

## 5 Magnetische Eigenschaften der Festkörper

Der Magnetismus eines Festkörpers kann folgende Ursachen haben: 1. Die durch die Bahnbewegung und den Spin der Elektronen bedingten magnetischen Momente werden in einem Magnetfeld ausgerichtet. Ist hierfür nur das äußere Magnetfeld verantwortlich, so spricht man von *Paramagnetismus*. Ist hingegen für die Ausrichtung eine Wechselwirkung mit den anderen Gitteratomen entscheidend, so hat man es mit den Erscheinungen des *Ferro-*, *Antiferro-* oder *Ferrimagnetismus* zu tun. Die magnetischen Momente der Atomkerne brauchen in diesem Zusammenhang nicht berücksichtigt zu werden. 2. Durch ein äußeres Magnetfeld werden in den Bausteinen des Festkörpers magnetische Momente induziert. Dies bezeichnet man als *Diamagnetismus*.

Bei der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Festkörpern unterscheidet man zweckmäßig zwischen dem Magnetismus quasigebundener und quasifreier Elektronen. Da die quasigebundenen Elektronen den einzelnen Gitteratomen zuzuordnen sind, lassen sich die mit ihnen verknüpften magnetischen Erscheinungen auch als Magnetismus der Gitteratome auffassen. Die quasifreien Elektronen sind die Leitungselektronen der Metalle. Die Unterscheidung ist deshalb sinnvoll, weil für die statistische Behandlung der Dipol-ausrichtung bei den Leitungselektronen die Fermi-Statistik angewandt werden muß. Dagegen darf bei den Gitteratomen Boltzmann-Statistik benutzt werden, da wegen ihrer vergleichsweise großen Masse die Fermi-Temperatur entsprechend niedrig ist. In Abschn.5.1 werden wir uns dementsprechend mit dem Para- und Diamagnetismus der Gitteratome beschäftigen. Dies liefert uns die magnetische Suszeptibilität der Isolatoren. In Abschn.5.2 untersuchen wir das para- und diamagnetische Verhalten der Leitungselektronen. Auf diese Weise erhalten wir Auskunft über die magnetischen Eigenschaften der Metalle.

Bei den para- und diamagnetischen Substanzen hat die magnetische Polarisation so kleine Werte, daß das lokale magnetische Feld am Ort eines Gitteratoms oder eines Leitungselektrons praktisch gleich dem äußeren Magnetfeld ist. Überlegungen wie in Abschn.4.1 sind deshalb hier nicht erforderlich. Ganz anders ist es hingegen bei den ferromagnetischen Substanzen. Hier wird auf das magnetische Moment eines Gitteratoms von den Nachbaratomen eine starke Richtkraft ausgeübt, die unterhalb einer kritischen Temperatur sogar zu einer

spontanen Magnetisierung der Substanz führt. Die Richtkraft ist allerdings nicht auf eine magnetische Wechselwirkung zurückzuführen, sondern durch einen typisch quantenmechanischen Effekt, nämlich durch Austauschwechselwirkung bedingt. Hiermit beschäftigen wir uns in Abschn.5.3. In Abschn.5.4 schließlich wird der Antiferromagnetismus behandelt.

In verschiedenen Legierungen, denen statistisch verteilt magnetische Ionen beigemischt sind, kann es unterhalb einer kritischen Temperatur zur Ausbildung eines sog. *Spinglas-Zustands* kommen. Hiermit befassen wir uns in Abschn.5.5.

## 5.1 Para- und Diamagnetismus von Isolatoren

Zur Berechnung der Magnetisierung  $\vec{M}$  eines Isolators geht man zweckmäßig von der Zusatzenergie  $E$  aus, die seine Gitteratome in einem von außen angelegten Magnetfeld der Induktion  $\vec{B}_{ext}$  erhalten. Besitzen die Atome ein permanentes magnetisches Moment, so hängt die Energie von der Orientierung der magnetischen Dipole zum äußeren Magnetfeld ab. Aus der Zusatzenergie gewinnen wir die Komponente  $m_B$  des magnetischen Moments eines Gitteratoms in Richtung des Magnetfeldes mit Hilfe der aus der Elektrodynamik bekannten Beziehung

$$m_B = -\frac{dE}{dB_{ext}} . \quad (5.1)$$

Die Magnetisierung des Isolators erhalten wir dann, indem wir die Werte von  $m_B$  mit der Anzahl je Volumeneinheit  $n(E)$  der Gitteratome einer Energie  $E$  multiplizieren und über die verschiedenen möglichen Energiezustände summieren. Wir untersuchen zunächst den Magnetismus freier Atome und diskutieren anschließend die Besonderheiten, die durch den Zusammenbau der Atome zu Molekülen und Kristallen auftreten können.

Für die Zusatzenergie, die freie Atome in einem Magnetfeld haben, liefert eine quantenmechanische Störungsrechnung in erster Näherung den Ausdruck

$$E_M = g\mu_B M B_{ext} + \frac{e^2}{8m_e} B_{ext}^2 \sum_{\nu} \overline{(x_{\nu}^2 + y_{\nu}^2)} . \quad (5.2)$$

Im ersten Term ist  $\mu_B$  das Bohrsche<sup>1</sup> Magneton. Es hat den Wert

$$\mu_B = 9,2741 \cdot 10^{-24} \text{ A m}^2 . \quad (5.3)$$

<sup>1</sup>Niels Bohr, \*1885 Kopenhagen, †1962 Kopenhagen, Nobelpreis 1922

$g$  ist der Landé'sche<sup>2</sup> Aufspaltungsfaktor bei der im allgemeinen vorliegenden Russel-Saunders-Kopplung der Spin- und Bahnmomente der einzelnen Elektronen eines Atoms. Er beträgt

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} , \quad (5.4)$$

wenn  $L$  die Bahndrehimpulsquantenzahl,  $S$  die Spinquantenzahl und  $J$  die Gesamtdrehimpulsquantenzahl des Atoms ist. Die magnetische Quantenzahl  $M$  nimmt die Werte  $-J, -J+1, \dots, +J$  an.

Im zweiten Term ist  $\overline{(x_\nu^2 + y_\nu^2)}$  das mittlere Quadrat des Abstands des  $\nu$ -ten Elektrons von einer Achse durch den Atomkern, die parallel zum Magnetfeld liegt. Dies ist hier die  $z$ -Achse. Die Summierung erfolgt über alle Elektronen des Atoms.

### 5.1.1 Langevinscher Para- und Diamagnetismus

Der erste Term in Gl.(5.2), mit dem wir uns zunächst beschäftigen, führt zum sog. *Langevin*<sup>3</sup>-*Paramagnetismus*. Wenden wir auf diesen Term Gl.(5.1) an, so erhalten wir

$$m_B = -g\mu_B M . \quad (5.5)$$

Der paramagnetische Beitrag zur Magnetisierung eines Gases aus gleichartigen Atomen beträgt dann (siehe Gl.(B.13))

$$\begin{aligned} M_{para} &= \sum_{M=-J}^{+J} (-g\mu_B M) n(E) \\ &= n_0 \frac{\sum_{M=-J}^{+J} (-g\mu_B M) e^{-\frac{g\mu_B M B_{ext}}{k_B T}}}{\sum_{M=-J}^{+J} e^{-\frac{g\mu_B M B_{ext}}{k_B T}}} . \end{aligned} \quad (5.6)$$

$n_0$  ist die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit. Zur Abkürzung führen wir in Gl.(5.6) die Größe

$$\alpha = \frac{g\mu_B J B_{ext}}{k_B T} \quad (5.7)$$

<sup>2</sup>Alfred Landé, \*1889 Elberfeld, †1975 Columbus (Ohio)

<sup>3</sup>Paul Langevin, \*1872 Paris, †1946 Paris

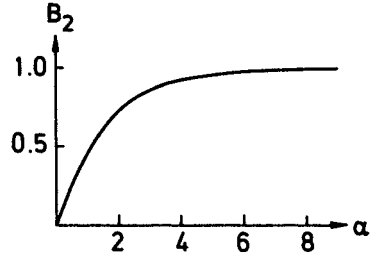


Fig. 5.1  
Brillouin-Funktion für  $J = 2$

ein. Sie ist ein Maß für das Verhältnis der magnetischen Zusatzenergie zur thermischen Energie. Wir erhalten jetzt

$$M_{para} = n_0 g \mu_B \frac{\sum_{M=-J}^{+J} M e^{\frac{M}{J} \alpha}}{\sum_{M=-J}^{+J} e^{\frac{M}{J} \alpha}} = n_0 g \mu_B J \frac{\frac{d}{d\alpha} \sum_{M=-J}^{+J} e^{\frac{M}{J} \alpha}}{\sum_{M=-J}^{+J} e^{\frac{M}{J} \alpha}} . \quad (5.8)$$

Mit dem Summationsindex  $K = J + M$  erhalten wir

$$\begin{aligned} \sum_{M=-J}^{+J} e^{\frac{M}{J} \alpha} &= e^{-\alpha} \sum_{K=0}^{2J} e^{\frac{K}{J} \alpha} = e^{-\alpha} \frac{1 - e^{\frac{\alpha}{J}(2J+1)}}{1 - e^{\frac{\alpha}{J}}} \\ &= \frac{e^{\frac{1}{2J} \alpha} \left( e^{-\frac{2J+1}{2J} \alpha} - e^{\frac{2J+1}{2J} \alpha} \right)}{e^{\frac{1}{2J} \alpha} \left( e^{-\frac{1}{2J} \alpha} - e^{\frac{1}{2J} \alpha} \right)} = \frac{\sinh \frac{2J+1}{2J} \alpha}{\sinh \frac{1}{2J} \alpha} . \end{aligned} \quad (5.9)$$

Mit diesem Ergebnis wird aus Gl.(5.8)

$$M_{para} = n_0 g \mu_B J B_J(\alpha) , \quad (5.10)$$

$$\text{wobei} \quad B_J(\alpha) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} \alpha - \frac{1}{2J} \coth \frac{1}{2J} \alpha \quad (5.11)$$

die sog. *Brillouin-Funktion* ist. In Fig.5.1 ist sie für  $J = 2$  dargestellt.

Für  $\alpha \gg 1$ , d.h. für sehr tiefe Temperaturen, wird  $B_J(\alpha) = 1$ . Die Magnetisierung hat den maximal möglichen Wert erreicht. Gewöhnlich ist  $\alpha \ll 1$ . Bei  $T=300$  K und dem sehr hohen Feld von 5 T ist  $\alpha$  nur ungefähr  $10^{-2}$ . Man kann in diesem Fall die Reihenentwicklung

$$\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots$$

benutzen und die Reihe nach dem zweiten Glied abbrechen. Wir erhalten dann für die Brillouin-Funktion

$$B_J(\alpha) = \frac{J+1}{J} \frac{\alpha}{3} \quad (5.12)$$

und nach Gl.(5.10) bei Beachtung von Gl.(5.7) für den paramagnetischen Beitrag zur Magnetisierung

$$M_{para} = n_0 \frac{g^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k_B T} B_{ext} . \quad (5.13)$$

Die Größe

$$p = g \sqrt{J(J+1)} \quad (5.14)$$

bezeichnet man gewöhnlich als *effektive Magnetonenzahl*. Mit

$$\chi = \frac{M}{H} = \mu_0 \frac{M}{B_{ext}} \quad (5.15)$$

ergibt sich aus Gl.(5.13) für die paramagnetische Suszeptibilität

$$\begin{aligned} \chi_{para} &= n_0 \frac{\mu_0 g^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k_B T} \\ \text{oder} \quad \chi_{para} &= \frac{C}{T} , \end{aligned} \quad (5.16)$$

wenn man die sog. *Curie<sup>A</sup>-Konstante*

$$C = n_0 \frac{\mu_0 g^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k_B} \quad (5.17)$$

eingührt. Die paramagnetische Suszeptibilität  $\chi_{para}$  ist also, wenn  $\alpha \ll 1$  ist, d.h. für nicht zu tiefe Temperaturen, der absoluten Temperatur umgekehrt proportional. Diese Aussage ist als *Curie-Gesetz* bekannt. Bei Zimmertemperatur liegt  $\chi_{para}$  für ein Atom-Ensemble mit der Teilchenzahldichte eines Festkörpers in der Größenordnung  $10^{-3}$ .

Der zweite Term in Gl.(5.2) führt zum sog. *Langevin-Diamagnetismus*. Er liefert nach Gl.(5.1) das magnetische Moment

$$m_B = - \frac{e^2}{4m_e} B_{ext} \sum_{\nu} \overline{(x_{\nu}^2 + y_{\nu}^2)} . \quad (5.18)$$

<sup>4</sup>Pierre Curie, \*1859 Paris, <sup>†</sup>1906 Paris, Nobelpreis 1903

Um den diamagnetischen Beitrag zur Magnetisierung zu erhalten, haben wir über die verschiedenen Orientierungen der Atome in bezug auf das Magnetfeld zu mitteln. Da bei freien Atomen keine Richtung ausgezeichnet ist, gilt

$$\overline{x_\nu^2} = \overline{y_\nu^2} = \overline{z_\nu^2} = \frac{\overline{r_\nu^2}}{3}, \quad (5.19)$$

wenn  $\overline{r_\nu^2}$  das mittlere Abstandsquadrat des  $\nu$ -ten Elektrons vom Atomkern ist. Bei einer Mittelung über alle Atome bekommen wir also

$$\overline{x_\nu^2 + y_\nu^2} = \frac{2}{3} \overline{r_\nu^2}. \quad (5.20)$$

Setzen wir diesen Ausdruck in Gl.(5.18) ein, so erhalten wir für die Magnetisierung

$$M_{dia} = -n_0 \frac{e^2}{6m_e} B_{ext} \sum_\nu \overline{r_\nu^2} \quad (5.21)$$

und für die diamagnetische Suszeptibilität nach Gl.(5.15)

$$\chi_{dia} = -n_0 \frac{\mu_0 e^2}{6m_e} \sum_\nu \overline{r_\nu^2}. \quad (5.22)$$

$\chi_{dia}$  ist negativ und hängt nicht von der Temperatur ab. Zur Berechnung von  $\sum_\nu \overline{r_\nu^2}$  benutzt man quantenmechanische Näherungsmethoden wie das Hartree-Fock- oder das Thomas-Fermi-Verfahren. Beim Wasserstoff ist  $\overline{r^2}$  gleich dem Quadrat des Bohrschen Radius  $a_0 = 0,528 \cdot 10^{-10}$  m. Für eine grobe Abschätzung kann man aber auch bei anderen Atomen  $\overline{r_\nu^2} = a_0^2$  setzen und hat dann

$$\sum_\nu \overline{r_\nu^2} = Z a_0^2, \quad (5.23)$$

wenn  $Z$  die Ordnungszahl der Atome ist. Der Wert von  $\chi_{dia}$  liegt nach dieser Abschätzung für einen Festkörper bei ungefähr  $-10^{-6} Z$ .  $\chi_{dia}$  ist demnach wesentlich kleiner als  $\chi_{para}$ . Der Langevinsche Diamagnetismus tritt deshalb nur dann merklich in Erscheinung, wenn kein Paramagnetismus vorhanden ist. Dies ist bei Atomen mit Gesamtdrehimpuls  $J = 0$  der Fall.

Durch den Zusammenbau der Atome zu Molekülen und Kristallen findet im allgemeinen eine Absättigung der Spin- und Bahnmomente der Valenzelektronen statt. Das resultierende magnetische Moment der einzelnen Gitterteilchen ist dann gleich Null, und der Festkörper ist diamagnetisch. Das gleiche gilt, wenn bei der Bildung von Ionenkristallen Gitterionen entstehen, die lediglich abgeschlossene Elektronenschalen besitzen. Bei Isolatoren wird also in der Regel Diamagnetismus vorliegen. Paramagnetismus ist nur bei

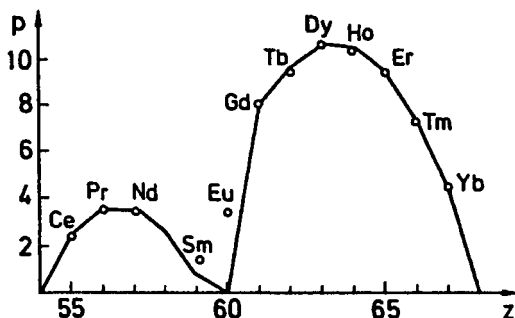


Fig. 5.2 Effektive Magnetonenanzahl  $p$  der dreiwertigen Ionen der seltenen Erden als Funktion der Elektronenzahl  $z$ . Punkte: Aus der paramagnetischen Suszeptibilität experimentell ermittelte Werte. Kurve: Unter Anwendung der Hundschen Regeln nach Gl.(5.14) berechnete Werte.

solchen Ionenkristallen zu beobachten, bei denen die Gitterionen auch nicht abgeschlossene Elektronenschalen aufweisen. Dies trifft z.B. auf die Salze der seltenen Erden und der 3d-Elemente zu. Hiermit werden wir uns im folgenden beschäftigen. Es sei allerdings noch erwähnt, daß eine quantenmechanische Störungsrechnung in zweiter Näherung einen positiven Beitrag zur magnetischen Suszeptibilität liefern kann. Dieser sog. *van Vleck<sup>5</sup>-Paramagnetismus* hängt nicht von der Temperatur ab. Er kann vor allem bei Molekulkristallen mit dem Langevinschen Diamagnetismus in Konkurrenz treten und ihn sogar überdecken.

### 5.1.2 Salze der seltenen Erden und der 3d-Elemente

Die Ionen der seltenen Erden (oder Lanthaniden) haben eine nicht abgeschlossene 4f-Schale. Sie wird durch die Elektronen der abgeschlossenen 5s- und 5p-Schale gegen die elektrischen Felder der Nachbarionen des Kristallgitters abgeschirmt. Die Bahnmomente der Elektronen der 4f-Schale werden deshalb durch das Kristallfeld nur sehr wenig beeinflusst, und man kann bei der Berechnung der magnetischen Suszeptibilität der Salze der seltenen Erden in sehr guter Näherung von völlig freien Ionen ausgehen.

In Fig.5.2 wird die nach Gl.(5.14) berechnete effektive Magnetonenanzahl der dreiwertigen Ionen der seltenen Erden mit den experimentell bei Zimmertem-

<sup>5</sup>John Hasbrouck van Vleck, \*1899 Middletown (Conn.), †1980 Cambridge (Mass.), Nobelpreis 1977

peratur aus der paramagnetischen Suszeptibilität nach Gl.(5.16) bestimmten Werten verglichen. Bei Zimmertemperatur befinden sich die Ionen der meisten seltenen Erden im Grundzustand. In diesem Fall findet man die Quantenzahlen  $S$ ,  $L$  und  $J$ , die in Gl.(5.14) u.a. zur Berechnung des Landéfaktors benötigt werden, mit Hilfe der aus der Atomphysik bekannten *Hundschen*<sup>6</sup>-Regeln. Diese lauten:

1. Der Gesamtspin eines Atoms setzt sich aus den Spins der einzelnen Elektronen einer nicht abgeschlossenen Schale so zusammen, daß man unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips den größtmöglichen Wert für die Spin-Quantenzahl  $S$  erhält.
2. Das gesamte Bahnmoment setzt sich aus den Bahnmomenten der einzelnen Elektronen der nicht abgeschlossenen Schale so zusammen, daß man bei Beachtung von Regel 1 den größtmöglichen Wert für  $L$  erhält.
3. Die Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$  ist gleich  $L - S$ , wenn die betreffende Schale weniger als halbvoll ist, und gleich  $L + S$ , wenn sie mehr als halbvoll ist. Ist die Schale halbvoll, so ist  $J = S$ .

Wie Fig.5.2 zeigt, hat man außer bei Samarium und Europium gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Werten. Bei Sm und Eu ist die Aufspaltung der  $L - S$ -Multipletts so gering, daß bereits bei Zimmertemperatur auch höhere Multiplettniveaus über dem Grundzustand besetzt sind.

Bei den Ionen der 3d-Elemente (Eisenreihe) liegt die nicht abgeschlossene 3d-Schale ganz außen. Die Elektronen dieser Schale sind starken elektrischen Feldern der Nachbarionen ausgesetzt. Hierdurch kommt es zu einer weitgehenden Entkopplung der mit den Quantenzahlen  $L$  und  $S$  verknüpften Bahn- und Spinmomente, und  $J$  verliert seine Bedeutung als Quantenzahl. Gleichzeitig wird die  $(2L + 1)$ -fache Richtungsentartung der reinen Bahnzustände aufgehoben; es entsteht ein *Kristallfeldmultiplett*. Ist der Grundzustand dieses Multipletts ein Zustand mit der magnetischen Quantenzahl  $M_L = 0$ , ein sog. *Kramers'-Singulett*, so ist überhaupt keine Spin-Bahn-Wechselwirkung vorhanden, und der Spin kann sich völlig frei nach dem äußeren Magnetfeld orientieren. Man spricht hier von einer *Auslöschung* („*quenching*“) der *Bahnmomente*. Die effektive Magnetonenzahl beträgt in diesem Fall

$$p = 2\sqrt{S(S+1)} . \quad (5.24)$$

Ist dagegen der tiefste Zustand des Kristallfeldmultipletts ein Zustand mit  $M_L \neq 0$  (*Kramers'-Dublett*), so führt die dann noch immer vorhandene Spin-Bahn-Kopplung zu einer gegenüber Gl.(5.24) abgeänderten effektiven Magne-

<sup>6</sup>Friedrich Hund, \*1896 Karlsruhe, †1997 Göttingen

<sup>7</sup>Hendrik Anthony Kramers, \*1894 Rotterdam, †1952 Leiden

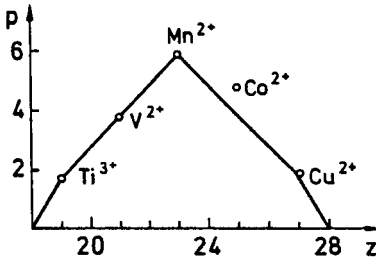


Fig. 5.3

Effektive Magnetenzahl  $p$  verschiedener Ionen der Eisenreihe als Funktion der Elektronenzahl  $z$ . Punkte: Aus der paramagnetischen Suszeptibilität experimentell ermittelte Werte. Kurve: Nach Gl.(5.24) berechnete Werte.

tonenzahl. In Fig.5.3 wird die nach Gl.(5.24) berechnete effektive Magnetenzahl mit der gemessenen verglichen.

## 5.2 Para- und Diamagnetismus von Metallen

Zur magnetischen Suszeptibilität von Metallen tragen sowohl die Atomrümpfe als auch die Leitungselektronen bei. Mit dem Magnetismus der Atomrümpfe haben wir uns bereits in Abschn.5.1 befaßt. Im folgenden beschäftigen wir uns mit dem Beitrag der Leitungselektronen. Hierbei gehen wir von völlig freien Elektronen aus. Ihre Energie beträgt im feldfreien Raum

$$E = \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m} ,$$

wenn  $k_x$ ,  $k_y$  und  $k_z$  die kartesischen Komponenten ihres Wellenzahlvektors sind. Diese Energie wird in einem in  $z$ -Richtung verlaufenden Magnetfeld  $B$  abgeändert zu

$$E = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c \pm \mu_B B , \quad (5.25)$$

wie eine quantenmechanische Behandlung des Problems (siehe Aufgabe 5.2) ergibt. Die Quantenzahl  $\nu$  kann hierbei die Werte 0, 1, 2, 3 ... annehmen.

Der letzte Term in Gl.(5.25) rührt vom magnetischen Moment der Elektronen her, wobei je nach der Spinorientierung im Magnetfeld die Energie der Elektronen entweder erhöht oder erniedrigt wird. Dieser Term erklärt den sog. *Pauli-Paramagnetismus* der Leitungselektronen. Die beiden ersten Terme beziehen sich auf die Bahnbewegung der Elektronen. Die Energie  $\hbar^2 k_z^2 / 2m$ , die zur Bewegung in  $z$ -Richtung gehört, wird durch das Magnetfeld nicht beeinflusst; die Energie  $\hbar^2 k_{\perp}^2 / 2m$ , die zu einer Bewegung senkrecht zum Magnetfeld

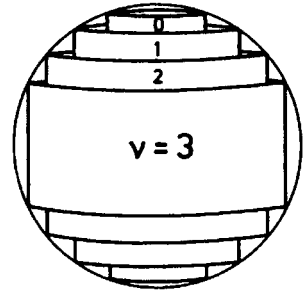


Fig. 5.4  
Landau-Röhren innerhalb einer Fermi-Kugel, siehe Text.

gehört, ist dagegen wie bei einem Oszillator gequantelt. Die Kreisfrequenz  $\omega_c$  des Energiequants  $\hbar\omega_c$  ist hierbei die Zyklotronfrequenz

$$\omega_c = \frac{eB}{m}$$

(s. Gl.(3.85)). Die Quantelung bedeutet, daß in einem Magnetfeld die erlaubten Elektronenzustände im  $\vec{k}$ -Raum auf Kreiszylindern, den sog. *Landau<sup>8</sup>-Röhren* liegen, deren gemeinsame Achse in  $z$ -Richtung verläuft. Nur diejenigen Zustände, die sich innerhalb der Fermi-Kugel (s. Abschn.3.2) befinden, sind hierbei besetzt (vgl. Fig.5.4). Je stärker das Magnetfeld ist, desto größer ist der Durchmesser der einzelnen Landau-Röhren. Durch die „Kondensation“ der Elektronen auf die Landau-Röhren wird die Energieverteilung der Elektronen innerhalb der Fermi-Kugel gegenüber dem feldfreien Zustand abgeändert. Die Umbesetzung hängt hierbei vom Durchmesser der Landau-Röhren und somit vom Magnetfeld ab. Dies ist die Ursache des sog. *Landau-Diamagnetismus* der Leitungselektronen (vgl. weiter unten).

Wir wollen uns nun etwas ausführlicher mit dem Paulischen Paramagnetismus beschäftigen. Das magnetische Moment eines Kristallelektrons kann in Feldrichtung nur die beiden Werte

$$m_B = +\mu_B \quad \text{und} \quad m_B = -\mu_B$$

haben. Für den paramagnetischen Beitrag der Leitungselektronen zur Magnetisierung erhält man demnach

$$M_{para} = (n_+ - n_-)\mu_B, \quad (5.26)$$

wenn  $n_+$  und  $n_-$  die Besetzungszahlen pro Volumeneinheit der beiden Zustände sind. An Hand von Fig.5.5 wollen wir die Größe  $(n_+ - n_-)$  berechnen. Hier ist für die Leitungselektronen die Fermische Verteilungsfunktion zur

<sup>8</sup>Lew Dawidowitsch Landau, \*1908 Baku, †1968 Moskau, Nobelpreis 1962

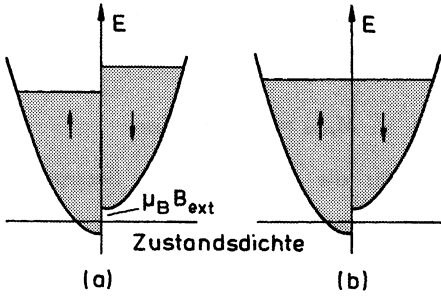


Fig. 5.5 Zur Erklärung des Paulischen Paramagnetismus, siehe Text.

Temperatur  $T = 0$  aufgetragen, jeweils auf der linken Seite der Diagramme für Elektronen mit magnetischem Moment in Feldrichtung, auf der rechten Seite für die entgegengesetzte Orientierung. Beim Einschalten eines Magnetfeldes  $B_{ext}$  stellt sich primär eine Verteilung wie in Fig. 5.5a mit einer Energieverschiebung um  $-\mu_B B_{ext}$  bzw.  $+\mu_B B_{ext}$  ein. Diese Verteilung ist aber instabil, und es klappen so viele magnetische Momente um, bis die Fermi-Kante in beiden Verteilungen denselben Wert hat. Dieser Zustand ist in Fig. 5.5b dargestellt. Die wahren Größenverhältnisse werden in Fig. 5.5 nicht richtig wiedergegeben. In Wirklichkeit ist die magnetische Energie  $\mu_B B_{ext}$  sehr viel kleiner als die Fermi-Energie  $E_F(0)$ . Bei einem sehr hohen Feld von 5 T beträgt  $\mu_B B_{ext}$  nur ungefähr  $3 \cdot 10^{-4}$  eV, während  $E_F(0)$  bei 5 eV liegt. Für die Anzahl der Leitungselektronen je Volumeneinheit, deren Spinnmoment umklappt, erhalten wir deshalb in guter Näherung

$$\begin{aligned}
 \Delta n_e &= \int_{E_F(0) - \mu_B B_{ext}}^{E_F(0)} \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} dE \\
 &= \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_F(0) \mu_B B_{ext}} .
 \end{aligned} \quad (5.27)$$

Hierbei ist der Ausdruck unter dem Integralzeichen die Zustandsdichte der Leitungselektronen je Volumeneinheit für jede der beiden Spinnmengen (s.Gl.(B.21)). Mit Hilfe von Gl.(B.27) ergibt sich daraus

$$\Delta n_e = n_e \frac{3\mu_B}{4k_B T_F} B_{ext} . \quad (5.28)$$

$T_F$  ist die Fermi-Temperatur der Elektronen. Da die Größe  $(n_+ - n_-)$  aus Gl.(5.26) gleich  $2\Delta n_e$  ist, bekommen wir für den paramagnetischen Beitrag zur Magnetisierung

$$M_{para} = n_e \frac{3\mu_B^2}{2k_B T_F} B_{ext} \quad (5.29)$$

und für die paramagnetische Suszeptibilität der Leitungselektronen (s. Gl.(5.15))

$$\chi_{para} = n_e \frac{3\mu_0 \mu_B^2}{2k_B T_F} . \quad (5.30)$$

Für  $T > 0$  ist Gl.(5.30) nur ganz geringfügig abzuändern. Der Paramagnetismus der Leitungselektronen ist praktisch unabhängig von der Temperatur.

Für freie Elektronen ist die Suszeptibilität des Landauschen Diamagnetismus dem Betrage nach genau ein Drittel der paramagnetischen Suszeptibilität aus Gl.(5.30) (s. z.B. Haug, A.: Theoretische Festkörperphysik, Bd. 1, Franz Deuticke 1964, S.324). In diesem Fall erhält man für die magnetische Suszeptibilität des Elektronengases insgesamt

$$\chi_e = \frac{2}{3} \chi_{para} = n_e \frac{\mu_0 \mu_B^2}{k_B T_F} . \quad (5.31)$$

Bei Leitungselektronen verhält sich der paramagnetische zum diamagnetischen Anteil i.a. nicht mehr genau wie 3 : 1, und zwar ist die Abweichung um so größer, je stärker sich die effektive Masse der Leitungselektronen von der Masse des freien Elektrons unterscheidet.  $\chi_e$  liegt in der Größenordnung  $10^{-6}$ .

Die Atomrümpfe der Metalle haben häufig abgeschlossene Schalen; ihr Beitrag zur magnetischen Suszeptibilität des Kristalls ist in diesem Fall diamagnetisch. Der Beitrag der Leitungselektronen ist dagegen paramagnetisch. Da beide Beiträge in der gleichen Größenordnung liegen, können Metalle insgesamt para- oder diamagnetisch erscheinen. Paramagnetisch sind z.B. die Alkalimetalle; diamagnetisch sind die Edelmetalle Kupfer, Silber und Gold.

## 5.3 Ferromagnetismus

Für ferromagnetische Substanzen ist charakteristisch, daß sie auch ohne äußeres Magnetfeld eine Magnetisierung aufweisen. Diese spontane Magnetisierung muß von einer Wechselwirkung herrühren, die einen starken Richteffekt auf die magnetischen Momente der Gitteratome auslöst. Wie wir später

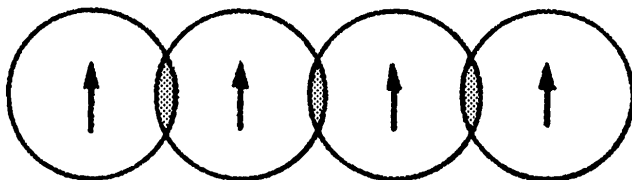


Fig. 5.6 Zur Austauschwechselwirkung überlappender Gitteratome, siehe Text.

sehen werden, ist die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen benachbarten Atomen viel zu klein, um eine spontane Magnetisierung zu bewirken. Sie kann jedoch von Austauschwechselwirkungen verursacht werden.

Bei den Austauschwechselwirkungen, die zu einer spontanen Magnetisierung führen, unterscheidet man direkte und indirekte Wechselwirkungen. Eine direkte Wechselwirkung wird durch den Überlapp der Elektronenhüllen unmittelbar benachbarter magnetischer Gitteratome hervorgerufen (s. Fig. 5.6). Da nach dem Pauli-Prinzip die Eigenfunktion des gesamten Teilchensystems antisymmetrisch in bezug auf die Vertauschung zweier Elektronen sein muß, ist bei einer antisymmetrischen Ortsfunktion die Spinfunktion symmetrisch. Das Entsprechende gilt im umgekehrten Fall. Nun ist aber die Verteilung der Elektronen bei einer antisymmetrischen Ortsfunktion anders als bei einer symmetrischen. Somit hängt die elektrostatische Wechselwirkungsenergie von der Spinorientierung ab. Nach dem sog. *Heisenberg<sup>9</sup>-Modell* beträgt die Austauschenergie zweier Gitteratome mit den Spinvektoren  $\vec{S}_1$  und  $\vec{S}_2$

$$E = -2A\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, \quad (5.32)$$

wenn  $A$  die Austausch- oder Kopplungskonstante ist, die sich aus dem Überlapp der Elektronenhüllen der beiden Gitteratome ergibt. Ist  $A$  positiv, so gehört zum niedrigsten Energiewert, der ja den Grundzustand kennzeichnet, parallele Spinorientierung. Wir erhalten eine ferromagnetische Spinstruktur. Ist  $A$  negativ, so liegt eine antiferromagnetische Spinstruktur vor.

Auch wenn sich die Elektronenhüllen der Gitteratome mit magnetischem Moment nicht überlappen, kann es zu einer Spinwechselwirkung zwischen diesen Atomen kommen. Man spricht in diesem Fall von einer indirekten Austauschwechselwirkung. Z.B. ist bei Isolatoren ein sog. *Superaustausch* möglich. Hierbei wird die Kopplung von zwei magnetischen Ionen durch ein diamagnetisches Ion bewirkt, das sich zwischen den magnetischen Ionen befindet. Beim Manganoxid werden z.B. zwei  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen mit halbaufgefüllter 3d-Schale durch ein  $\text{O}^{2-}$ -Ion mit abgeschlossener 2p-Schale verbunden (s. Fig. 5.7). Je ein

<sup>9</sup>Werner Heisenberg, \*1901 Würzburg, †1976 München, Nobelpreis 1932

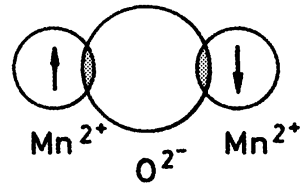


Fig. 5.7

Zum Superaustausch zwischen zwei  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen über ein  $\text{O}^{2-}$ -Ion, siehe Text.

3d-Elektron der beiden Manganionen tritt mit einem p-Elektron eines Elektronenpaares des Sauerstoffions in Wechselwirkung, wodurch indirekt eine Kopplung der Manganmomente zustande kommt. Beim Manganoxid bildet sich auf diese Weise eine antiferromagnetische Struktur aus.

Eine andere indirekte Austauschwechselwirkung ist die nach M.A. Ruderman, C. Kittel, T. Kasuya und K. Yosida benannte *RKKY-Wechselwirkung*. Sie spielt beim Ferromagnetismus verschiedener seltener Erden eine entscheidende Rolle. Das magnetische Moment der Atomrümpfe ist hier durch ihre 4f-Elektronen bedingt. Diese weisen allerdings nur einen vernachlässigbar kleinen Überlapp mit den 4f-Elektronen der benachbarten Atomrümpfe auf. Die Kopplung der magnetischen Ionen erfolgt vielmehr durch die Leitungselektronen. Das magnetische Moment eines Atomrumpfes richtet die Spins der Leitungselektronen aus, und diese orientieren dann die magnetischen Momente der benachbarten Atomrümpfe. Im Gegensatz zu den beiden anderen hier besprochenen Austauschwechselwirkungen hat die RKKY-Wechselwirkung eine lange Reichweite und zeigt außerdem oszillatorisches Verhalten. D.h. je nach gegenseitigem Abstand zweier Atomrümpfe ist die Wechselwirkung ferromagnetisch oder antiferromagnetisch (s. z.B. Nolting, W.: Quantentheorie des Magnetismus, Bd. 1, Teubner 1986, S.259). In Fig.5.8 ist der Wert der Kopplungskonstanten  $A$  in Abhängigkeit von  $2k_F r$  aufgetragen. Hierbei ist  $k_F$  der Radius der Fermi-Kugel der Leitungselektronen und  $r$  der Abstand der Atomrümpfe.

Bei den bekanntesten ferromagnetischen Substanzen, den Elementen Eisen, Kobalt und Nickel, ist der Spin der 3d-Elektronen für den Ferromagnetismus verantwortlich. Die 3d-Elektronen sind allerdings nicht an die Atomrümpfe gebunden sondern als mehr oder weniger quasifreie Elektronen anzusehen. Hier lassen sich, wie weiter unten gezeigt wird, die experimentellen Ergebnisse durch eine Kombination von Bändermodell und Austauschwechselwirkung erklären.

Das Heisenberg-Modell wurde ursprünglich zur Behandlung der direkten Austauschwechselwirkung eingeführt; es läßt sich aber genauso gut zur Beschreibung der indirekten Austauschwechselwirkung benutzen. Die Kopplungskonstante  $A$  verlangt dann jedoch eine andere Interpretation. Ihr Wert läßt sich i.Allg. theoretisch nur schlecht abschätzen. Es ist deshalb zweckmäßig, die

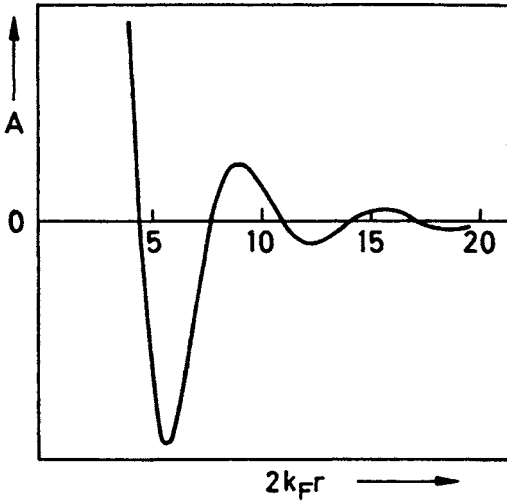


Fig. 5.8 Kopplungskonstante  $A$  bei der RKKY-Wechselwirkung.  $k_F$  ist der Radius der Fermi-Kugel,  $r$  der Abstand der Atomrümpfe.

Kopplungskonstante als einen Parameter aufzufassen, der den experimentellen Ergebnissen angepaßt wird.

Die spontane Magnetisierung eines Ferromagnetikums ist stark von der Temperatur abhängig. Oberhalb der *ferromagnetischen Curie-Temperatur*  $T_C$  verschwindet die spontane Magnetisierung, und der Kristall wird paramagnetisch. Im paramagnetischen Zustand wird die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität für  $T \gg T_C$  durch das *Curie-Weiss*<sup>10</sup>-Gesetz

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (5.33)$$

wiedergegeben. Hierbei ist  $C$  die *Curie-Konstante* und  $\Theta$  die *paramagnetische Curie-Temperatur*.  $\Theta$  ist stets größer als  $T_C$ . In Fig.5.9 ist  $1/\chi$  für Nickel im paramagnetischen Bereich in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. In Tab.5.1 sind die experimentell ermittelten Werte von  $T_C$ ,  $\Theta$  und  $C$  sowie die spontane Magnetisierung  $M_s$  für  $T = 0$  für einige Ferromagnetika angegeben.

Der Übergang vom ferro- in den paramagnetischen Zustand ist eine Umwandlung 2. Ordnung. Es tritt dabei also keine latente Wärme auf. Hingegen zeigt die spezifische Wärme bei  $T = T_C$  einen endlichen Sprung.

<sup>10</sup>Pierre Weiss, \*1865 Mülhausen, †1940 Lyon

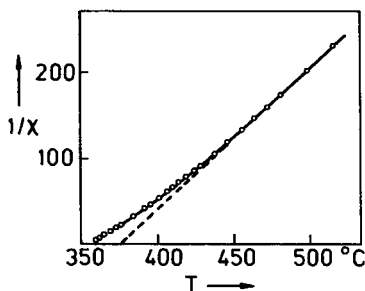


Fig. 5.9

Kehrwert der magnetischen Suszeptibilität von Nickel im paramagnetischen Bereich als Funktion der Temperatur (nach Weiss, P.; Forrer, R.: Ann.Phys.(Paris)**5**(1926)153).

Tab. 5.1 Charakteristische Parameter einiger Ferromagnetika

	$T_C$ [K]	$\Theta$ [K]	$C$ [K]	$M_s(0)$ [ $10^6$ A/m]
Fe	1043	1100	2,22	1,746
Co	1395	1415	2,24	1,446
Ni	629	649	0,59	0,510
Gd	289	302		2,060
Dy	87	157		2,920
EuO	69,4	78	4,68	1,930
EuS	16,5	19	3,06	1,240

Bei der theoretischen Behandlung der Magnetisierung eines Ferromagnetikums macht man von zwei verschiedenen Näherungsmethoden Gebrauch. Für hohe Temperaturen in der Nähe der Curie-Temperatur benutzt man die sog. *Molekularfeldnäherung*. Bei tiefen Temperaturen geht man von der *Spinwellentheorie* aus.

### 5.3.1 Molekularfeldnäherung

Die Molekularfeldnäherung wurde im Jahre 1907 von Weiss ursprünglich zur phänomenologischen Beschreibung des Ferromagnetismus entwickelt, fand aber später durch Berücksichtigung der Austauschwechselwirkung ihre physikalische Begründung. Man verfährt hier wie bei der Behandlung des Paramagnetismus in Abschn.5.1. Nur führt man jetzt zusätzlich zum äußeren Magnetfeld  $\vec{B}_{ext}$  ein inneres Feld  $\vec{B}_A$  ein, durch das der Einfluß der Austauschwechselwirkung erfaßt wird. Die Stärke dieses sog. *Molekular- oder Austauschfeldes* findet man folgendermaßen:

Wenn wir lediglich die Austauschwechselwirkung mit den nächsten Nachbarn eines Gitteratoms berücksichtigen und außerdem annehmen, daß die Kopp-

lungskonstante für sämtliche wechselwirkenden Paare den gleichen Wert  $A$  hat, so erhalten wir nach Gl.(5.32) für die Austauschenergie des  $i$ -ten Gitteratoms mit seinen  $z$  nächsten Nachbarn

$$E = -2A \sum_{j=1}^z \vec{S}_j \cdot \vec{S}_i . \quad (5.34)$$

Ersetzen wir näherungsweise die Momentanwerte  $\vec{S}_j$  der Spinvektoren der Atome in der Umgebung des  $i$ -ten Gitteratoms durch ihren zeitlichen Mittelwert  $\langle \vec{S}_j \rangle$ , so erhalten wir

$$E = -2zA \langle \vec{S}_j \rangle \cdot \vec{S}_i . \quad (5.35)$$

Außerdem gilt

$$\vec{M} = -n_0 g \mu_B \langle \vec{S}_j \rangle , \quad (5.36)$$

wenn  $n_0$  die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit,  $g$  der Landé-Faktor und  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton ist. Damit wird aus Gl.(5.35)

$$E = -(-g\mu_B \vec{S}_i) \cdot \frac{2zA}{n_0 g^2 \mu_B^2} \vec{M} . \quad (5.37)$$

Gl.(5.37) läßt sich als potentielle Energie des magnetischen Dipols  $(-g\mu_B \vec{S}_i)$  in dem einem Magnetfeld gleichwertigen Austauschfeld

$$\vec{B}_A = \frac{2zA}{n_0 g^2 \mu_B^2} \vec{M} \quad (5.38)$$

auffassen. Hiernach ist das Austauschfeld der Magnetisierung direkt proportional. Man schreibt gewöhnlich

$$\vec{B}_A = \mu_0 \gamma \vec{M} \quad (5.39)$$

und bezeichnet die Größe

$$\gamma = \frac{1}{\mu_0} \frac{2zA}{n_0 g^2 \mu_B^2} \quad (5.40)$$

als *Molekularfeldkonstante*.

Für das effektive Magnetfeld am Ort eines Gitteratoms gilt jetzt

$$B_{eff} = B_{ext} + B_A = B_{ext} + \mu_0 \gamma M . \quad (5.41)$$

Zur Berechnung der Magnetisierung  $M$  kann man wieder Gl.(5.10) benutzen, man hat also

$$M = n_0 g \mu_B J B_J(\alpha) . \quad (5.42)$$

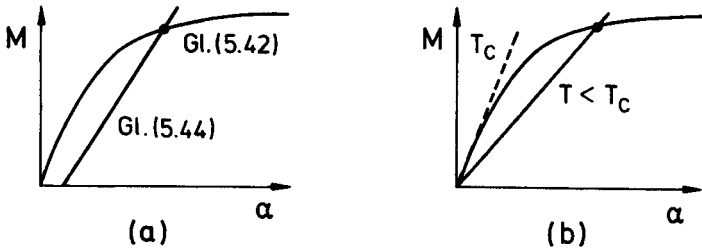


Fig. 5.10 Zur graphischen Bestimmung der Magnetisierung eines Ferromagnetikums nach Gln.(5.42,5.44) für  $B_{ext} \neq 0$  (a) und  $B_{ext} = 0$  (b).

Für  $\alpha$  muß man jetzt allerdings

$$\alpha = \frac{g\mu_B J B_{eff}}{k_B T} = \frac{g\mu_B J (B_{ext} + \mu_0 \gamma M)}{k_B T} \quad (5.43)$$

einsetzen. Aus Gl.(5.42) können wir  $M$  als Funktion von  $T$  und  $B$  nicht explizit ermitteln, da  $M$  auch im Argument der Brillouin-Funktion  $B_J$  vorkommt. Die Aufgabe läßt sich aber lösen, wenn wir zunächst Gl.(5.43) nach  $M$  auflösen

$$M = \frac{k_B T}{\mu_0 \gamma g \mu_B J} \alpha - \frac{B_{ext}}{\mu_0 \gamma} \quad (5.44)$$

Dann tragen wir  $M$  als Funktion von  $\alpha$  sowohl nach Gl.(5.42) als auch nach Gl.(5.44) auf. Der Schnittpunkt der beiden Kurven liefert, wie in Fig.5.10a dargestellt, für vorgegebene Temperatur und äußeres Magnetfeld die Magnetisierung. Natürlich muß man hierzu noch die Molckularfeldkonstante  $\gamma$  des Ferromagnetikums kennen. Außerdem muß man wissen, welcher Wert für  $g$  und  $J$  zu benutzen ist.

Setzen wir in Gl.(5.44)  $B_{ext} = 0$ , so können wir Gln.(5.42,5.44) dazu verwenden, die spontane Magnetisierung  $M_s$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  zu ermitteln. Wir erhalten einen Kurvenverlauf wie in Fig.5.10b. Eine spontane Magnetisierung liegt nur dann vor, wenn sich die beiden Kurven schneiden, d.h., wenn die Steigung der eingezeichneten Geraden kleiner als der Anstieg der Tangente an die durch Gl.(5.42) vorgegebene Kurve an der Stelle  $\alpha = 0$  ist. Für  $\alpha \ll 1$  läßt sich nach Gl.(5.12) die Brillouin-Funktion durch  $\frac{J+1}{J} \frac{\alpha}{3}$  nähern. Hiermit erhalten wir für die Ableitung von  $M$  aus Gl.(5.42) nach  $\alpha$  an der Stelle  $\alpha = 0$

$$n_0 g \mu_B \frac{J+1}{3} \quad (5.45)$$

Der Anstieg der Geraden beträgt nach Gl.(5.44)

$$\frac{k_B T}{\mu_0 \gamma g \mu_B J} . \quad (5.46)$$

Die Substanz ist also nur dann im ferromagnetischen Zustand, wenn

$$\frac{k_B T}{\mu_0 \gamma g \mu_B J} < n_0 g \mu_B \frac{J+1}{3} , \quad (5.47)$$

gilt oder wenn für ihre Temperatur gilt

$$T < n_0 \frac{\mu_0 g^2 J(J+1) \mu_B^2}{3 k_B} \gamma = T_C . \quad (5.48)$$

$T_C$  ist nach Definition die ferromagnetische Curie-Temperatur. Führen wir in Gl.(5.48) mit Hilfe von Gl.(5.17) die Curie-Konstante  $C$  ein, so ergibt sich zwischen der ferromagnetischen Curie-Temperatur und der Molekularfeldkonstanten  $\gamma$  der Zusammenhang

$$T_C = C \gamma . \quad (5.49)$$

Ferromagnetische Substanzen mit starker Austauschwechselwirkung haben also eine hohe Curie-Temperatur.

Für  $T > T_C$ , also für den paramagnetischen Bereich, folgt für  $\alpha \ll 1$  aus Gln.(5.13,5.41,5.17)

$$\begin{aligned} M &= \frac{1}{\mu_0} n_0 \frac{\mu_0 g^2 J(J+1) \mu_B^2}{3 k_B T} (B_{ext} + \mu_0 \gamma M) \\ &= \frac{1}{\mu_0} \frac{C}{T} (B_{ext} + \mu_0 \gamma M) . \end{aligned} \quad (5.50)$$

Lösen wir Gl.(5.50) nach  $M$  auf und berücksichtigen Gl.(5.49), so erhalten wir

$$M = \frac{1}{\mu_0} \frac{C}{T - T_C} B_{ext} \quad (5.51)$$

und somit nach Gl.(5.15)

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} . \quad (5.52)$$

Dieser Ausdruck entspricht dem Curie-Weiss-Gesetz aus Gl.(5.33), wenn man die ferromagnetische Curie-Temperatur  $T_C$  gleich der paramagnetischen Curie-Temperatur  $\Theta$  setzt. In der Molekularfeldnäherung fallen also die beiden Temperaturen zusammen.

Mit Hilfe von Gl.(5.49) läßt sich die Molekularfeldkonstante  $\gamma$  aus den experimentell ermittelten Werten von  $T_C$  und  $C$  berechnen. Mit den Angaben aus Tab.5.1 findet man z.B. für Nickel  $\gamma = 1070$ . Für die Stärke des Molekularfeldes bei  $T = 0$  erhält man in diesem Fall gemäß Gl.(5.39)

$$B_A = \mu_0 \gamma M_s(0) = 685 \text{ T} . \quad (5.53)$$

Dieses Feld ist viel größer als erreichbare äußere Magnetfelder. Diese haben daher bei tiefen Temperaturen kaum einen Einfluß auf die Magnetisierung des Ferromagnetikums. Außerdem ist das Molekularfeld sehr viel stärker als das Dipolfeld der Nachbaratome. Dies liegt in der Größenordnung von  $\mu_0 \mu_B / 4\pi a^3$ , wenn  $a$  die Gitterkonstante ist. Man erhält einen Wert von etwa 0,04 Tesla. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß  $B_A$  in Wirklichkeit kein Magnetfeld ist und deshalb auch nicht in die Maxwell'schen Gleichungen eingeht.

Als nächstes soll untersucht werden, welche Werte für  $J$  und  $g$  in Gln.(5.42,5.44) zu benutzen sind, und zwar zunächst für das nichtmetallische Europiumoxid und anschließend für Nickel.

Europiumoxid hat Natriumchloridstruktur, siehe Abschn.1.1. Dies bedeutet, daß zwischen den in einer [110]-Richtung aufeinanderfolgenden  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen eine direkte Austauschwechselwirkung möglich ist. Dagegen kann zwischen den  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen in [100]-Richtung nur eine Wechselwirkung durch Superaustausch stattfinden; denn hier befindet sich jeweils zwischen zwei  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen ein  $\text{O}^{2-}$ -Ion. Die Kopplungskonstante ist in beiden Fällen positiv, so daß sich im  $\text{EuO}$  unterhalb der Curie-Temperatur eine ferromagnetische Struktur ausbildet. Im übrigen bestimmen die 7 Elektronen der nicht abgeschlossenen 4f-Schale des  $\text{Eu}^{2+}$ -Ions das magnetische Verhalten des Kristalls. Nach den Hund'schen Regeln (s. Abschn.5.1) hat das  $\text{Eu}^{2+}$ -Ion im Grundzustand die Quantenzahlen  $S = 7/2$ ,  $L = 0$  und  $J = 7/2$ . Hieraus folgt für den Landé-Faktor nach Gl.(5.4)  $g = 2$ . Mit diesen Werten läßt sich nach dem in Fig.5.10 skizzierten Verfahren die spontane Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur ermitteln. Der so berechnete Kurvenverlauf ist in Fig.5.11 dargestellt und wird dort mit experimentellen Daten verglichen. Man findet eine recht gute Übereinstimmung. Bei tiefen Temperaturen erhält man allerdings stets Meßwerte, die niedriger als die in der Molekularfeldnäherung berechneten Werte liegen. Wie wir weiter unten sehen werden, hat man hier die Molekularfeld- durch die Spinwellennäherung zu ersetzen.

Wesentlich komplizierter sind die Verhältnisse bei Nickel. Die in Abhängigkeit von  $T/T_C$  gemessene Größe  $M_s(T)/M_s(0)$  wird am besten durch einen Kurvenverlauf mit  $J = 1/2$  wiedergegeben (s. Fig.5.12). Aus  $M_s(0)$  selbst läßt sich dann der Landé-Faktor  $g$  berechnen. Für die spontane Magnetisierung

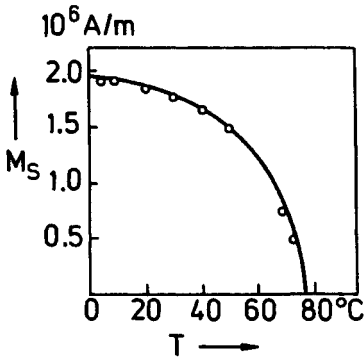


Fig. 5.11

Spontane Magnetisierung von EuO als Funktion der Temperatur. Zur Berechnung des Kurvenverlaufs, siehe Text. Meßwerte nach Matthias, B.T.; Bozorth, R.M.; van Vleck, J.H.: Phys.Rev.Lett.7(1961)160

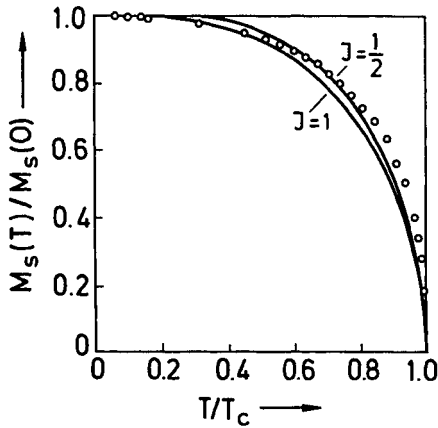


Fig. 5.12 Spontane Magnetisierung von Nickel als Funktion der Temperatur. Meßwerte nach Weiss, P.; Forrer, R.: Ann.Phys.(Paris) 5(1926)153

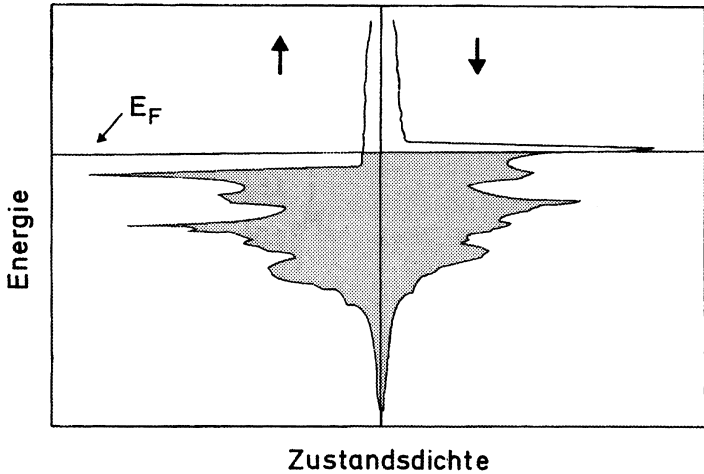


Fig. 5.13 Berechnete Zustandsdichten der 3d- und 4s-Elektronen für Nickel, siehe Text (nach Callaway, J.; Wang, C.S.: Phys.Rev.B7(1973)1096).

bei  $T = 0$  K gilt nach Gl.(5.42)

$$M_s(0) = n_0 g J \mu_B . \quad (5.54)$$

Mit dem Wert von  $M_s(0)$  aus Tab.5.1 und mit  $J = 1/2$  erhält man  $g = 1, 2$ . Dieser Wert erscheint nach den bisherigen Überlegungen unverständlich. Eine Erklärung dieses Sachverhalts ist jedoch nach J.C. Slater<sup>11</sup> bei Beachtung der Bandstruktur der Elektronenterme möglich.

In Fig.5.13 sind für Nickel die berechneten Zustandsdichten der 3d- und 4s-Elektronen in Abhängigkeit von der Energie aufgetragen; links für Elektronen mit magnetischem Moment in Richtung des Austauschfeldes, rechts für die entgegengesetzte Richtung. Ähnlich wie bei freien Elektronen ein äußeres Magnetfeld eine Verschiebung der Zustände mit entgegengesetzter Spinorientierung gegeneinander bewirkt kommt es hier innerhalb der 3d-Bänder durch das Austauschfeld zu einer Verschiebung der Zustände mit entgegengesetztem Spin gegeneinander. Beim Nickel befinden sich insgesamt 10 Elektronen je Atom in den sich überlappenden 3d- und 4s-Bändern. Hieraus ergibt sich die Lage des Fermi-Niveaus in Fig.5.13. Man sieht, daß ein Überschuß an Elektronen mit magnetischem Moment in Richtung des Austauschfeldes vorhanden

<sup>11</sup>John Clarke Slater, \*1900 Oak Park (Ill.), †1976 Sunibel Island (Fla.)

ist. Er beträgt bei  $T = 0$  K im Mittel etwa 0,6 Elektronen je Atom und bewirkt die spontane Magnetisierung des Nickels. Hiernach können wir also jedem Atom im Mittel ein effektives magnetisches Moment von  $0,6\mu_B$  zuordnen. Das entspricht aber gerade dem experimentellen Befund; denn wie oben dargelegt ergibt sich aus den Experimenten für  $gJ$  bei  $T = 0$  K ein Wert von 0,6, und die Größe  $gJ$  ist nach Gl.(5.54) die effektive Magnetonenzahl des magnetischen Moments eines Gitteratoms in Magnetisierungsrichtung. Für Eisen und Kobalt gelten entsprechende Überlegungen.

### 5.3.2 Spinwellentheorie

In der Molekularfeldnäherung wird ähnlich wie bei der Behandlung des Paramagnetismus die Anregung des Systems durch Umklappen der magnetischen Momente einzelner Atome beschrieben. Hierdurch wird der Gesamtspin des Systems, der bei  $T = 0$  K seinen Maximalwert hat, herabgesetzt. Eine Änderung des Gesamtspins kann aber auch dadurch bewirkt werden, daß sich die Anregungsenergie gleichmäßig auf das gesamte Spinsystem verteilt. Bei einer solchen kollektiven Anregung sind die Bewegungsabläufe benachbarter Spins miteinander gekoppelt. Es kommt zur Ausbildung von sog. *Spinwellen*, deren mathematische Beschreibung der der Gitterschwingungen weitgehend entspricht. Mit den Spinwellen werden wir uns im folgenden beschäftigen. Hierbei wählen wir eine halbklassische Betrachtungsweise, d.h. wir ersetzen die Spinvektoren durch klassische Vektoren der Länge  $S$ . Es läßt sich zeigen, daß dies zu den gleichen Ergebnissen führt wie eine quantenmechanische Behandlung des Problems.

Wir betrachten zunächst eine lineare Kette gleichartiger Atome, bei denen eine Austauschwechselwirkung nur mit den nächsten Nachbarn berücksichtigt wird. Es gilt dann nach Gl.(5.32) für die Austauschenergie des Atoms  $s$  mit seinen nächsten Nachbarn

$$E = -2A\vec{S}_s \cdot (\vec{S}_{s-1} + \vec{S}_{s+1}) . \quad (5.55)$$

Das durch den Elektronenspin bedingte magnetische Moment des  $s$ -ten Atoms ist

$$\vec{m}_s = -g\mu_B\vec{S}_s . \quad (5.56)$$

Schreiben wir nun rein formal

$$E = -\vec{m}_s \cdot \vec{B}_A , \quad (5.57)$$

so finden wir für das Austauschfeld  $\vec{B}_A$  bei Beachtung von Gln.(5.55,5.56)

$$\vec{B}_A = -\frac{2A}{g\mu_B}(\vec{S}_{s-1} + \vec{S}_{s+1}) . \quad (5.58)$$

Ist auch ein äußeres Magnetfeld  $\vec{B}_{ext}$  vorhanden, so beträgt das effektive Feld

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_{ext} - \frac{2A}{g\mu_B}(\vec{S}_{s-1} + \vec{S}_{s+1}) . \quad (5.59)$$

Bei einer halbklassischen Betrachtungsweise ist die zeitliche Ableitung des Drehimpulses  $\hbar\vec{S}_s$  gleich dem am magnetischen Dipol  $\vec{m}_s$  angreifenden Drehmoment  $(i\vec{m}_s \times \vec{B}_{eff})$ . Es gilt also unter Berücksichtigung von Gl.(5.56,5.59)

$$\hbar \frac{d\vec{S}_s}{dt} = -g\mu_B(\vec{S}_s \times \vec{B}_{ext}) + 2A[\vec{S}_s \times (\vec{S}_{s-1} + \vec{S}_{s+1})] . \quad (5.60)$$

Im folgenden soll  $\vec{B}$  stets die Induktion des äußeren Feldes sein, wir lassen also den Index *ext* weg. Bei Benutzung kartesischer Koordinaten erhalten wir aus Gl.(5.60) die Beziehung

$$\begin{aligned} \hbar \frac{dS_{sx}}{dt} = & -g\mu_B(S_{sy}B_z - S_{sz}B_y) \\ & + 2A[S_{sy}(S_{(s-1)z} + S_{(s+1)z}) - S_{sz}(S_{(s-1)y} + S_{(s+1)y})] \end{aligned} \quad (5.61)$$

und zwei weitere Gleichungen, die durch zyklische Vertauschung von  $x, y$  und  $z$  entstehen. Diese Gleichungen sind in den Spinkomponenten nicht linear. Setzen wir aber voraus, daß die Temperatur so niedrig ist, daß angenähert eine vollständige Magnetisierung z.B. in  $z$ -Richtung vorliegt, so können wir eine Linearisierung erreichen. Dann sind  $|S_{sx}|$  und  $|S_{sy}|$  viel kleiner als  $|S_{sz}|$ , und wir können in den Gleichungen das Produkt  $S_{sx}S_{sy}$  gegenüber den anderen Größen vernachlässigen. Außerdem können wir

$$S_{sz} = -S \quad (5.62)$$

setzen. Durch das negative Vorzeichen der Spinquantenzahl  $S$  wird berücksichtigt, daß die Magnetisierung in Richtung der positiven  $z$ -Achse erfolgt. Mit

$$B_x = B_y = 0 \quad \text{und} \quad B_z = B \quad (5.63)$$

wird aus Gl.(5.61) und den anderen Komponentengleichungen

$$\begin{aligned} \frac{dS_{sx}}{dt} &= -\frac{g\mu_B B}{\hbar} S_{sy} - \frac{2AS}{\hbar} (2S_{sy} - S_{(s-1)y} - S_{(s+1)y}) \\ \frac{dS_{sy}}{dt} &= \frac{g\mu_B B}{\hbar} S_{sx} + \frac{2AS}{\hbar} (2S_{sx} - S_{(s-1)x} - S_{(s+1)x}) \end{aligned}$$

$$\frac{dS_{sz}}{dt} = 0 . \quad (5.64)$$

Wir machen die Lösungsansätze

$$\begin{aligned} S_{sx} &= S_x e^{i(ksa - \omega t)} \\ \text{und} \quad S_{sy} &= S_y e^{i(ksa - \omega t)} , \end{aligned} \quad (5.65)$$

wobei  $a$  der Abstand der Atome der Kette ist. Damit erhalten wir aus den ersten beiden Gln.(5.64) das Gleichungssystem

$$i\omega S_x - \beta S_y = 0 , \quad \beta S_x + i\omega S_y = 0 . \quad (5.66)$$

Hierbei ist

$$\beta = \frac{g\mu_B B}{\hbar} + \frac{4AS}{\hbar}(1 - \cos ka) . \quad (5.67)$$

Das Gleichungssystem (5.66) liefert nur dann für die Amplituden  $S_x$  und  $S_y$  von Null verschiedene Werte, wenn seine Koeffizientendeterminante verschwindet, wenn also

$$\omega^2 = \beta^2 \quad (5.68)$$

ist. Hieraus folgt

$$\omega = \frac{g\mu_B B}{\hbar} + \frac{4AS}{\hbar}(1 - \cos ka) . \quad (5.69)$$

Mit Gl.(5.68) erhalten wir jetzt aus Gl.(5.66)

$$S_y = iS_x . \quad (5.70)$$

Die Amplituden von  $S_{sx}$  und  $S_{sy}$  sind also dem Betrag nach gleich groß;  $S_{sy}$  hat aber gegenüber  $S_{sx}$  eine Phasenverschiebung von  $-\pi/2$ . Dies bedeutet, daß die einzelnen Spins eine zirkuläre Präzession um die  $(-z)$ -Achse ausführen, wobei von Atom zu Atom eine Phasenverschiebung von  $ka$  auftritt (s. Fig.5.14). Derartige Wellenvorgänge, bei denen sich die Spinorientierung längs einer Gitterkette periodisch ändert, bezeichnet man als Spinwellen. Nur für  $k = 0$  sind alle Spins parallel zueinander ausgerichtet und präzedieren nach Gl.(5.69) mit der Larmorfrequenz  $g\mu_B B/\hbar$  um die  $(-z)$ -Achse. Gl.(5.69) ist die Dispersionsrelation für die oben betrachteten Spinwellen.

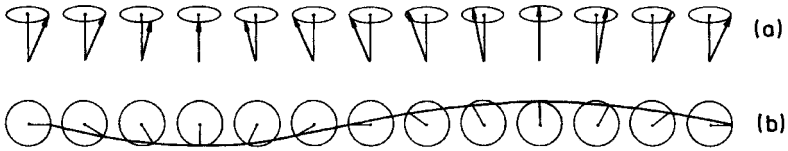


Fig. 5.14 Spinwelle längs einer einzelnen Gitterkette, (a) in perspektivischer Darstellung, (b) von oben gesehen (nach Morrish, A.H.: The Physical Principles of Magnetism. New York: J. Wiley & Sons 1965).

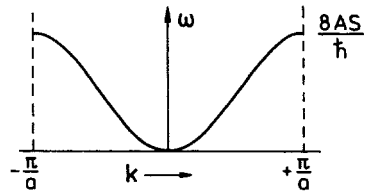


Fig. 5.15 Dispersionskurve für Magnonen in einer linearen Spinkette nach Gl.(5.69) für  $B = 0$ .

Sie ist in Fig.5.15 für  $B = 0$  dargestellt. Dabei ist die Wellenzahl  $k$  mit der gleichen Begründung wie in Abschn.2.1 auf die erste Brillouin-Zone beschränkt. Für  $ka \ll 1$  und  $B = 0$  wird aus Gl.(5.69)

$$\omega = \frac{2ASa^2}{\hbar} k^2 . \quad (5.71)$$

Für niedrige Werte von  $k$  ist also die Kreisfrequenz der Spinwellen proportional  $k^2$  im Gegensatz zu den Verhältnissen bei akustischen Gitterschwingungen, bei denen für kleines  $k$  ein linearer Zusammenhang zwischen Kreisfrequenz und Wellenzahl besteht (s. Gl.(2.9)).

Die obigen Rechnungen gelten für eine lineare Kette von Atomen. Für ein kubisches Raumgitter erhält man durch entsprechende Überlegungen die Dispersionsrelation

$$\omega = \frac{2AS}{\hbar} \sum_i (1 - \cos \vec{k} \cdot \vec{r}_i) . \quad (5.72)$$

Die Summation ist dabei über alle Vektoren  $\vec{r}_i$  durchzuführen, die ein zentrales Gitteratom mit den nächstbenachbarten Atomen verbinden. Beim kubisch primitiven Gitter sind dies 6, beim bcc Gitter 8 und beim fcc Gitter 12 Vektoren. In allen drei Fällen erhält man für  $ka \ll 1$  in führender Ordnung wieder den Ausdruck aus Gl.(5.71), wobei  $a$  jetzt die Gitterkonstante des kubischen Gitters ist.

Die Energie der Spinwellen ist wie die der Gitterschwingungen gequantelt. Die Quanten der Spinwellen bezeichnet man als *Magnonen*. Sie lassen sich wie die anderen elementaren Anregungen, die wir bisher behandelt haben, als Quasiteilchen auffassen. Als solche gehorchen sie der Bose-Statistik.

Durch die Anregung eines Magnons wird der Gesamtspin des Systems um  $\hbar$  herabgesetzt, und zwar gilt dies unabhängig von der Energie  $\hbar\omega$  des Magnons. Ist  $N$  die Anzahl der Atome im Kristall und  $n$  die Anzahl der Magnonen, so beträgt die Spinquantenzahl des gesamten Systems

$$NS - n \quad (5.73)$$

Eine Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung kann also dadurch erfolgen, daß man die Anzahl der Magnonen ermittelt, die bei vorgegebener Temperatur angeregt sind. Für die relative Änderung der Magnetisierung bei einer Erhöhung der Temperatur über den absoluten Nullpunkt auf den Wert  $T$  erhalten wir

$$\frac{M_s(0) - M_s(T)}{M_s(0)} = \frac{n}{NS} \quad (5.74)$$

Magnonen können untereinander aber auch mit Phononen in Wechselwirkung treten. Auf diese Weise bildet sich bei vorgegebener Temperatur für die Magnonen eine Gleichgewichtsverteilung aus, die durch die Bosesche Verteilungsfunktion nach Gl.(B.14) beschrieben werden kann.

Ist  $Z(\omega)d\omega$  die Anzahl der Magnonenzustände im Frequenzintervall zwischen  $\omega$  und  $\omega + d\omega$ , so beträgt die Gesamtzahl der Magnonen

$$n = \int \frac{Z(\omega)}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega \quad (5.75)$$

Die Integration ist dabei über alle Werte von  $\omega$  zu erstrecken, die den  $\vec{k}$ -Werten der ersten Brillouin-Zone zuzuordnen sind.

Da wir uns hier nur für das Verhalten des Ferromagneten bei tiefen Temperaturen interessieren und bei tiefen Temperaturen lediglich Magnonen mit kleinen  $\vec{k}$ -Werten angeregt sind, können wir als Dispersionsrelation Gl.(5.71) benutzen. Danach hängt die Kreisfrequenz  $\omega$  der Spinwellen nur vom Betrag und nicht von der Richtung des Wellenzahlvektors  $\vec{k}$  ab. Im  $\vec{k}$ -Raum sind also Flächen konstanter Kreisfrequenz Kugeloberflächen, und einer Kugelschale im  $\vec{k}$ -Raum mit dem Volumen  $4\pi k^2 dk$  entspricht der Frequenzbereich  $2\pi(\hbar/2ASa^2)^{3/2}\sqrt{\omega} d\omega$ . Multiplizieren wir diesen Ausdruck mit der Wellenzahldichte im  $\vec{k}$ -Raum, die nach Gl.(2.35)  $V/8\pi^3$  beträgt, so erhalten

wir

$$Z(\omega)d\omega = \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{\hbar}{2ASa^2} \right)^{3/2} \sqrt{\omega} d\omega .$$

Verwenden wir diese Beziehung in Gl.(5.75), und verschieben außerdem die obere Integrationsgrenze bis ins Unendliche, was den Gesamtwert des Integrals nicht wesentlich beeinflußt, da bei tiefen Temperaturen der Integrand mit zunehmender Kreisfrequenz  $\omega$  sehr schnell gegen Null geht, so erhalten wir

$$n = \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{\hbar}{2ASa^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\omega}}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega = \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{k_B T}{2ASa^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} dx. \quad (5.76)$$

Das Integral hat den Wert  $0,0586 \cdot 4\pi^2$ . Damit wird aus Gl.(5.76)

$$n = 0,0586 \frac{V}{a^3} \left( \frac{k_B T}{2AS} \right)^{3/2}. \quad (5.77)$$

Setzen wir diesen Ausdruck in Gl.(5.74) ein, so ergibt sich

$$\frac{M_s(0) - M_s(T)}{M_s(0)} = 0,0586 \frac{V}{Na^3} \frac{1}{S} \left( \frac{k_B T}{2AS} \right)^{3/2}. \quad (5.78)$$

Nun ist  $V/a^3$  gerade die Anzahl der Einheitszellen im Kristall und demnach  $s = Na^3/V$  gleich der Anzahl der Gitteratome je Einheitszelle. Sie beträgt 1 beim kubisch primitiven, 2 beim bcc und 4 beim fcc Gitter. Wir erhalten also schließlich

$$\frac{M_s(0) - M_s(T)}{M_s(0)} = \frac{0,0586}{sS} \left( \frac{k_B T}{2AS} \right)^{3/2}. \quad (5.79)$$

Dies ist das sog. *Blochsche  $T^{3/2}$ -Gesetz*. Es gibt die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung für tiefe Temperaturen sehr gut wieder.

### 5.3.3 Domänenstruktur

Aus der Tatsache, daß ein Ferromagnetikum unterhalb der Curie-Temperatur eine spontane Magnetisierung aufweist, folgt nun nicht, daß jede Probe aus ferromagnetischem Material nach außen hin als magnetisch erscheint. Normalerweise besteht nämlich ein Ferromagnetikum aus einer großen Anzahl von Bezirken, die zwar einzeln eine einheitliche Magnetisierung haben, aber so angeordnet sind, daß insgesamt kein resultierendes magnetisches Moment zustande kommt. Solche Bezirke bezeichnet man gewöhnlich als *Domänen*. Die

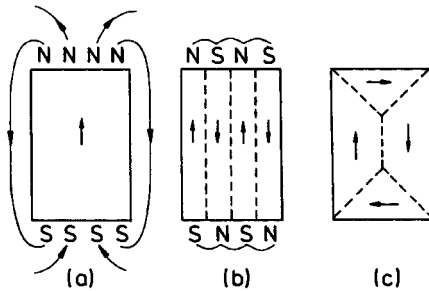


Fig. 5.16 Zur Ursache der Domänenstruktur eines Ferromagneten, siehe Text. (nach Kittel, C.: Rev.Mod.Phys.17(1949)541)

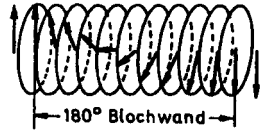
Richtungen, in denen innerhalb einer Domäne eine spontane Magnetisierung erfolgt, sind durch die Kristallstruktur vorgegeben. Der Grund, weshalb eine Domänenstruktur energetisch bevorzugt ist, wird an Hand von Fig.5.16 verständlich. Sie zeigt einen ferromagnetischen Einkristall im Querschnitt. In Teil (a) besteht der Kristall nur aus einer einzigen Domäne. In diesem Fall hat zwar die Austauschenergie den günstigsten Wert, da alle Spinvektoren mehr oder weniger gleich gerichtet sind, jedoch ist die außerhalb des Kristalls gespeicherte magnetische Feldenergie maximal. Wie Teil (b) zeigt, sinkt die Feldenergie mit wachsender Domänenzahl. Gleichzeitig muß jedoch zum Aufbau der Wände zwischen den Domänen Arbeit gegen die Austauschkräfte geleistet werden, da zu beiden Seiten der Wände die Spins antiparallel ausgerichtet sind. Bei einer stabilen Domänenstruktur nimmt die Summe aus Wandenergie und magnetischer Feldenergie gerade einen Minimalwert an.

Bezüglich der Feldenergie ist es besonders günstig, wenn die antiparallel magnetisierten Domänen wie in Teil (c) durch sog. *Abschlußdomänen* begrenzt sind und nicht wie in Teil (b) bis zur Kristalloberfläche reichen. Die Wand zwischen einer Abschlußdomäne und einer in Teil (c) vertikal verlaufenden Domäne bildet mit der Magnetisierungsrichtung in jeder der beiden Domänen einen Winkel von  $45^\circ$ . In diesem Fall gehen die Normalkomponenten der Magnetisierung an der Grenzfläche stetig ineinander über. Es treten deshalb keine magnetischen Pole auf, und es existiert kein Magnetfeld außerhalb des Kristalls.

Daß innerhalb einer Domäne genau definierte Vorzugsrichtungen für die Magnetisierung auftreten, liegt im wesentlichen daran, daß die Bahnbewegung der Elektronen eines Atoms durch die elektrostatischen Felder der Nachbaratome beeinflußt wird. Für den Ferromagnetismus ist zwar hauptsächlich der Elektro-

Fig. 5.17

Schematische Darstellung der Spinorientierungen in einer  $180^\circ$ -Bloch-Wand



nenspin verantwortlich, und die Spin-Bahn-Kopplung ist bei den 3d-Elementen nicht sehr groß. Sie ist jedoch ausreichend, um zu bewirken, daß das Kristallgitter über die Bahnbewegung der Elektronen die Ausrichtung der Elektronenspins beeinflusst. Um eine Magnetisierung in einer weniger günstigen Kristallrichtung zu erreichen, muß die sog. *Anisotropieenergie* aufgebracht werden.

Beim Eisen, das ein bcc Gitter hat, erfolgt die spontane Magnetisierung in den  $[100]$ -Richtungen. Sind  $\alpha_1, \alpha_2$  und  $\alpha_3$  die Richtungskosinusse einer willkürlichen Magnetisierungsrichtung mit einer  $[100]$ -Richtung, so kann aus Symmetriegründen die Anisotropieenergie nur gerade Potenzen von jedem Richtungskosinus enthalten. Außerdem muß die Energie invariant gegenüber einer Vertauschung der Richtungskosinusse sein. Diese Forderungen werden in niedrigster Ordnung durch die Kombination  $(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2)$  erfüllt. Eine solche Kombination ist allerdings unbrauchbar, da sie identisch gleich Eins ist. Kombinationen nächst höherer Ordnungen sind  $(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2)$  und  $(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2)$ . Mit ihnen erhält man für die Anisotropieenergie je Volumeneinheit den Ausdruck

$$\frac{E_{an}}{V} = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) . \quad (5.80)$$

Hierbei sind die *Anisotropiekonstanten*  $K_1$  und  $K_2$  von der Temperatur abhängig. Bei der Curie-Temperatur sind sie gleich Null. Für Eisen ist bei Zimmertemperatur

$$K_1 = 4,2 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3 \quad \text{und} \quad K_2 = 1,5 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3 . \quad (5.81)$$

Die Magnetisierung ändert sich beim Übergang von einer Domäne zu einer benachbarten nicht sprunghaft. Die Richtungsänderung erfolgt vielmehr innerhalb einer sog. *Blochwand* in vielen kleinen Schritten. Dies ist, wie wir im folgenden sehen werden, energetisch günstiger.

In Fig.5.17 sind die Spinorientierungen in einer  $180^\circ$ -Bloch-Wand schematisch dargestellt. Die Austauschenergie zwischen zwei benachbarten Spins, die miteinander den Winkel  $\varphi$  bilden, beträgt nach Gl.(5.32)  $-2AS^2 \cos \varphi$ . Ist  $\varphi \ll 1$ , so können wir diesen Ausdruck durch  $-2AS^2(1 - \varphi^2/2)$  nähern und erhalten für den Energiezuwachs bei einer Kippung der Spins aus der Parallel-

stellung um den Winkel  $\varphi$

$$\Delta E_1 = AS^2\varphi^2 . \quad (5.82)$$

Bei  $n$  Kippungen längs einer Gitterkette jeweils um den Winkel  $\varphi$  bekommen wir dann

$$\Delta E_n = nAS^2\varphi^2 . \quad (5.83)$$

Bei einer einzigen sprunghaften Änderung der Spinrichtung um den Winkel  $n\varphi$  betrüge hingegen der Energiezuwachs

$$\Delta E = AS^2(n\varphi)^2 = n^2AS^2\varphi^2 . \quad (5.84)$$

Es gilt also

$$\Delta E_n = \frac{1}{n}\Delta E . \quad (5.85)$$

Danach ist der Energiezuwachs um so kleiner, je größer die Anzahl  $n$  der Schritte, d.h. je dicker die Bloch-Wand ist. Nun weisen aber innerhalb einer Bloch-Wand fast alle Spinvektoren in eine ungünstige Magnetisierungsrichtung. Die Anisotropieenergie der Bloch-Wand ist deshalb um so kleiner, je dünner die Wand ist. Demnach wird sich gerade eine solche Wandstärke einstellen, bei der der Energiezuwachs insgesamt ein Minimum annimmt. Diese Stärke läßt sich für ein kubisch primitives Gitter mit der Gitterkonstanten  $a$  folgendermaßen abschätzen:

Für die Zunahme der Austauschenergie bei Ausbildung einer  $180^\circ$ -Bloch-Wand erhalten wir je Flächeneinheit nach Gl.(5.83) mit  $n\varphi = \pi$

$$\frac{\Delta E_n}{F} = \frac{\pi^2 AS^2}{na^2} . \quad (5.86)$$

Hierbei ist  $1/a^2$  die Anzahl der Gitterketten je Flächeneinheit. Die Anisotropieenergie je Flächeneinheit ist nach Gl.(5.80) näherungsweise

$$\frac{E_{an}}{F} = \frac{1}{2}K_1na . \quad (5.87)$$

Dabei ist  $na$  die Stärke der Bloch-Wand. Die gesamte Wandenergie je Flächeneinheit beträgt also

$$\frac{E_{wand}}{F} = \frac{\pi^2 AS^2}{na^2} + \frac{1}{2}K_1na . \quad (5.88)$$

Sie hat einen Minimalwert, wenn

$$\frac{\partial(E_{wand}/F)}{\partial n} = -\frac{\pi^2 AS^2}{n^2 a^2} + \frac{1}{2}K_1a = 0 . \quad (5.89)$$

Fig. 5.18

Schematische Darstellung der Magnetisierung eines Ferromagneten unter dem Einfluß eines äußeren Magnetfeldes  $B$ , siehe Text.

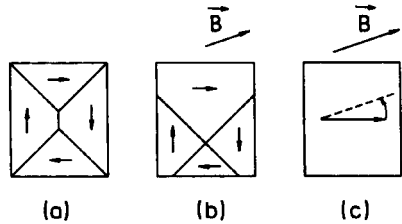
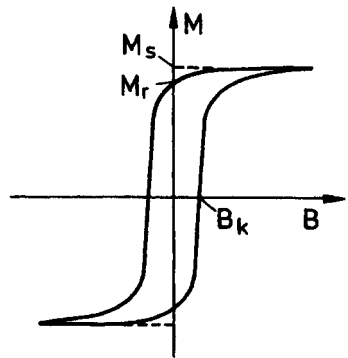


Fig. 5.19

Magnetisierungskurve eines Ferromagneten, siehe Text.



Hieraus folgt für die Stärke der Bloch-Wand

$$na = \sqrt{\frac{2\pi^2 AS^2}{K_1 a}} . \quad (5.90)$$

Die Bloch-Wand ist also um so dicker, je größer der Wert der Austauschkonstanten  $A$  und je kleiner die Anisotropiekonstante  $K_1$  ist. Für Eisen liegt  $na$  in der Größenordnung von 40 nm. Die Wandstärke ist i.a. klein gegenüber den Linedimensionen einer Domäne.

Bringt man einen ferromagnetischen Kristall in ein äußeres Magnetfeld, so erfolgt bei kleinerer Feldstärke zunächst eine *Wandverschiebung*. Domänen, deren Magnetisierung relativ zum äußeren Feld günstig orientiert ist, wachsen auf Kosten der anderen Domänen (s. Abbildung (b) in Fig.5.18). Bei höherer Feldstärke findet anschließend durch Drehung eine Ausrichtung der Magnetisierung nach dem äußeren Feld statt (Abbildung (c) in Fig.5.18).

Fig.5.19 zeigt die typische Magnetisierungskurve eines Ferromagneten. Der steile Anstieg der Kurve bei kleinen Feldstärken beruht auf Wandverschiebungen. Der flache Kurventeil ist durch Drehprozesse bedingt.  $M_r$  ist die *Remanenz* des Ferromagneten. Es ist die Magnetisierung, die zurückbleibt, wenn das

äußere Feld wieder auf Null gebracht wird. Um die remanente Magnetisierung zu beseitigen, muß die sog. *Koerzitivkraft*  $B_K$  in Gegenrichtung aufgebracht werden.

Für Transformatorenkerne verwendet man Materialien mit kleiner Koerzitivkraft, um Energieverluste klein zu halten, für Permanentmagnete solche mit großer. Man kann die Koerzitivkraft eines ferromagnetischen Materials durch den Einbau von Gitterfehlern erhöhen.

## 5.4 Antiferromagnetismus

Bei antiferromagnetischen Substanzen stellen sich die magnetischen Momente benachbarter Atome durch die Austauschwechselwirkung antiparallel zueinander ein. Das gleiche gilt auch für die sog. ferrimagnetischen Substanzen. Während sich aber bei Antiferromagnetika die antiparallel eingestellten Momente ohne äußeres Magnetfeld gerade kompensieren, so daß die Magnetisierung verschwindet, überwiegen bei Ferrimagnetika die Momente einer Richtung, so daß insgesamt eine spontane Magnetisierung vorliegt. Ferrimagnetische Substanzen zeigen also nach außen ferromagnetisches Verhalten. Oberhalb einer kritischen Temperatur gehen sowohl antiferromagnetische als auch ferrimagnetische Substanzen in einen paramagnetischen Zustand über. Im folgenden beschränken wir uns auf eine phänomenologische Beschreibung des Antiferromagnetismus. Hierzu können wir weitgehend auf die Ergebnisse zurückgreifen, die wir bei der Behandlung des Ferromagnetismus mit Hilfe der Molekularfeldnäherung gewonnen haben. Wir modifizieren jedoch die entsprechenden Rechnungen dahingehend, daß wir jetzt von zwei ineinandergestellten Untergittern aus gleichartigen Atomen ausgehen. Ohne äußeres Magnetfeld sind die Momente der Atome des einen Untergitters antiparallel zu denen des anderen Untergitters ausgerichtet. Z.B. können die A-Atome des einen Untergitters auf den Eckpunkten der Einheitszellen eines bcc Gitters sitzen und die B-Atome des anderen Untergitters auf den raumzentrierten Gitterpunkten angeordnet sein.

Für das Austauschfeld, das auf die A-Atome bzw. B-Atome einwirkt, machen wir den Ansatz (vgl. Gl.(5.39))

$$\begin{aligned} \vec{B}_A^A &= -\mu_0 \gamma_{AA} \vec{M}_A - \mu_0 \gamma_{AB} \vec{M}_B \\ \text{bzw.} \quad \vec{B}_B^A &= -\mu_0 \gamma_{BA} \vec{M}_A - \mu_0 \gamma_{BB} \vec{M}_B . \end{aligned} \quad (5.91)$$

Dabei sind  $\vec{M}_A$  und  $\vec{M}_B$  die Magnetisierungen der beiden Untergitter. Wir

haben sowohl eine antiferromagnetische AB- als auch BA-, AA- und BB-Wechselwirkung vorausgesetzt. Die Molekularfeldkonstanten  $\gamma_{AA}, \gamma_{BB}, \gamma_{AB}$  und  $\gamma_{BA}$  sind in diesem Fall positiv.  $\gamma_{AB}$  bzw.  $\gamma_{BA}$  werden größer als  $\gamma_{AA}$  bzw.  $\gamma_{BB}$  sein, da erstere die Austauschwechselwirkung mit dem nächsten Nachbarn kennzeichnen. Berücksichtigen wir, daß aus Symmetriegründen  $\gamma_{BA} = \gamma_{AB}$  und  $\gamma_{BB} = \gamma_{AA}$  gilt, so erhalten wir für den zweiten Teil von Gl.(5.91)

$$\vec{B}_B^A = -\mu_0 \gamma_{AB} \vec{M}_A - \mu_0 \gamma_{AA} \vec{M}_B . \quad (5.92)$$

Ist noch ein äußeres Feld  $\vec{B}$  vorhanden, so erhalten wir für das effektive Feld am Ort der A- bzw. B-Atome

$$\begin{aligned} \vec{B}_A^{eff} &= \vec{B} - \mu_0 \gamma_{AA} \vec{M}_A - \mu_0 \gamma_{AB} \vec{M}_B \\ \text{bzw.} \quad \vec{B}_B^{eff} &= \vec{B} - \mu_0 \gamma_{AB} \vec{M}_A - \mu_0 \gamma_{AA} \vec{M}_B . \end{aligned} \quad (5.93)$$

Wir untersuchen zunächst den Fall, daß  $\vec{B} = 0$  ist. Dann ist im antiferromagnetischen Zustand

$$\vec{M}_B = -\vec{M}_A , \quad (5.94)$$

und Gl.(5.93) ergibt

$$\begin{aligned} \vec{B}_A^{eff} &= \mu_0 (\gamma_{AB} - \gamma_{AA}) \vec{M}_A \\ \text{bzw.} \quad \vec{B}_B^{eff} &= \mu_0 (\gamma_{AB} - \gamma_{AA}) \vec{M}_B . \end{aligned} \quad (5.95)$$

Beide Gleichungen entsprechen Gl.(5.39), wenn wir  $\gamma$  durch  $(\gamma_{AB} - \gamma_{AA})$  ersetzen. Es gelten also für  $\vec{M}_A$  und  $\vec{M}_B$  die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für die spontane Magnetisierung eines Ferromagnetikums. Insbesondere ergibt sich nach Gl.(5.49) für die kritische Temperatur, bei der der antiferromagnetische Zustand in den paramagnetischen übergeht,

$$T_N = C \frac{\gamma_{AB} - \gamma_{AA}}{2} . \quad (5.96)$$

Hierbei ist  $C$  die Curie-Konstante (s. Gl.(5.17)). Der Faktor  $1/2$  ist dadurch bedingt, daß jedes Untergitter nur  $n_0/2$  Atome pro Volumeneinheit enthält.  $T_N$  ist die sog. *antiferromagnetische Néel<sup>12</sup>-Temperatur*.

Für  $T > T_N$ , also im paramagnetischen Temperaturbereich, ist in einem äußeren Magnetfeld

$$\vec{M}_B = \vec{M}_A \quad (5.97)$$

<sup>12</sup>Louis Néel, \*1904 Lyon, †2000 Grenoble, Nobelpreis 1970

und somit

$$\vec{M} = 2\vec{M}_A . \quad (5.98)$$

Mit diesen Beziehungen folgt aus Gl.(5.93)

$$\vec{B}_A^{eff} = \vec{B} - \mu_0 \frac{\gamma_{AB} + \gamma_{AA}}{2} \vec{M} . \quad (5.99)$$

Setzen wir diesen Ausdruck in Gl.(5.50) ein, so erhalten wir

$$M = \frac{1}{\mu_0} \frac{C}{T} \left( B - \mu_0 \frac{\gamma_{AB} + \gamma_{AA}}{2} M \right) . \quad (5.100)$$

Auflösen nach  $M$  ergibt

$$M = \frac{1}{\mu_0} \frac{C}{T + \Theta} B . \quad (5.101)$$

Hierbei ist

$$\Theta = C \frac{\gamma_{AB} + \gamma_{AA}}{2} \quad (5.102)$$

die *paramagnetische Néel-Temperatur*.

Für die magnetische Suszeptibilität einer antiferromagnetischen Substanz im paramagnetischen Temperaturbereich gilt dann

$$\chi = \frac{C}{T + \Theta} . \quad (5.103)$$

In Fig.5.20 ist zum Vergleich die Temperaturabhängigkeit von  $\chi$  für eine paramagnetische, eine ferromagnetische und eine antiferromagnetische Substanz dargestellt und zwar bei den beiden zuletzt genannten Substanzen für Temperaturen oberhalb der paramagnetischen Curie- bzw. antiferromagnetischen Néel-Temperatur.

Die weiter oben gemachten Aussagen über die magnetischen Eigenschaften eines Antiferromagneten sind für  $\vec{B} = 0$  experimentell nicht nachprüfbar, da in diesem Fall die Gesamtmagnetisierung gleich Null ist. Anders ist es dagegen, wenn man ein äußeres Magnetfeld anlegt. Für Temperaturen unterhalb der antiferromagnetischen Néel-Temperatur  $T_N$  hängt hierbei das magnetische Verhalten des Kristalls von seiner Orientierung gegenüber dem Magnetfeld ab.

Im ersten Beispiel soll das Magnetfeld senkrecht zu einer Richtung stehen, in der eine spontane Magnetisierung der Untergitter erfolgt. In diesem Fall werden die Magnetisierungen  $\vec{M}_A$  und  $\vec{M}_B$  der Untergitter in Richtung auf das Magnetfeld  $\vec{B}$  gedreht, siehe Fig.5.21. Im Gleichgewicht wird das Drehmoment

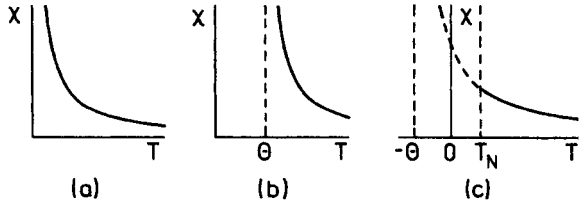
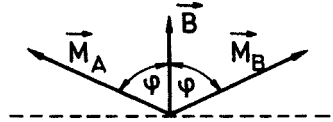


Fig. 5.20 Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität einer paramagnetischen Substanz (a), eines Ferromagnetikums oberhalb der paramagnetischen Curie-Temperatur  $\Theta$  (b) und einer antiferromagnetischen Substanz oberhalb der antiferromagnetischen Néel-Temperatur  $T_N$  (c).  $\Theta$  in (c) ist die paramagnetische Néel-Temperatur.

Fig. 5.21  
Zur Herleitung der antiferromagnetischen Suszeptibilität, siehe Text .



durch das äußere Magnetfeld gerade durch das des Austauschfeldes kompensiert. Es muß dann also gelten

$$(\vec{M}_A \times \vec{B}) = [\vec{M}_A \times (\mu_0 \gamma_{AA} \vec{M}_A + \mu_0 \gamma_{AB} \vec{M}_B)] = \mu_0 \gamma_{AB} (\vec{M}_A \times \vec{M}_B) . \quad (5.104)$$

Ist  $\varphi$  der Winkel, den  $\vec{M}_A$  und  $\vec{M}_B$  im Gleichgewicht mit  $\vec{B}$  bildet, so ergibt sich aus Gl.(5.104)

$$M_A B \sin \varphi = \mu_0 \gamma_{AB} M_A M_B \sin 2\varphi \quad (5.105)$$

$$\text{oder} \quad 2M_B \cos \varphi = \frac{1}{\mu_0 \gamma_{AB}} B . \quad (5.106)$$

Nun ist die linke Seite von Gl.(5.106) gerade gleich dem Betrag der Gesamtmagnetisierung, die sich aus  $\vec{M}_A$  und  $\vec{M}_B$  zusammensetzt. Wir erhalten also

$$|\vec{M}| = \frac{1}{\mu_0 \gamma_{AB}} B \quad (5.107)$$

und für die antiferromagnetische Suszeptibilität

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{\gamma_{AB}} . \quad (5.108)$$

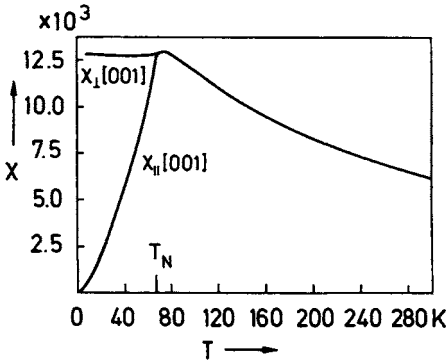


Fig. 5.22 Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von Manganfluorid im antiferromagnetischen und paramagnetischen Temperaturbereich, siehe Text (nach S. Foner in: Rosenberg, H.M.: Low Temperature Solid State Physics. Oxford: Clarendon Press 1965).

Tab. 5.2 Charakteristische Größen für einige Antiferromagnetika

	$T_N$ [K]	$\Theta$ [K]	$\Theta/T_N$
MnO	122	610	5,3
MnF <sub>2</sub>	67	82	1,24
FeO	195	570	2,9
FeCl <sub>2</sub>	24	48	2
CoO	291	330	1,14

$\chi_{\perp}$  ist danach temperaturunabhängig. Ihr Wert geht für  $T = T_N$  stetig in den nach Gl.(5.103) zu berechnenden Wert für die paramagnetische Suszeptibilität über.

Verläuft das äußere Magnetfeld in einer kristallographischen Vorzugsrichtung, so wird durch das Magnetfeld die Richtung der Gesamtmagnetisierung des antiferromagnetischen Kristalls nicht geändert. Es wird aber z.B.  $\vec{M}_A$  zu- und  $\vec{M}_B$  abnehmen, so daß eine Gesamtmagnetisierung in Richtung von  $\vec{M}_A$  entsteht. Man kann zeigen, daß in diesem Fall die antiferromagnetische Suszeptibilität  $\chi_{\parallel}$  vom Wert 0 bei  $T = 0$  K kontinuierlich mit steigender Temperatur auf  $1/\gamma_{AB}$  bei  $T = T_N$  anwächst. In Fig.5.22 ist der Verlauf von  $\chi_{\perp}$  und  $\chi_{\parallel}$  sowie der der paramagnetischen Suszeptibilität für MnF<sub>2</sub> dargestellt.

In Tab.5.2 sind für einige antiferromagnetische Substanzen die experimentell ermittelten Werte von  $T_N$  und  $\Theta$  angegeben. Außerdem ist das Verhältnis

$\Theta/T_N$  angeführt. Nach Gl.(5.96,5.102) gilt

$$\frac{\Theta}{T_N} = \frac{\gamma_{AB} + \gamma_{AA}}{\gamma_{AB} - \gamma_{AA}}. \quad (5.109)$$

$\Theta/T_N$  ist bei allen aufgeführten Substanzen größer als eins. Daraus folgt, daß neben  $\gamma_{AB}$  auch  $\gamma_{AA}$  stets positiv ist. Unsere Annahme am Anfang von Abschn.5.4, daß auch in den einzelnen Untergittern eine antiferromagnetische Wechselwirkung vorliegt, ist damit gerechtfertigt.

Die Behandlung antiferromagnetischer Spinwellen erfolgt in ähnlicher Weise wie die der ferromagnetischen Spinwellen. Man hat in diesem Fall allerdings von zwei Untergittern mit antiparallel ausgerichteten Spins auszugehen. Die resultierende Dispersionsrelation unterscheidet sich wesentlich von der für ferromagnetische Spinwellen. Bei antiferromagnetischen Wellen hängt für  $ka \ll 1$  die Kreisfrequenz  $\omega$  linear von der Wellenzahl  $k$  ab. Bei ferromagnetischen Spinwellen war die Abhängigkeit quadratisch (s. Gl.(5.71)).

Wie bereits am Ende von Abschn.1.2 erwähnt läßt sich die magnetische Struktur von Festkörpern experimentell mit Hilfe der elastischen Streuung thermischer Neutronen ermitteln. Bei magnetischen Substanzen haben die Neutronen nicht nur starke Wechselwirkung mit den Kernen der Gitteratome. Es gibt zusätzlich eine magnetische Wechselwirkung der magnetischen Momente der Neutronen mit den Momenten der Gitteratome. Die Wirkungsquerschnitte für diese beiden Wechselwirkungen haben die gleiche Größenordnung. Im paramagnetischen Zustand, in dem die magnetischen Momente der Atome durch thermische Einwirkung entkoppelt sind und deshalb eine ungeordnete Orientierung aufweisen, ist jedem gleichartigen Atom bezüglich der Neutronenstreuung der gleiche atomare Streufaktor zuzuordnen. Hieraus folgt z.B., daß bei einem bcc Gitter an Netzebenen, für die die Summe der Millerschen Indizes eine ungerade Zahl ist, keine Bragg-Reflexion des Neutronenstrahls beobachtet werden kann (s. Abschn.1.2). Liegt dagegen spontane Magnetisierung vor, so ist in unserem Beispiel die Orientierung des magnetischen Moments der Atome auf einem Eckplatz und einem raumzentrierten Platz der Einheitszelle unterschiedlich. Dadurch weichen die atomaren Streufaktoren für Atome auf diesen beiden Plätzen voneinander ab. Die Konsequenz ist, daß zusätzliche Beugungsreflexe auftreten, deren Intensität mit sinkender Temperatur zunimmt.