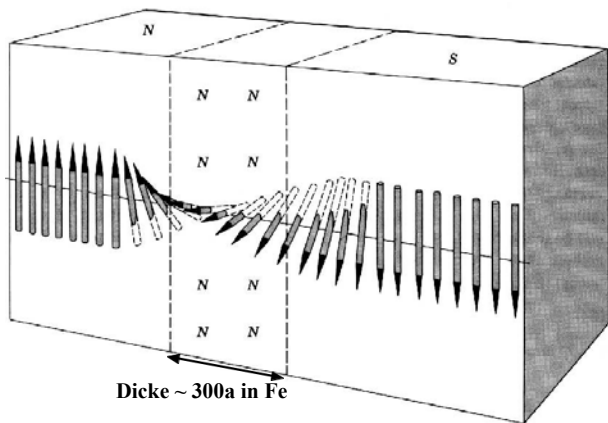


Abbildung 8.80: Änderung der Spin-Orientierung im Bereich der Bloch-Wand.

Blochwände bezeichnet. Je breiter sie sind, desto niedriger ist die Austauschenergie des Systems. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit der Bildung von Magnonen (Spinwellen), welches in Kapitel [8.4.8](#) diskutiert wurde.

### 8.6.4 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 Anisotropie-Energie. 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.

Diese Richtungsabhängigkeit liegt u.a. an der Spin-Bahn Wechselwirkung: Wie in [Abb. 8.81](#) 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.

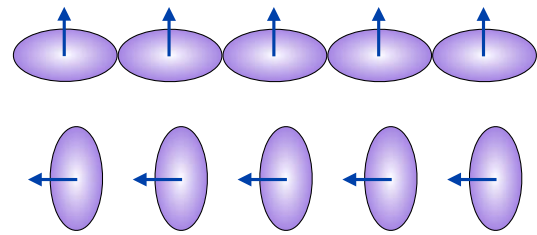


Abbildung 8.81: Ursprung der Anisotropie der Austausch-Wechselwirkung.

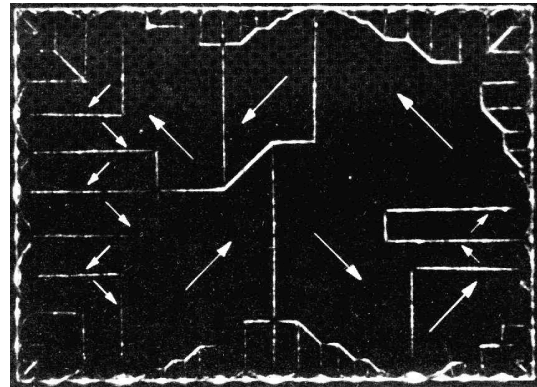


Abbildung 8.82: Ferromagnetische Domänen in einem Ni-Plättchen.

[Abb. 8.82](#) zeigt diesen Effekt am Beispiel eines Nickelplättchens, wo alle Domänen parallel zu den Diagonalen orientiert sind.

[Abb. 8.83](#) vergleicht Eisen und Nickel: Eisen wird in [100]-Richtung am leichtesten magnetisiert, Nickel in [111]-Richtung.

Die Anisotropie hat auch Auswirkungen auf die Domänenwand. Da bei einer Bloch-Wand die Spins auch in die energetisch ungünstigere Richtung gedreht werden, kann es günstiger sein, wenn die magnetischen Momente in der leichten Richtung orientiert bleiben. Diese Art der Domänengrenze wird als Néel-Wand bezeichnet. [Abb. 8.84](#) vergleicht sie mit der Bloch-Wand.

### 8.6.5 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

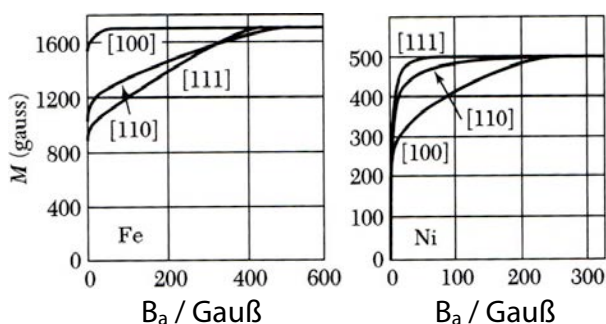


Abbildung 8.83: Asymmetrische Magnetisierungskurven in Fe und Ni.

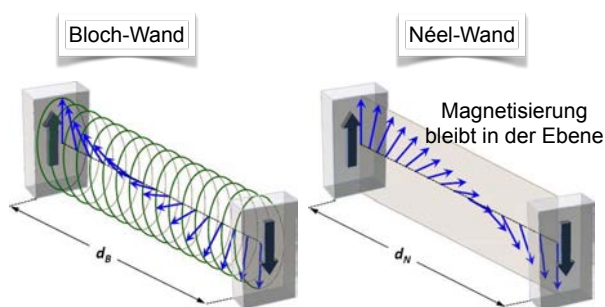


Abbildung 8.84: Bloch-Wand vs. Néel-Wand.

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

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

Sie wird minimal wenn

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

d.h. für

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

Für Eisen erhält man  $N \approx 300$ . Diese Domänenwände oder Blochwände sind deshalb stabil,

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

In dünnen Filmen sind Bloch-Wände energetisch ungünstig, da dann die Magnetisierung aus der Filmebene herausdrehen müsste, was zu großen Streufeldern führt. Die gegebene Ableitung für die Dicke der Domänenwand gilt auch für Néel-Wände, wenn der zusätzliche Streufeldbeitrag berücksichtigt wird.

### 8.6.6 Domänen 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.

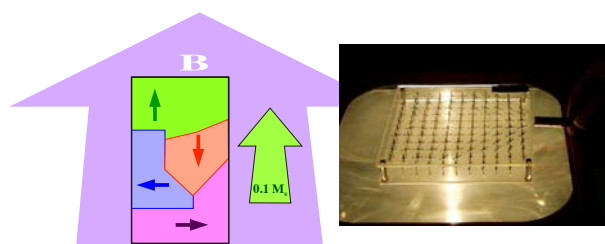


Abbildung 8.85: Domänen im Magnetfeld.

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.

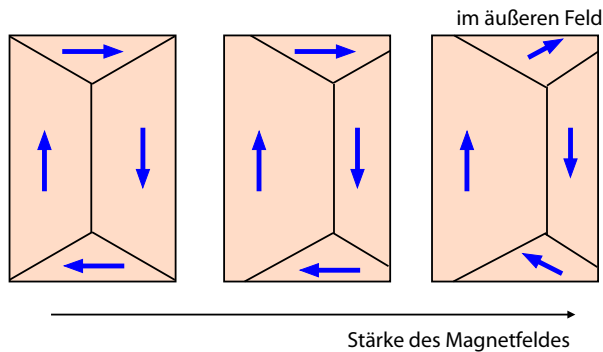


Abbildung 8.86: Wandern von Domänen im Magnetfeld.

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.

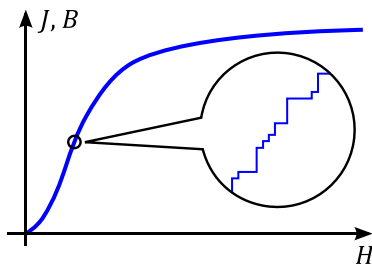


Abbildung 8.87: Sprunghafte Änderung der Magnetisierung.

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. Jedesmal wenn eine Domäne umklappt, wird in der Spule ein Spannungspuls induziert, der als Knacken hörbar wird. Dieser Effekt wird als Barkhausen<sup>[1]</sup>-Effekt bezeichnet.

<sup>[1]</sup>Heinrich Georg Barkhausen (1881 - 1956)

### 8.6.7 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.

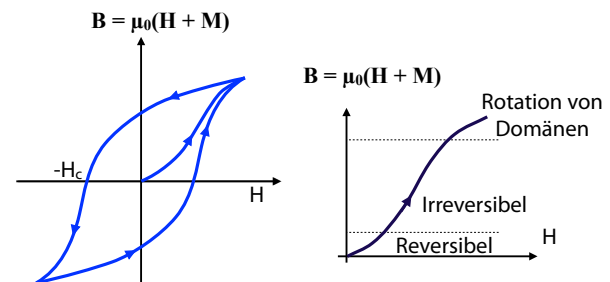


Abbildung 8.88: Links: magnetische Hysterese. Rechts: Reversibles vs. irreversibles Verhalten.

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.

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

**Remanenz und Koerzitivfeld**

	Br/T	Hc / 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 8.89: Remanenz und Koerzitivfeld von magnetische Materialien.

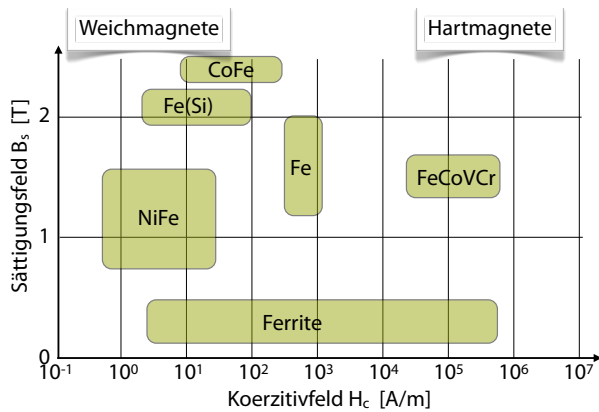


Abbildung 8.90: Übersicht über die magnetischen Eigenschaften unterschiedlicher Werkstoffe.

Abb. 8.90 vergleicht Sättigungsfeldstärken und Koerzitivfelder von unterschiedlichen Materialien. 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!

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.

Hartmagneten werden vor allem für Permanentmagneten verwendet. Hier wünscht man eine möglichst stabile Magnetisierung. Typische Materialien, welche diese Bedingung erfüllen, sind seltene Erden; die teilweise gefüllten 4f Schalen bieten dafür gute Voraussetzungen.

**8.6.8 Magnetische Nanostrukturen**

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

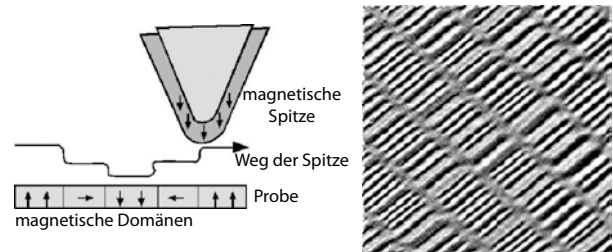


Abbildung 8.91: Links: Prinzip der magnetischen Kraftmikroskopie. Rechts: Strukturen auf einer Festplatte.

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. 8.91 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 Erd-Magnetfeldes über geologische Zeiträume zu verfolgen.

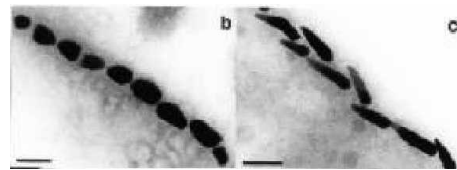


Abbildung 8.93: Magnetische Nanopartikel in magnetotaktischen Bakterien.

mindestens teilweise mit Hilfe von magnetischen Molekülen realisiert, zum anderen mit magnetischen Nanopartikeln.

## 8.7 Weitere Magnetische Phänomene

### 8.7.1 Biomagnetismus

Magnetfelder werden auch von Lebewesen erzeugt und verwendet.

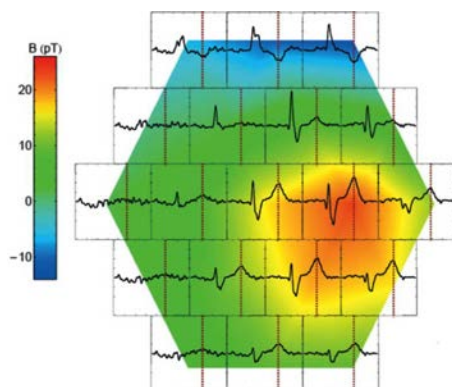


Abbildung 8.92: Magneto-Cardiogramm. [20]

Abb. 8.92 zeigt als Beispiel die Magnetfelder, welche vom Herzen erzeugt werden. 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.

Zugvögel verfügen über 'Magnetkompass', mit denen sie sich orientieren. Diese sind offenbar

### 8.7.2 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.

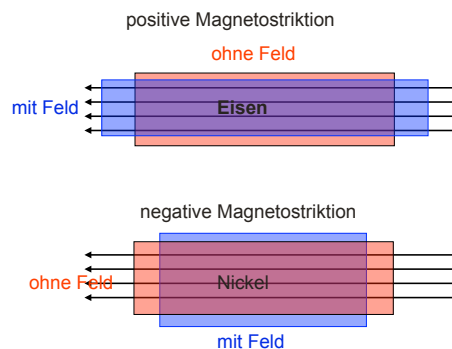


Abbildung 8.94: Magnetostriktion.

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; Abb. 8.94 oben) verlängert sich das Material beim Anlegen eines Feldes; bei negativer Magnetostriktion (z.B. Nickel; Abb. 8.94 unten) verkürzt und verbreitert sich das Material.