

15. Ferromagnetism

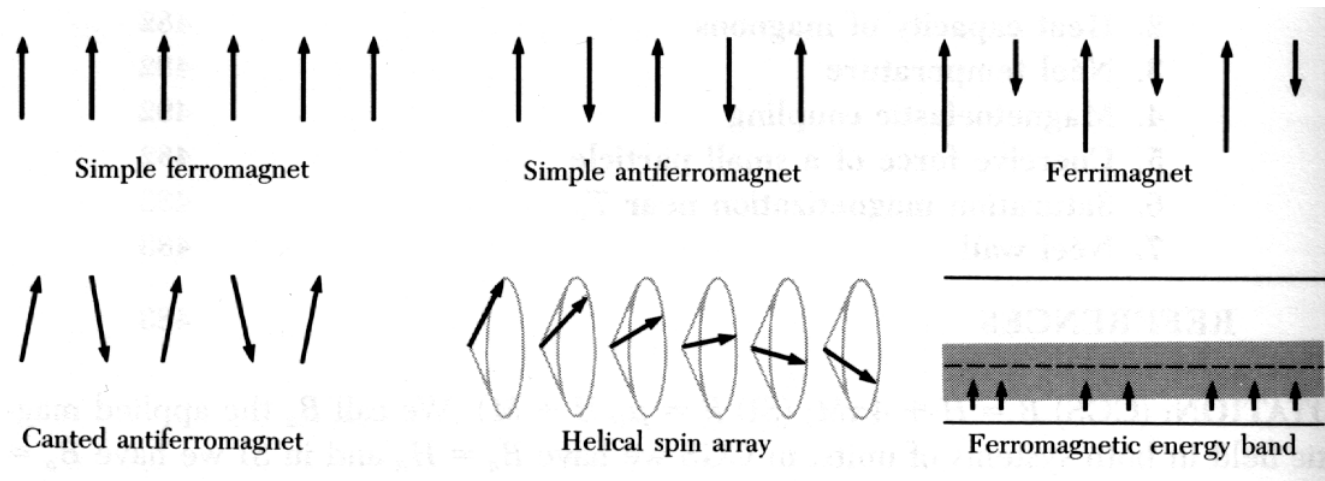
[HH 8, Kittel 15]



15.1. Allmänt

Med ferromagnetiska material menas sådana som har spontant ett makroskopiskt magnetiskt moment, även då det yttre fältet är noll. Orsaken till denna **spontana magnetisation** ligger i att de atomära magnetiska momentena är ordnade på något regelbundet sätt.

Ordningen behöver inte vara enkel: följande bild illustrerar olika möjliga typer av ordning:



Utom exemplet av enkel antiferromagnetism har alla dessa ordningstyper ett permanent magnetiskt moment i.o.m. att summan av de enskilda momentena inte försvinner.

Vi behandlar här orsakerna till ordningen hos de enklaste typerna.

Man kunde tänka sig att den magnetiska ordningens orsak är växelverkan mellan de enskilda dipolmomentena. Detta är dock helt omöjligt, vilket man ser med en enkel energi-uppskattning.

Betrakta två magnetiska dipoler med magnetisationer av μ_B med det inbördes avståndet $r = 3 \text{ \AA}$, som är typiska värden för två atomära dipoler. Fältet B från *en* dipol är av storleksordningen

$$\frac{\mu_0 \mu_B}{4\pi r^3} \quad (1)$$

så växelverkningsenergin kan uppskattas vara

$$\Delta E \sim \mu_B B \sim \frac{\mu_0 \mu_B^2}{4\pi r^3} \sim 2 \times 10^{-6} \text{ eV} \quad (2)$$

Men den termiska energin hos atomer är ju vid rumstemperatur kring $1/40 \text{ eV}$, så den termiska rörelsen hos atomer kommer uppenbart att totalt förstöra någon som helst ordning som skulle orsakas av dipol-dipol-växelverkan. Ändå vet vi att järn nog mycket väl kan vara magnetisk i rumstemperatur, och ändå upp till ungefär 1000 K i själva verket.

Växelverkan mellan magnetiska monopoler skulle vara starkare, men tyvärr existerar de ju inte, så detta duger inte heller.

Så vi behöver någon starkare växelverkning än detta för att förklara hur magnetisk ordning kan uppkomma.

15.2. Ferromagnetism

15.2.1. Utbytesväxelverkan

Orsaken till den starka ordningen är den kvantmekaniska **utbytesväxelverkan** mellan elektronerna. Den leder till att den starka elektrostatiske växelverkan mellan elektronerna kan bero på elektronerna magnetiska moment, vilket leder till en tillräckligt stark kraft för magnetisk växelverkan.

För att visa hur detta kommer sig, skisserar vi här hur man beräknar växelverkan mellan två elektroner kvantmekaniskt. Vi betraktar två elektroner vid platserna \mathbf{r}_1 och \mathbf{r}_2 . Hamiltonoperatoren för elektronerna är

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V(\mathbf{r}_1) + V(\mathbf{r}_2) \quad (3)$$

där $\nabla_1 = \nabla_{\mathbf{r}_1}$ är nabra-operatoren med avseende på positionen \mathbf{r}_1 för den första elektronen. Potentialenergin kan vara den för en enda atom, en grupp atomer eller en periodisk potential - vi behöver inte veta dess form nu.

Vi tar utgångsläget för en perturbationsteori-beräkning som den där elektronerna ockuperar till-

ständena $\psi_a(\mathbf{r})$ och $\psi_b(\mathbf{r})$ för den omodifierade Hamilton-funktionen. Alltså uppfyller de

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi_a(\mathbf{r}) = E_a \psi_a(\mathbf{r}) \quad (4)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi_b(\mathbf{r}) = E_b \psi_b(\mathbf{r}) \quad (5)$$

För en atomär potential är ψ_a och ψ_b normala en-atoms egentillstånd; i en periodisk potential blir de Bloch-tillstånd. Den omodifierade Hamiltonfunktionen för de två elektronerna har fyra degenererade energitillstånd E_a och E_b . Men vågfunktionerna i kombinationen måste vara antisymmetriska kombinationer av de enskilda elektronerna vågfunktioner, både med avseende på rymd-koordinaterna \mathbf{r}_1 och \mathbf{r}_2 och med avseende på spinnkoordinaterna s_1 och s_2 , dvs. utbyte av paret (\mathbf{r}_1, s_1) med (\mathbf{r}_2, s_2) bör ändra på tecknet, men inte annat hos vågfunktionen.

Om spinn-vågfunktionerna beskrivs med $\alpha(s)$ och $\beta(s)$ (med egentillstånd $S_z = +\frac{1}{2}$ och $S_z = -\frac{1}{2}$,

kan de kombinerade vågfunktionerna skrivas t.ex. på följande sätt

$$\Psi_S = \frac{1}{2}[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)][\alpha(s_1)\beta(s_2) - \alpha(s_2)\beta(s_1)] \quad (6)$$

$$\Psi_{T1} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)][\alpha(s_1)\alpha(s_2)] \quad (7)$$

$$\Psi_{T2} = \frac{1}{2}[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)][\alpha(s_1)\beta(s_2) + \alpha(s_2)\beta(s_1)] \quad (8)$$

$$\Psi_{T3} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)][\beta(s_1)\beta(s_2)] \quad (9)$$

Tillståndet Ψ_S (singlet-tillståndet) är produkten av en symmetrisk rymdvågfunktion med den antisymmetrisk spinn-singlet-vågfunktionen ($S=0$), och motsvarar alltså antiparallella spinn för de två elektronerna. De tre övriga funktionerna (triplet-tillstånden) är produkter av den antisymmetriska rymdvågfunktionen med symmetriska spinnvågfunktioner med $S=1$ och $S_z = -1, 0, 1$, dvs. tillstånd där elektronspinnena är parallella. Notera att dessa tre tillstånd försvinner ifall $\psi_a = \psi_b$, så vågfunktionerna ovan fyller Pauli-principens krav att två elektroner kan vara i samma tillstånd enbart om de har motsatta spinn.

Växelverkningsenergin som orsakas av Coulomb-växelverkan kan nu uppskattas med perturbations-

teori för triplet-tillståndena (med parallella spinn) som

$$\Delta E_T = \sum_{s_1, s_2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \Psi_{Ti}^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Psi_{Ti}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (10)$$

$$= E_1 - \mathcal{J} \quad (11)$$

där E_1 är den direkta växelverkan mellan elektrondensiteterna ψ_a och ψ_b ,

$$E_1 = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 |\psi_a(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\psi_b(\mathbf{r}_2)|^2 \quad (12)$$

och

$$\mathcal{J} = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_1) \quad (13)$$

är utbytestermen som kommer från 'korstermerna' då man multipliceras Ψ_T^* med Ψ_T . Om man betraktar fallet $\mathbf{r}_1 \approx \mathbf{r}_2$ ser man att $\psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_2)$ reduceras till en kvadrat, och likaså de motsvarande b -vågfunktionerna, så vi ser att \mathcal{J} blir en positiv storhet åtminstone i denna gräns. För järn kan man använda sig av uppskattningen 0.03 eV för \mathcal{J} .

Men i hela uttrycket för ΔE_T har \mathcal{J} negativt förtecken p.g.a. att ryddelen av vågfunktionen är antisymmetrisk.

I singlet-tillståndet (med antiparallella spinn) får man på motsvarande sätt energin

$$\Delta E_S = \sum_{s_1, s_2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \Psi_S^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Psi_S \quad (14)$$

$$= E_1 + \mathcal{J} \quad (15)$$

där nu \mathcal{J} har positivt förtecken p.g.a. den symmetriska rymdvågfunktionen.

Nu kommer energiskillnaden mellan tillståndena med parallellt spinn och antiparallellt spinn att bli

$$\Delta E_T - \Delta E_S = -2\mathcal{J} \quad (16)$$

Om man använder sig av spinn-vektorer \mathbf{s}_1 och \mathbf{s}_2 för att beteckna spinnen hos de två elektronerna kan man beteckna energiskillnaden som

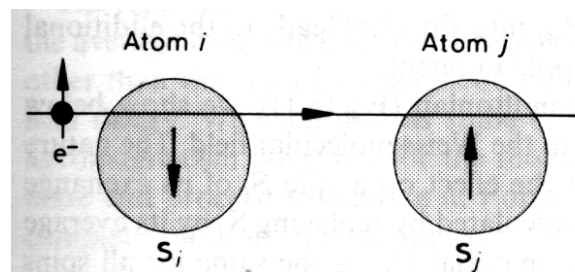
$$-2\mathcal{J} \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \quad (17)$$

ty i singlet-tillståndet (antiparallella spin) är $\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 = -\frac{3}{4}$, och i triplet-tillståndet (parallella spin) $\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 = \frac{1}{4}$.

Vi ser alltså att trots att två elektroners spinn inte direkt växelverkar elektrostatiskt, kan ändå den inbördes ordningen mellan spinnena p.g.a. utbytesväxelverkan påverka energin för elektronernas växelverkan med en term som kan vara av samma ordning som den direkta växelverkan!

För att denna term skulle vara viktig, krävs det dock att de två vågfunktionerna ψ_a^* och ψ_b överlappar starkt. Stark överlappning kan förekomma för elektronvågfunktioner som är långt från atomkärnan. Denna utbytesprocess är känd som **direkt utbyte** ("direct exchange").

Detta förklarar dock inte varför magnetisk ordning observerats i lantaniderna ("rare earth metals"), dvs. de i nästsista raden i periodiska systemet. De har ett delvis fyllt 4f - skal, som är väl lokaliserat och därmed kan inte förväntas påverkas av en direkt utbytesprocess. Växelverkan hos dessa elektroner kan förstå bero på att ledningselektroner, som ju har mycket utbredda vågfunktioner, kan växelverka med två atomer åt taget:



Elektronen e polariseras först genom växelverkan med atom i , varefter atom j påverkas av

polarisationen hos elektronen e , och därmed indirekt växelverkar med atom i . Denna **indirekta** utbytesprocess ger också upphov till en koppling mellan spinn som visar sig också vara proportionell mot

$$- 2\mathcal{J}\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \quad (18)$$

15.2.2. Heisenberg-operatorn och Ising-modellen

Om man sedan betraktar hela kristallen, kan man generalisera härledning ovan att gälla en hel kristall med **Heisenbergs Hamilton-operator**,

$$H = - \sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (19)$$

som ger utbytesenergin. Summorna löper över alla atomer i kristallen. S är här det totala magnetiska momentet från en atom. Ändå är det konventionellt att prata om S som spinn i detta sammanhang, trots att den ifall $L \neq 0$ egentligen är J !

Om Heisenbergs eller Isings Hamiltonfunktion gäller, ser vi genast att energin i kristallen minimeras om alla spinn är lika riktade.

Det kvalitativa beteendet i systemet är då också lätt att förstå. I en perfekt kristall som tillåts kylas ner tillräckligt långsamt, skulle därmed alla spinn ordnas i samma riktning och ge upphov till ett permanent magnetiskt moment. Ifall man höjer på temperaturen, kommer sedan ordningen sakta att minska p.g.a. termisk rörelse.

Notera att denna Hamilton-operator inte på något sätt är den enda möjliga beskrivning av Ferromagnetism. En annan populär modell är **Ising-modellen**, där summan löper enbart över de närmaste grannarna till varje atom (jfr. t.ex. ämnesstudiernas laboratoriarbete).

I den grundläggande Ising-modellen beskrivs spin-växelverkingarna som

$$H = - \sum_i \sum_{j \text{ som är grannar till } i} \mathcal{J}_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \mu \sum_i \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_i \quad (20)$$

där \mathbf{B} är ett yttre magnetfält. Spinnen antas vara ± 1 och organiserade i en enkelt kvadratisk (2D) eller kubiskt (3D) mönster, och spinnena växelverkar då med bara 4 (2D) eller 6 (3D) närmasta grannar. Det yttre fältet krävs för att ge en preferentiellt ordnad riktning för spinnen (“upp” eller “ner” jämfört med fältets riktning).

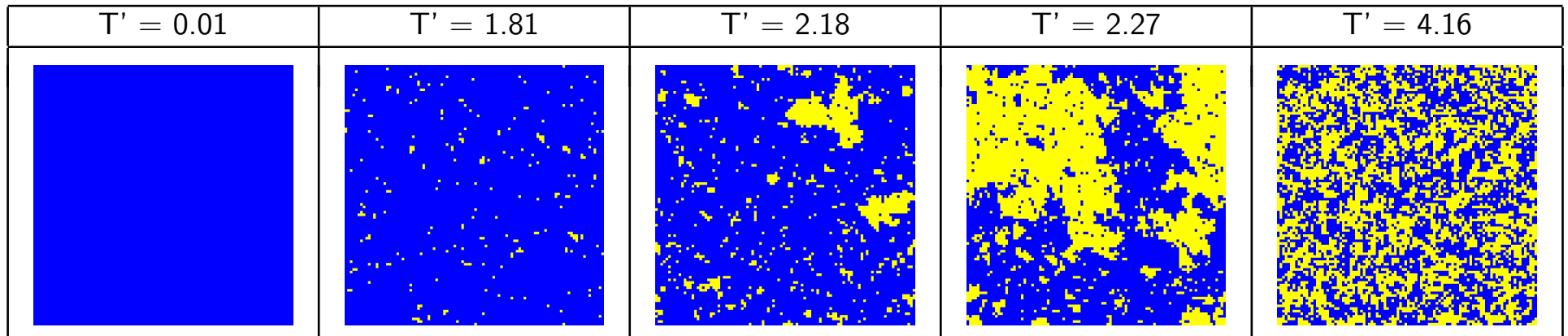
Den 2-dimensionella Ising-modellen har en exakt analytisk lösning av nobelisten Lars Onsager, som anses ofta vara en av den teoretiska fysikens mest impressiva resultat p.g.a. den mycket krävande matematik som användes i lösningen (bl.a. kvaternioner mm). För vänner av hög nivåns teoretisk fysik lönar det sig att bekanta sig med originalkällan: [L. Onsager, Phys. Rev. 65 (1944) 117-149].

Man kan simulera en Ising-modell enkelt med så kallad Metropolis Monte Carlo-metoder, som simulerar korrekt termodynamiken i en NVT-ensemble för en klassisk Hamilton-funktion. Denna

modell är pedagogiskt nyttig för att få en kvalitativ bild av hur ferromagnetisk ordning och fastransition fungerar.

Det lönar sig att googla på “Ising model applet” som ger interaktiva demon på 2D-modellen. De ges oftast i en relativ enhetslös temperaturskala $T' = k_B T / J$ där fastransitionstemperaturen är $T'_C = 1 / (\frac{1}{2} \log \cot \pi / 8) \approx 2.269$ (för svagt eller noll magnetfält).

Exempelresultat från ett sådant ges nedan, för inget yttre magnetfält. Blå färg kan anses vara spinn upp och gul spinn ner, eller vice versa.



[Dessa specifika exempel är erhållna med appleten från: <http://physics.weber.edu/schroeder/software/demos/IsingModel.html>]

- I bilderna ser man att vid mycket låga temperaturer ($T' = 0.01$), är alla spin faktiskt lika riktade
- Vid högre temperatur ($T' = 1.81$), förekommer det mycket små områden med motsatt riktat spin tack vare termisk excitation. Notera dock att nästan alla spin fortfarande är upp, trots att denna temperatur redan är 83% av transitionstemperaturen T'_C
- Riktigt nära transitionstemperaturen ($T' = 2.18$, 96% av T'_C), förekommer det ganska stora områden med med spinn ner.
- Vid transitionstemperaturen ($T' = T'_C \approx 2.27$) förekommer det lika mycket spinn upp och spinn ner, men de är fortfarande i stora områden. Det lönar sig att se på just denna temperatur i en dynamisk applet: fluktuationerna av områdets läge i rymdden är enorma!
- Mycket över transitionstemperaturen ($T' = 4.16$) är det givetvis lika mycket spinn upp och ner. Det förekommer en smula lokal klumpning av spinnerna, som givetvis helt försvinner om temperaturen ökas ytterligare.

15.2.3. Weiss fält

Redan före kvantmekanikens uppkomst föreslog Weiss att ferromagnetism kan förklaras med att atomers magnetiska moment ordnas upp. Han föreslog att ett **molekylärt fält** som är proportionellt mot magnetisationen kunde förklara ordningen. I denna modell skulle det effektiva magnetfältet \mathbf{B}_{eff} som verkar på varje moment vara

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_{\text{loc}} + \lambda\mu_0\mathbf{M} \quad (21)$$

där \mathbf{B}_{loc} är det verkliga fältet vid atomen, och $\lambda\mu_0\mathbf{M}$ är Weiss molekylära fält.

Om man sätter in denna ekvation i det allmänna uttrycket för energin

$$H_P = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (22)$$

får man

$$H_P = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_{\text{loc}} - \lambda\mu_0\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{M} \quad (23)$$

dvs. en extra term i energiekvationen.

Vi kan härleda denna term från Heisenbergs Hamiltonfunktion. Vi noterar först att

$$\mathbf{M} = -Ng\mu_B\langle\mathbf{S}\rangle \quad (24)$$

(jfr. förra kapitlet), där N är antalet spinn per enhetsvolym.

Om vi sedan skriver om spinn-uttryckena i följande form,

$$\mathbf{S}_i = \langle\mathbf{S}\rangle + (\mathbf{S}_i - \langle\mathbf{S}\rangle) \quad (25)$$

$$\mathbf{S}_j = \langle\mathbf{S}\rangle + (\mathbf{S}_j - \langle\mathbf{S}\rangle) \quad (26)$$

och sätter in detta i ekv. (20) får vi

$$H = - \sum_i \sum_{j \neq i} \mathcal{J}_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (27)$$

$$= - \sum_i \sum_j \mathcal{J}_{ij} ((\langle \mathbf{S} \rangle + (\mathbf{S}_i - \langle \mathbf{S} \rangle)) \cdot (\langle \mathbf{S} \rangle + (\mathbf{S}_j - \langle \mathbf{S} \rangle))) \quad (28)$$

$$= - \sum_{i,j} \mathcal{J}_{ij} (\langle \mathbf{S} \rangle \cdot \langle \mathbf{S} \rangle + \langle \mathbf{S} \rangle \cdot (\mathbf{S}_i - \langle \mathbf{S} \rangle) + \langle \mathbf{S} \rangle \cdot (\mathbf{S}_j - \langle \mathbf{S} \rangle) + (\mathbf{S}_i - \langle \mathbf{S} \rangle) \cdot (\mathbf{S}_j - \langle \mathbf{S} \rangle))$$

$$\approx - \sum_{i,j} \mathcal{J}_{ij} (\langle \mathbf{S} \rangle \cdot \langle \mathbf{S} \rangle + \langle \mathbf{S} \rangle \cdot \mathbf{S}_i - \langle \mathbf{S} \rangle \cdot \langle \mathbf{S} \rangle + \langle \mathbf{S} \rangle \cdot \mathbf{S}_j - \langle \mathbf{S} \rangle \cdot \langle \mathbf{S} \rangle) \quad (29)$$

$$\approx +N \langle \mathbf{S} \rangle \cdot \langle \mathbf{S} \rangle \sum_j \mathcal{J}_{ij} - 2 \sum_i \left(\sum_j \mathcal{J}_{ij} \right) \mathbf{S}_i \cdot \langle \mathbf{S} \rangle \quad (30)$$

där vi i steg (29) approximerat bort termen som är kvadratisk i förändringen, och i steg (30) använt oss av att atomens i och j omgivningar i medeltal är identiska.

Om vi nu definierar en konstant

$$\lambda = \frac{2 \sum_{j \neq i} \mathcal{J}}{N \mu_0 g^2 \mu_B^2}, \quad (31)$$

$$\boldsymbol{\mu}_i = -g \mu_B \mathbf{S}_i \quad (32)$$

som det magnetiska momentet för en atom, och använder oss av (24) kan vi skriva om

$$H = \frac{N^2 g^2 \mu_B^2 \langle \mathbf{S} \rangle \cdot \langle \mathbf{S} \rangle \sum_j \mathcal{J}_{ij}}{N g^2 \mu_B^2} - 2 \sum_i \left(\sum_j \mathcal{J}_{ij} \right) \frac{g \mu_B \mathbf{S}_i \cdot N g \mu_B \langle \mathbf{S} \rangle}{N g^2 \mu_B^2} \quad (33)$$

$$= \frac{1}{2} \mu_0 \lambda M^2 - \sum_i \lambda \mu_0 \boldsymbol{\mu}_i M \quad (34)$$

Den första termen är den normala magnetiska energin, medan den senare kan tolkas som Weiss molekylära fält. På detta sätt kan man alltså förklara Weiss modell utgående från Heisenberg-modellen ! Konstanten λ är av avgörande roll i ett bestämma styrkan på ferromagnetism.

Den avgörande approximationen vi gjorde var att vi antog att atomerna i medeltal har samma omgivning. Denna approximation ignorerar fluktuationer kring medeltalet, och kallas **medelfältapproximationen**.

15.2.4. Resultat ur medelfältsapproximationen

För att beräkna egenskaper ur medelfältapproximationen kan man använda sig av exakt samma procedur som för paramagnetism från permanenta magnetiska dipoler, med undantaget att vi ersätter \mathbf{B} med \mathbf{B}_{eff} från Weiss el. Heisenberg-modellen.

Vi upprepar inte beräkningen, utan ger bara resultatet för det enkla exempelfallet $L = 0$, $J = S = \frac{1}{2}$, $g = 2$, som blir

$$M = N\mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B B_{\text{eff}}}{k_B T}\right) \quad (35)$$

I höga temperaturers gräns är argumentet på tanh litet och vi kan använda oss av $\tanh x \approx x$ och får

$$M = \frac{N\mu_B^2}{k_B T} B_{\text{eff}} = \frac{N\mu_B^2}{k_B T} (B_{\text{loc}} + \lambda\mu_0 M) \quad (36)$$

I denna gräns är M proportionellt mot B_{loc} så det finns ingen spontan magnetisation. Om vi antar att man kan använda sig av $B_{\text{loc}} = \mu_0 H$ (det är inte exakt korrekt i ferromagnetiska material,

men ganska nära), och löser ut M :

$$M \left(1 - \frac{N\mu_B^2}{k_B T} \lambda \mu_0 \right) = \frac{N\mu_B^2}{k_B T} \mu_0 H \quad (37)$$

kan man nu beräkna susceptibiliteten

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{\frac{N\mu_B^2}{k_B T} \mu_0}{1 - \frac{N\mu_B^2}{k_B T} \lambda \mu_0} \quad (38)$$

$$= \frac{\frac{N\mu_0\mu_B^2}{k_B}}{T - \frac{N\mu_0\mu_B^2}{k_B} \lambda \mu_0} \quad (39)$$

$$= \frac{C}{T - T_C} \quad (40)$$

där vi introducerat konstanterna

$$C = \frac{N \mu_0 \mu_B^2}{k_B} \quad (41)$$

$$T_C = \frac{N \mu_0 \mu_B^2}{k_B} \lambda = C \lambda \quad (42)$$

Ekvation (40) är känd som **Curie-Weiss lag**, och beskriver ganska bra susceptibiliteten för ferromagnetiska material vid höga temperaturer, ovanför T_C . Vid T_C divergerar lösningen.

Temperaturen T_C är känd som Curie-temperaturen.

Under T_C borde vi kunna lösa ekvationen

$$M = N \mu_B \tanh \left(\frac{\mu_B B_{\text{eff}}}{k_B T} \right) = N \mu_B \tanh \left(\frac{\mu_B (\mathbf{B}_{\text{loc}} + \lambda \mu_0 \mathbf{M})}{k_B T} \right) \quad (43)$$

för M som funktion av B . Detta går inte att göra analytiskt, men nog numeriskt eller grafiskt

genom att sätta $\mathbf{B}_{\text{loc}} = 0$ och skriva om ekvationerna som:

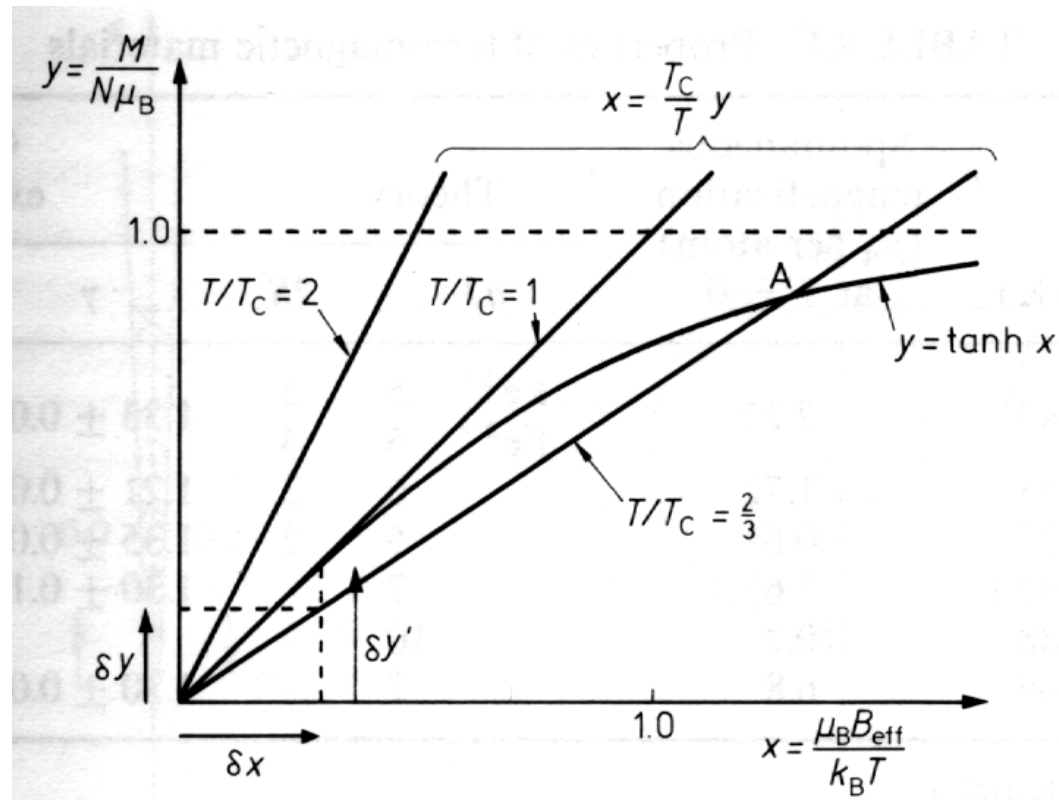
$$y = \frac{M}{N\mu_B} \quad (44)$$

$$x = \frac{\mu_B B_{\text{eff}}}{k_B T} \quad (45)$$

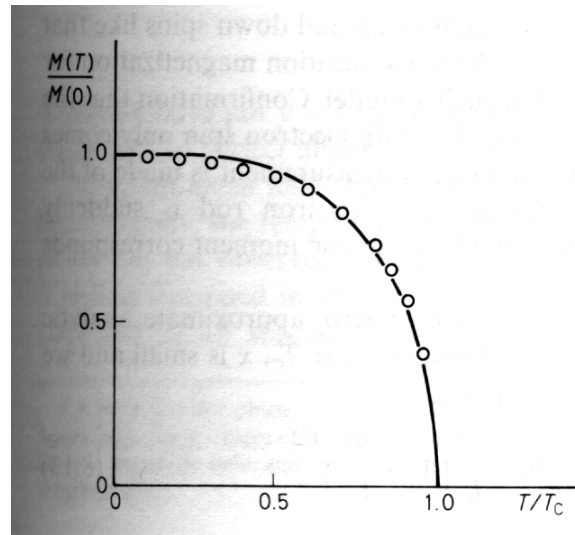
$$x = \frac{T_c}{T} y \quad (46)$$

$$y = \tanh x \quad (47)$$

som kan lösas grafiskt genom att rita de två senare ekvationerna i samma graf och söka skärningspunkten:



För $T < T_C$ har detta två lösningar, en vid $y = 0$ som motsvarar ingen magnetisation, en vid något värde $y > 0$ som motsvarar spontan magnetisation. Lösningsskurvan blir:



Vid $T = 0$ är $\tanh(\infty) = 1$ så vi får en **saturationmagnetisation** på $N\mu_B$, som alltså motsvarar det att alla mikroskopiska magneter är ordnade i samma riktning.

Notera att detta beteende är kvalitativt liknande som det som erhöles i beskrivningen av 2D-Ising-modellens simulation tidigare i detta kapitel: magnetisationen börjar avvika avsevärt från värdet vid 0 K bara nära den kritiska temperaturen T_C .

Detta var alltså fallet för $S = \frac{1}{2}$. För övriga spinttillstånd modifieras ekvationen med värdet för J som bestämts ur Hunds regler.

En jämförelse med experiment ges i följande tabell:

TABLE 8.1 Properties of ferromagnetic materials

Material	T_C (K)	Spontaneous magnetization (μ_B per atom) at $T = 0$	Theory		Critical exponents		
			gJ	$2S$	γ	β	
Fe	1043	2.22	Fe^{3+}	5	5	1.33 ± 0.02	0.34 ± 0.04
			Fe^{2+}	6	4		
Co	1388	1.72		6	3	1.21 ± 0.04	-
Ni	627	0.61		5	2	1.35 ± 0.02	0.42 ± 0.07
Gd	292	7.63		7	-	1.30 ± 0.10	-
Dy	88	10.2		10	-	-	-
EuO	69	6.8		7	-	1.30 ± 0.01	0.36 ± 0.01

(Data taken from Kittel⁷)

För Gd, Dy och EuO stämmer teori och experiment bra, medan det inte gör det i Fe, Co och Ni. Orsaken är att det delokaliserade 3d-skalet inte kan behandlas med Hunds regler.

Tabellen visar också kritiska temperaturer för de olika systemen.

Trots att medelfält-teorin ger en kvalitativt korrekt beskrivning av magnetisation, stämmer inte

de funktionella formerna kvantitativt. Detta beror på att kring andra ordningens fastransitioner kan det förekomma starka termodynamiska fluktuationer (**kritiska** fluktuationer) som bryter ner medelfältsteorins centrala antagande om inga fluktuationer.

En analys som tar fluktuationerna i beaktande visar att ovanför den kritiska temperaturen ges χ av

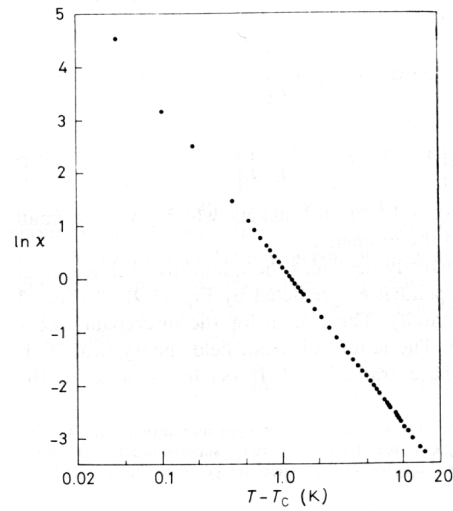
$$\chi \propto \frac{1}{(T - T_c)^\gamma} \quad (48)$$

och under den kritiska temperaturen av

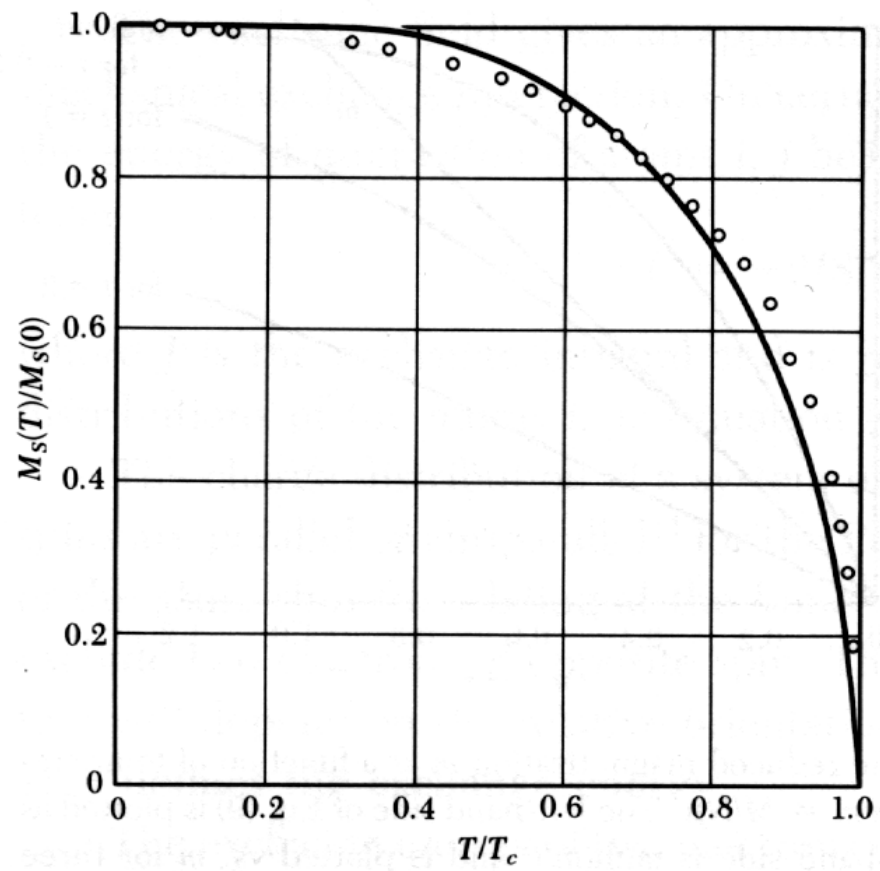
$$M \propto (T - T_c)^\beta \quad (49)$$

där β och γ är **kritiska exponenter**. Uppmätta värden för dessa ges i tabellen ovan

Här illustreras den kritiska exponenten $\gamma = 1.33$ för järn i en log-log-plot:



och här magnetisationen i nickel som funktion av T . Notera att M skiljer sig klart från medelfältteorins förutsägelse (linjen):

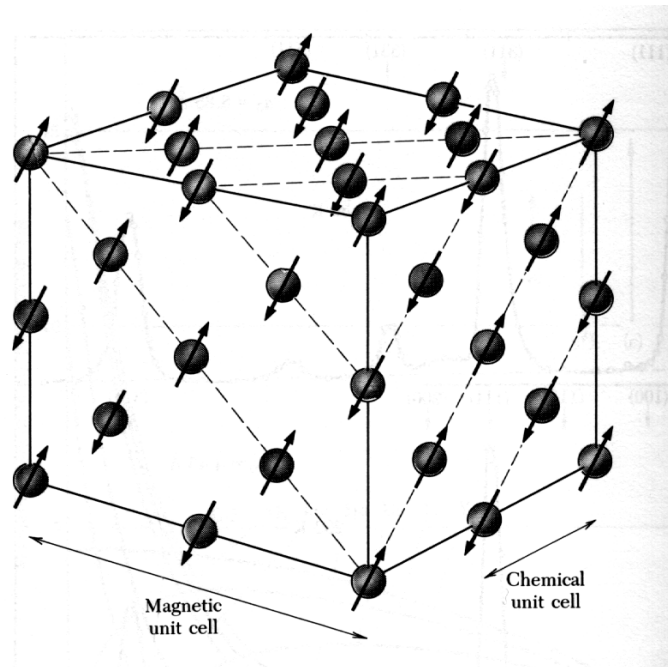


15.3. Antiferromagnetism

Det finns även andra typer av permanent magnetism än ferromagnetismen. En annan typ är **antiferromagnetism**, som uppkommer ifall $\mathcal{J} < 0$.

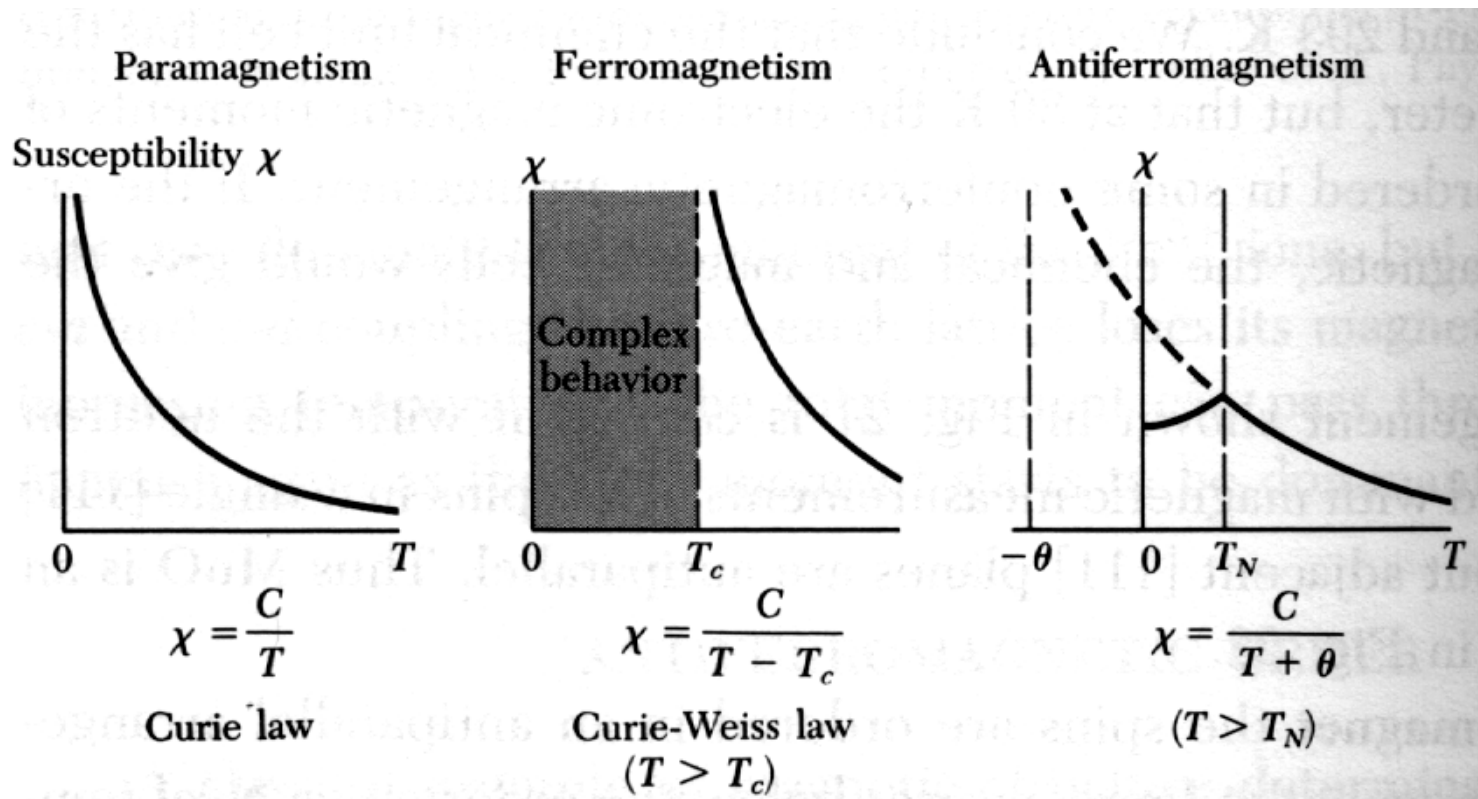
Då är det energetiskt fördelaktigt för spinn:ena att vara ordnade så att vartannat spinn är motsatt riktad med vartannat i ett ordnat mönster.

Ett exempel på ett sådant system är MnO, där Mn^{2+} -jonerna har mätts att ha följande magnetiska ordning:



Notera att den kemiska och magnetiska enhetscellen inte är den samma!

I.o.m. att systemet har denna ordning, kommer det att vara svårt att magnetisera den med ett yttre fält. Detta illustreras i följande bild, som jämför $\chi(T)$ -kurvor i ferromagnetiska, antiferromagnetiska och paramagnetiska material:



Vi ser att under den kritiska temperaturen T_N har antiferromagnetiska material en sjunkande magnetisation, i motsats till paramagnetiska material.

Matematiskt kan antiferromagnetiska material beskrivas med

$$\chi = \frac{2C}{T + T_N} \quad \text{då } T > T_N \quad (50)$$

vilket har härletts från medelfältsteori under antagandet att bara närmaste grannars växelverknningar bör beaktas. Den kritiska temperaturen T_N är känd som **Néel-temperaturen**.

I praktiken stämmer inte lagen alltför bra. Experimentellt observeras att

$$\chi = \frac{2C}{T + \theta} \quad \text{då } T > T_N \quad (51)$$

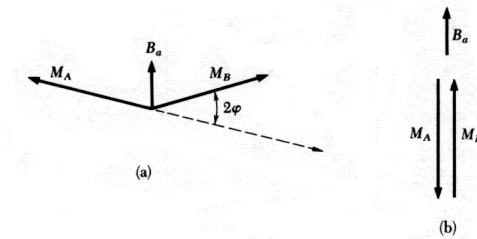
och följande tabell jämför θ med T_N (som kan bestämmas från transitionspunkten) i formen θ/T_N :

Table 3 Antiferromagnetic crystals

Substance	Paramagnetic ion lattice	Transition temperature, T_N , in K	Curie-Weiss θ , in K	$\frac{\theta}{T_N}$	$\frac{\chi(0)}{\chi(T_N)}$
MnO	fcc	116	610	5.3	$\frac{2}{3}$
MnS	fcc	160	528	3.3	0.82
MnTe	hex. layer	307	690	2.25	
MnF ₂	bc tetr	67	82	1.24	0.76
FeF ₂	bc tetr	79	117	1.48	0.72
FeCl ₂	hex. layer	24	48	2.0	<0.2
FeO	fcc	198	570	2.9	0.8
CoCl ₂	hex. layer	25	38.1	1.53	
CoO	fcc	291	330	1.14	
NiCl ₂	hex. layer	50	68.2	1.37	
NiO	fcc	525	~2000	~4	
Cr	bcc	308			

Överensstämmelsen är usel ! Orsaken är att approximationen beaktar enbart närmaste grannars växelverknig; med att ta med näst-närmaste grannar kommer man till betydligt bättre resultat.

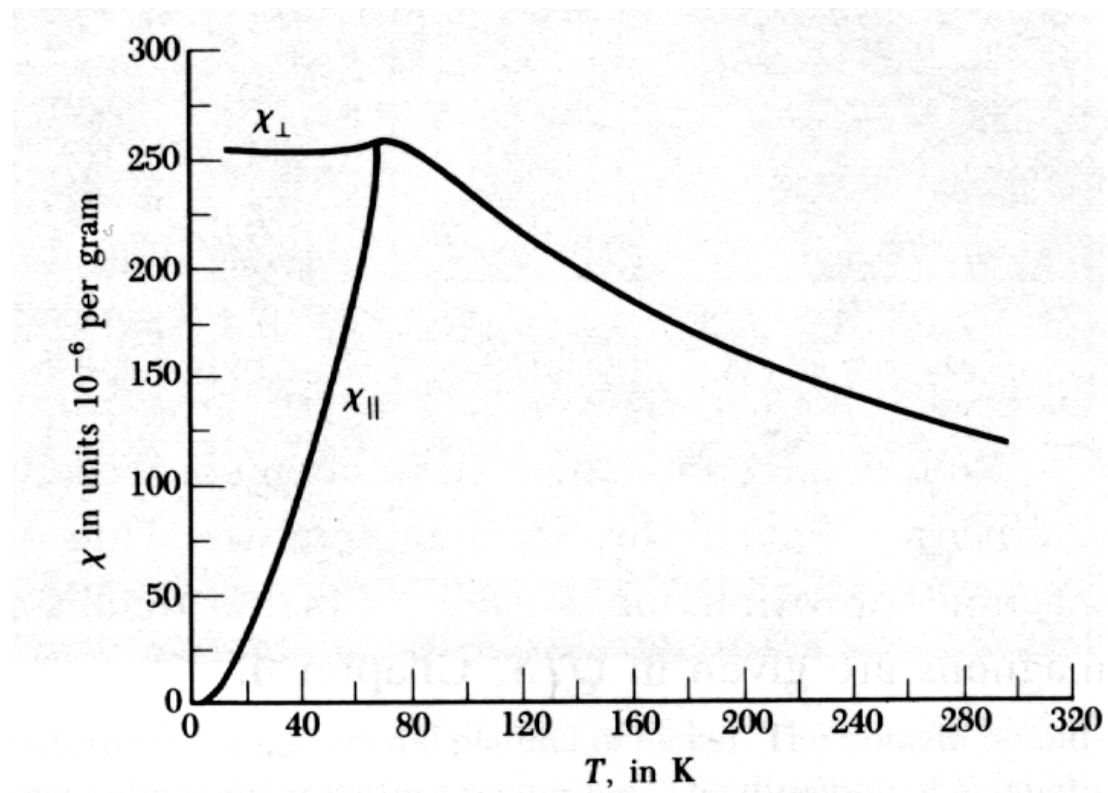
Under transitionstemperaturen kommer beteendet starkt att bero på hur magnetfältet är orienterat:



Ifall fältet \mathbf{B} är vinkelrätt mot spinnena, visar sig χ bli s.g.s. oberoende av temperaturen. Ifall fältet däremot är parallellt med spinnena, kommer systemets energi uppenbart inte att ändra vid 0 K (då alla spinn är perfekt ordnade mot varandra), ty de två punktprodukterna kancellerar varandra. Alltså måste

$$\chi(T = 0 \text{ K}) = 0 \quad (52)$$

så vi får följande beteende:



vilket är uppmätta värden i MnF_2 .

15.4. Ferrimagnetism

Antiferromagnetiska material är egentligen ett specialfall av en bredare kategori med magnetiska material, de **ferrimagnetiska**.

Med ferrimagnetiska material menas material där spinn är motsatt ordnade, men av olika magnitud så att det blir kvar en total magnetisation. Ferrimagnetism är alltså en typ av ferromagnetism.

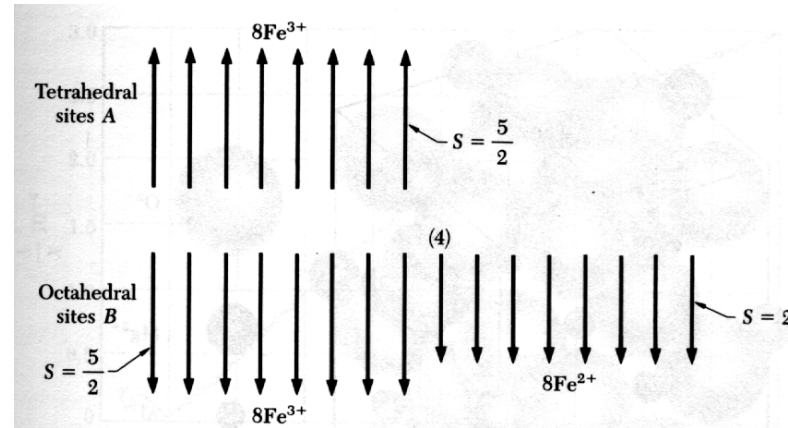
Ett exempel på ett ferrimagnetiskt system är Fe_3O_4 eller



som det också kan skrivas. I detta system har den första Fe-jonen en laddning på 2+, och de två senare en laddning på 3+ (O avger ju lätt två elektroner så på detta sätt balanseras laddningarna). Fe^{3+} -jonerna har ett spinn på $\frac{5}{2}$ och borde alltså bidra med ett spinn på 5 till magnetisationen, medan Fe^{2+} -jonen har ett spinn 2 och borde bidra med 4. Alltså borde det totala antalet Bohr-magnetoner per molekyl vara 14. Det observerade värdet är dock 4.1. Vad är det som sker?

Svaret är att spinnena i de två Fe^{3+} -jonerna är motsatt riktade, som i antiferromagnetiska material, och kancellerar alltså. Men nu blir spinnet från Fe^{2+} -jonen kvar, och ger upphov till en magnetisation på 4 Bohr-magnetoner.

Detta illustreras i följande bild:

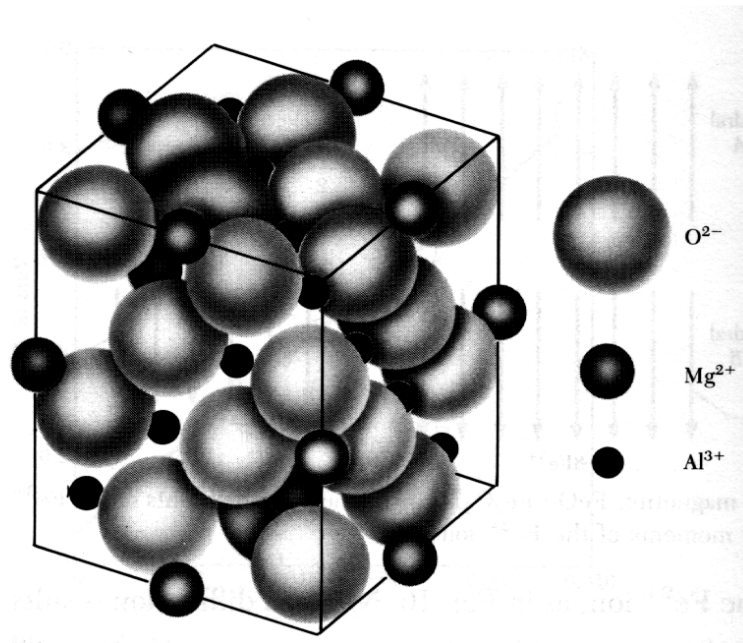


Orsaken till det att Fe^{3+} -jonerna har motsatt spinn ligger i att de har positioner med olika symmetri i gittret.

Ferrimagnetism fick sitt namn för att den beskriver en grupp av material som kallas ferriter. Dessa är alla av typen



där M står för någon positiv divalent metalljon: Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} etc. etc. Dessa har följande kristallstruktur, för MgAl_2O_4 .



Al^{3+} -jonerna har 16 oktaedriska positioner, och omges av sex syrejoner. Mg^{2+} har igen 8 tetraedriska positioner, och omges av fyra syrejoner. Detta är den **normala** spinel-strukturen. I den **inversa spinelstrukturen** är strukturen den följande:

- 8 trivalenta metalljoner (Fe^{3+}) på de tetraedriska (A) platserna
 - 8 trivalenta metalljoner (Fe^{3+}) på de oktaedriska (B) platserna
 - 8 divalenta metalljoner (Fe^{2+}) på de oktaedriska (B) platserna
- (55)

vilket ger upphov till den magnetiska strukturen som illustrerades ovan.

Orsaken till att denna struktur uppkommer är att alla utbytesintegraler \mathcal{J} i detta system är negativa. Termerna mellan de olika strukturerna \mathcal{J}_{AA} , \mathcal{J}_{AB} och \mathcal{J}_{BB} är alla negativa, och strävar alltså efter antiparallell ordning mellan spinnena. Men termen \mathcal{J}_{AB} är den starkaste, vilket leder till att de tetraedriska spinnena kommer att vara motsatt riktade till de oktaedriska. I.o.m. att det sedan finns fler oktaedriska spinn, blir det kvar en total magnetisk växelverkan.

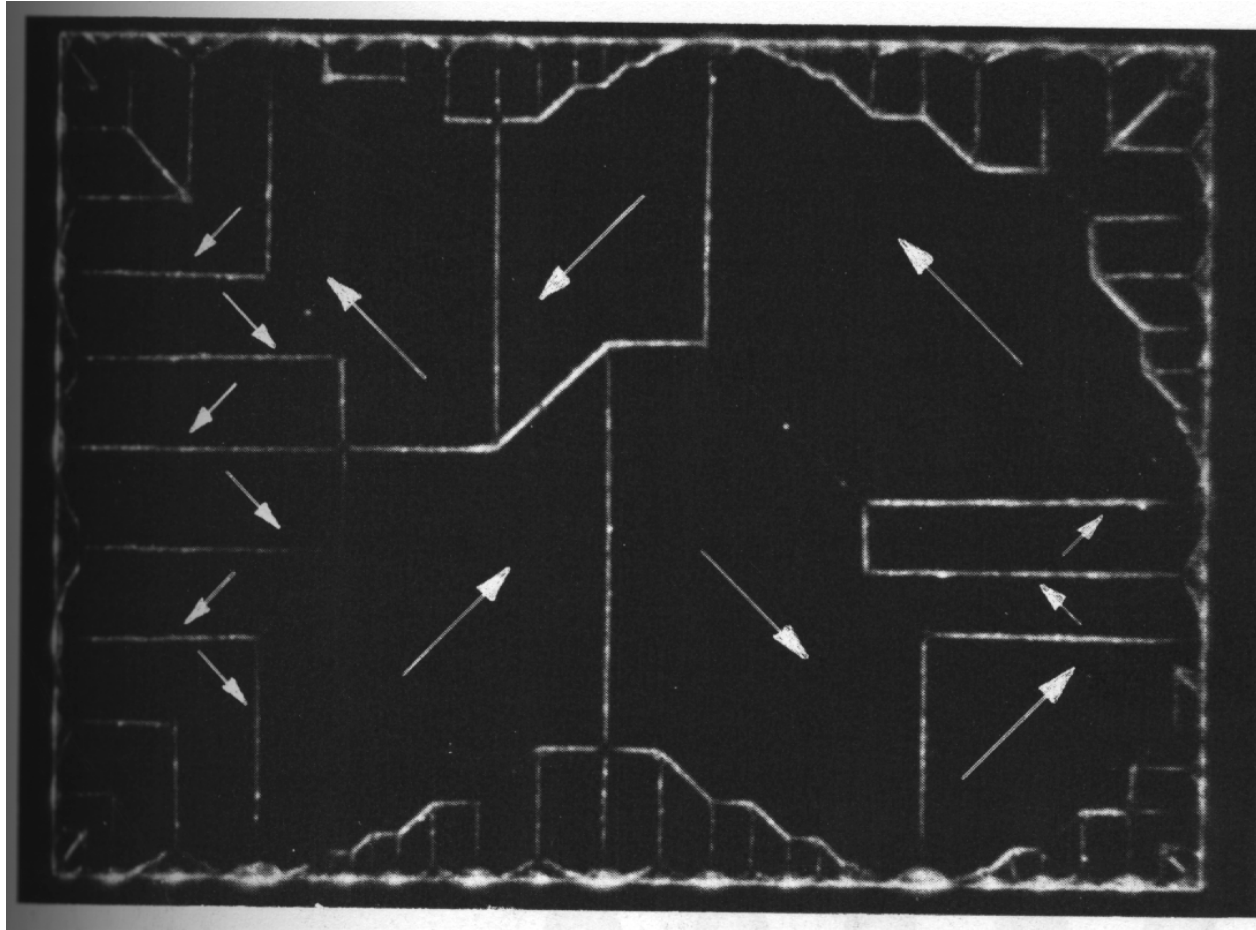
Ferrimagneter har alltså en stark magnetism, på liknande sätt som ferromagneter. Men p.g.a. att de är joniska ämnen, är de samtidigt dåliga ledare. Detta har lett till att de används och använts i många tillämpningar, typ som den magnetiska kärnan i transformatorer och ferritkärnorna.

15.5. Ferromagnetiska domäner

Trots att ferromagnetiska ämnen alltså kan ha en mycket hög magnetisation, är de flesta ferromagnetiska ämnen ändå bara svagt magnetiska i avsaknad av ett yttre fält.

Orsaken är att trots att spinnena på atomär nivå är ordnade, är de sällan det på makroskopisk nivå. Istället är materialet oftast uppdelad i ferromagnetiska **domäner** ("domain") (joo, domän är svenska). Varje domän har en magnetisationsriktning, men de olika riktningarna kan vara slumpmässigt ordnade.

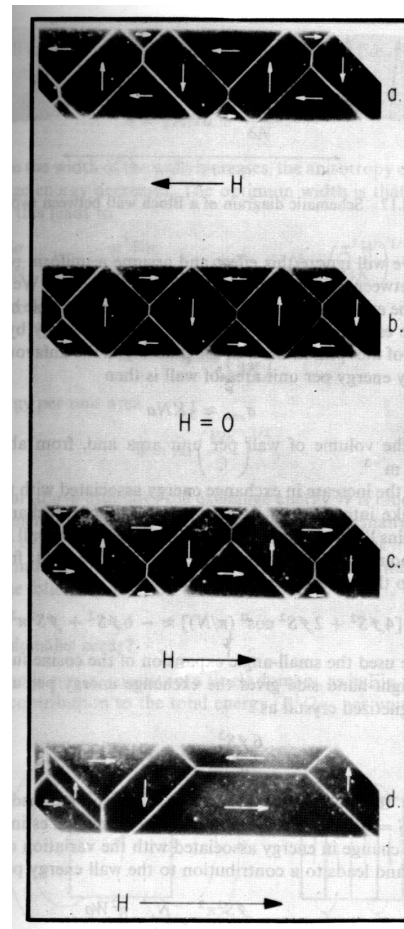
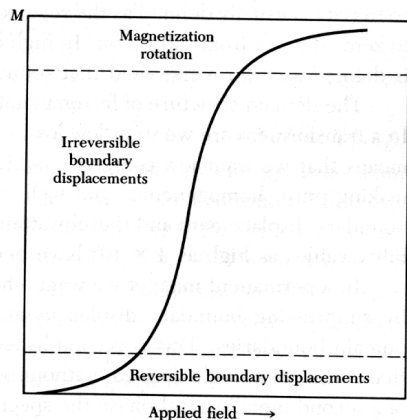
Här är en bild av domäner i en nickel-enhetskristall:



Domäner förekommer i alla typer av ferromagnetiska ämnen.

Om man lägger på ett yttre fält på kristallen, kommer de ferromagnetiska områdena att börja

växa och ordna sig i fältets riktning. För att vara mera specifik kan man upptäcka tre olika tillväxtområden:



1. Vid svaga fält växer de domäner som är orienterade med fältet, medan de som är motsatt orienterade minskar. Denna process är i början reversibel, dvs. om fältet tas bort återkommer systemet till ursprungsläget.

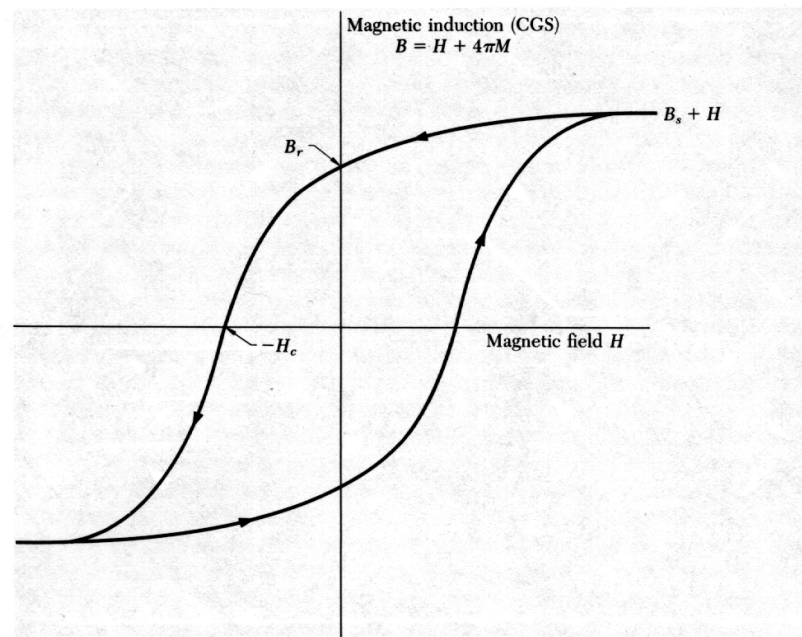
2. Vid starkare fält fortsätter tillväxten, men processen blir ickereversibel t.ex. p.g.a. att vissa domäner kan försvinna helt.

3. Vid mycket starka fält kan den magnetiska orientationen börja rotera inne i en domän mot fältets riktning, ända till fullständig ordning med fältet uppnått.

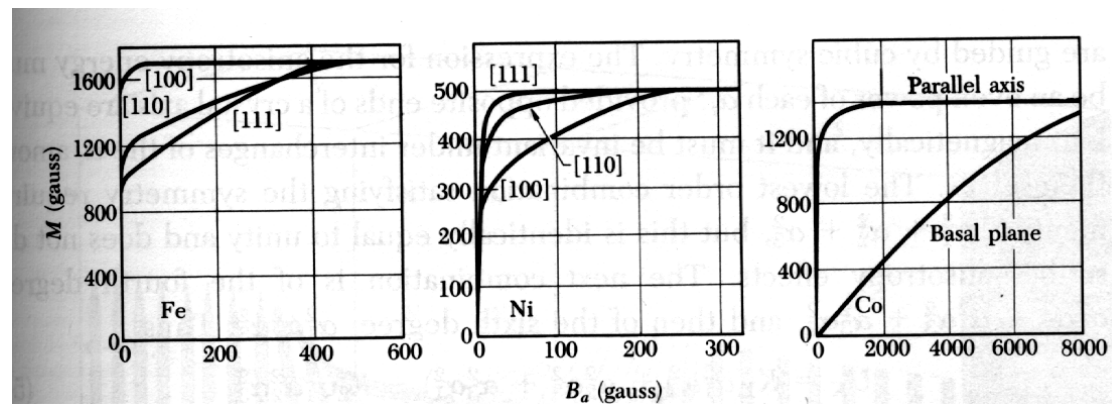
De två första stegen illustreras i bilden härintill för en $50 \mu\text{m}$ järnwhisker. Notera att mellan det nästsista och sista steget har en del domäner försvunnit.

Orsaken att domänerna har alla liknande gränser är att de följer kristallens $\langle 100 \rangle$ -kristallriktningar.

Detta leder till det välbekanta hysteresis-beteendet i ferromagneter, ty efter att domäner annihilats är det betydligt svårare att återskapa dem.



Som det framgår ur bilden ovan, är spinnena oftast ordnade i några gitterriktningar. Det visar sig att olika material har olika gitterriktningar som är enklast att magnetisera. Nedan är en bild över magnetisation i olika riktningar i Fe (BCC-struktur), Ni (FCC) och Co (HCP):

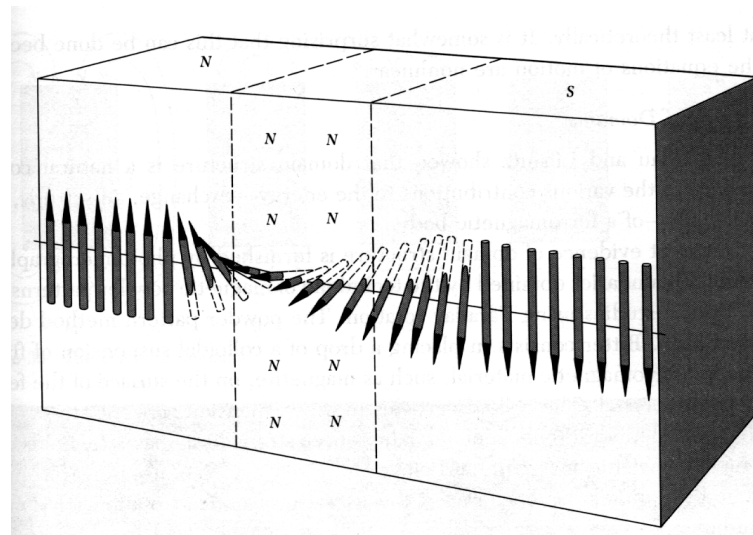


Fe är alltså lättast att magnetisera i $\langle 100 \rangle$ -riktningar, Ni i $\langle 111 \rangle$ och Co i $\langle 0001 \rangle$. Notera att riktningarna i Co och Ni är ekvivalenta på det sättet att båda är vinkelräta mot de tätpackade hexagonala planen.

Energien som associeras med denna effekt kallas den **magnetokristallina** eller **anisotropiska** energin.

15.5.1. Domängränsernas struktur

Vi ser ännu i lite större detalj på själva domängränserna. En noggrann analys visar att de inte är atomärt skarpa i normala fall, utan utgör ett stegvist förflyttnings-område, där spinn sakta övergår från en orientation till en annan:



Vidden på transitionsområdet är i järn typiskt kring 300 enhetsceller, alltså 1000 Å.

Orsaken till att övergången sker såhär är enkel att förstå med att betrakta ett en-dimensionellt

exempel. Om man betraktar energitermen

$$- \mathcal{J} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = -\mathcal{J} S_1 S_2 \cos \phi \approx -\mathcal{J} S_1 S_2 (1 - \frac{1}{2} \phi^2) \text{ då } \phi \text{ är litet.} \quad (56)$$

har den här ju ett minimum då spinnen är lika riktade, dvs. $\phi = 0$. Annars ser man för små vinklar ϕ att energiskillnaden från perfekt ordning som associeras med en liten förändring är

$$\Delta E(\phi) = \mathcal{J} S_1 S_2 \frac{1}{2} \phi^2 \quad (57)$$

Om nu övergången på totalt π grader sker över N atomer, blir varje vinkel $\phi = \pi/N$, och den totala energiförändringen

$$\Delta E_{\text{gradual}} = N \mathcal{J} S_1 S_2 \left(\frac{\pi}{N} \right)^2 = \mathcal{J} S_1 S_2 \frac{\pi^2}{N} \quad (58)$$

(faktorn $\frac{1}{2}$ faller bort ty beräkning måste göras både från i till j och j till i).

Ifall övergången skulle ske abrupt, skulle energiförändringen vara

$$\Delta E_{\text{abrupt}} = \mathcal{J} S_1 S_2 \quad (59)$$

Vi ser att genast då $N > \pi^2$ dvs. $N > 9$ är $\Delta E_{\text{gradual}} < \Delta E_{\text{abrupt}}$.

Men samtidigt ser vi att $\Delta E_{\text{gradual}}$ går mot noll då N växer. Varför växer inte då gränsoområdet mot oändligt, vilket skulle förstöra ferromagnetismen?

Orsaken ligger i anisotropi-energin, som gör gränsoområdet energetiskt ofördelaktigt, då de flesta spinnena där ju knappelunda är ordnade med kristallriktningar.

Vi kan beräkna balanspunkten mellan dessa två energier. Vi skriver energidensiteten per area i gränsoområdet som

$$\sigma = \sigma_{\text{ex}} + \sigma_{\text{anis}} \quad (60)$$

där σ_{ex} är utbytesenergin för spinnena, och σ_{anis} anisotropienergin. Den senare kan man uppskatta som

$$\sigma_{\text{anis}} \sim K N a \quad (61)$$

där K är en anisotropikonstant och a gitterkonstanten.

Energien σ_{ex} kan man beräkna genom att multiplicera ekv. (58), som ger energin för en atomrad, med tätheten av atomrader $\sim 1/a^2$, och får

$$\sigma_{\text{ex}} = \mathcal{J} S_1 S_2 \frac{\pi^2}{N a^2} \quad (62)$$

Nu kan vi minimera σ med avseende på N :

$$\sigma = \mathcal{J} S_1 S_2 \frac{\pi^2}{N a^2} + K N a \quad (63)$$

$$\implies \frac{\partial \sigma}{\partial N} = -\mathcal{J} S_1 S_2 \frac{\pi^2}{N^2 a^2} + K a \text{ som bör} = 0 \quad (64)$$

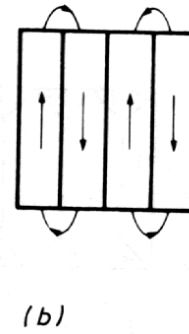
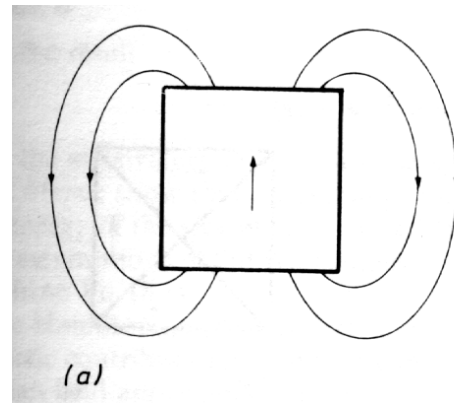
$$\implies N = \sqrt{\frac{\pi^2 \mathcal{J} S^2}{K a^3}} \quad (65)$$

Genom att använda $K = 5 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ (som är ett typiskt värde), $S = 1$, $a = 2.5 \text{ \AA}$ för Co och $\mathcal{J} = 0.03 \text{ eV}$ får vi

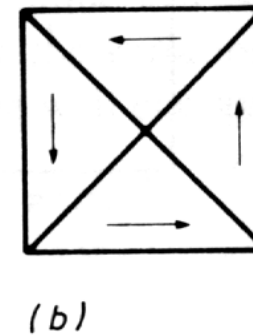
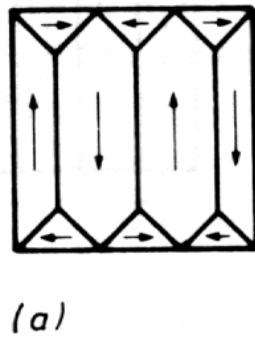
$$N \sim 100. \quad (66)$$

Övergångsområdet är alltså faktiskt brett.

Varför formas då magnetiska domäner, då det energetiskt verkar vara mer fördelaktigt att ha en enda domän? Orsaken är att en magnet med en enda domän har ett starkt yttre magnetfält, dit en hel del energi är lagrad. Men genom att dela upp materialet i domäner kan man minska på denna energi:



Genom att ordna dessa lämpligt kan man minimera energin hos fältet nästan till noll:



Vad har du åtminstone lärt dig i detta kapitel?

- Begreppen ferromagnetism, antiferromagnetism, ferrimagnetism
- Du förstår med fysikaliskt bondförnuft hur ferromagnetism uppkommer ur utbytesväxelverkan
- Du känner till Heisenbers Hamilton-operator och Ising-modellen
- Du vet att medelfältapproximationen kan beräkna fram, och Ising-modellen simulera fram en kritiskt temperatur som kvalitativt motsvarar ferromagnetism
- Begreppet kritisk exponent
- Begreppen Néel-temperatur, ferromagnetisk domän, domängräns