



530117 Material fysik vt 2010

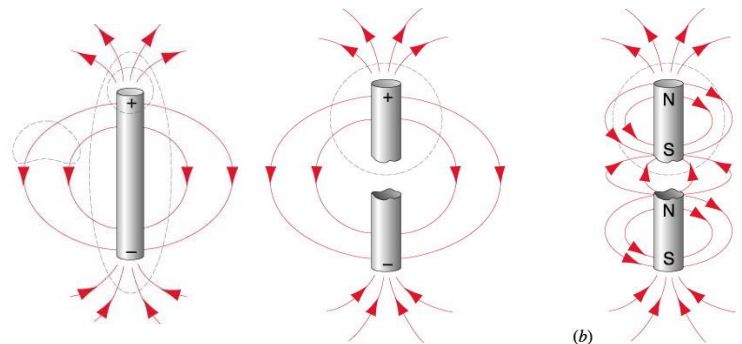
9. Materiens magnetiska egenskaper

[Callister, Ashcroft-Mermin, Kittel, etc. Se också anteckningarna för Fasta Tillståndets fysik kapitel 14-15]



9.0 Grunder: upprepning av elektromagnetism

- Magnetism har alltid dipolkaraktär
 - Monopoler existerar ej!



- Grundekvationer:
 - (Yttre) magnetfält: H ; Magnetiskt flöde: B ; Magnetisation i ett material: M . Dessa binds ihop med varann enligt:

$$B = \mu\mu_0 H$$

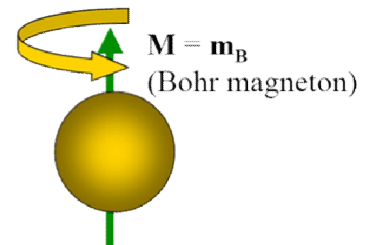
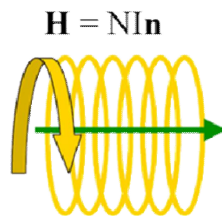
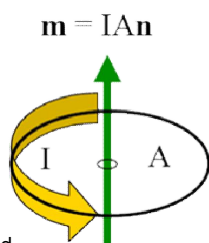
$$B = \mu_0 (H + M); \quad M = \chi H; \quad \mu = 1 + \chi$$

- Här är χ den magnetiska susceptibiliteten, som har central roll i klassificering av magnetiska material



Magnetism orsakas av strömmar

- Enligt Maxwells ekvationer och kvantmekanik kan uppkomsten av magnetism förstås orsakad av elektriska strömmar
 - Det elementära magnetiska momentet för en atom, molekyl eller elementarpartikel betecknas m eller μ
 - En stor del av elementarpartiklarna har en inherent magnetism p.g.a. spin-quanttalet
 - Makroskopisk magnetisation M är en "summa" av ett stort antal mikroskopiska magnetiska moment m



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund

3



9.1. Grunderna

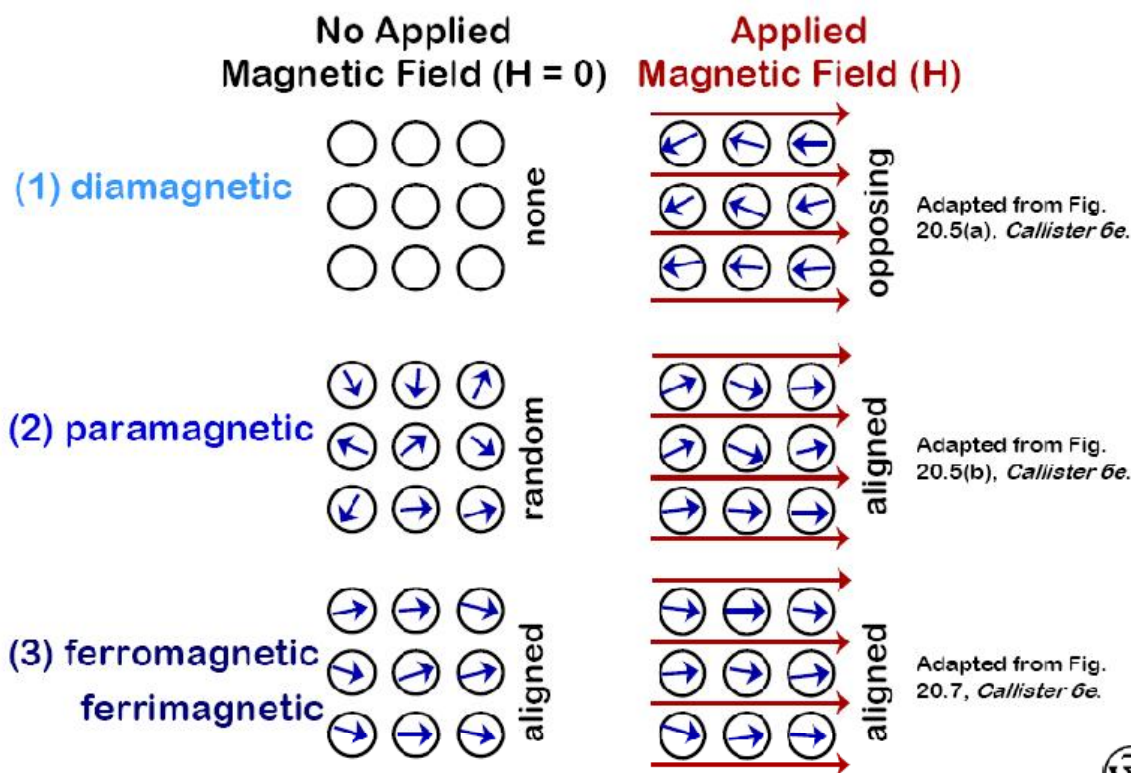
- Materials magnetiska egenskaper kan indelas i 3 huvudkategorier
 - Som alla har flera underkategorier!
- Paramagnetism
 - Materia magnetiseras i yttre fältets riktning, proportionerligt mot fältet
- Diamagnetism
 - Materia magnetiseras motsatt till yttre fältets riktning, proportionerligt mot fältet
- Ferromagnetism
 - Materia som är/kan vara permanent magnetiserat
- Nu skall vi gå igenom de viktigaste varianterna av dessa huvudtyper

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund

4



Sambandet mellan mikroskopiska och makroskopiska moment



Översikt över material där de förekommer

Table 6.17 Summary of the Various Types of Magnetism

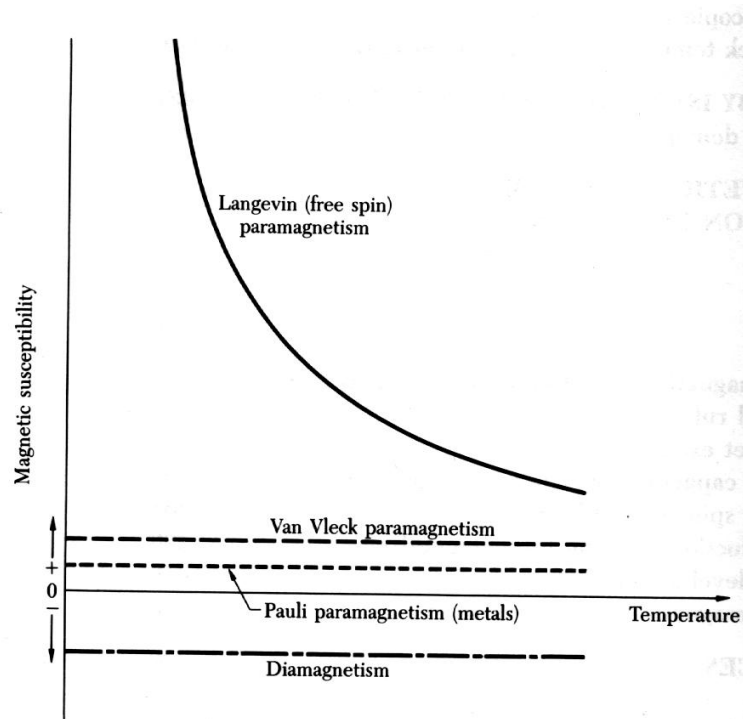
Type of Magnetic Behavior	Characteristics of Magnetic Susceptibility		Typical Materials
	Sign	Magnitude	
Diamagnetism	Negative	Small ^a $\chi = \text{constant}$	Organic materials, superconducting metals, and other metals (e.g., Bi)
Paramagnetism	Positive	Small $\chi = \text{constant}$	Alkali and transition metals, rare earth elements
Ferromagnetism	Positive	Large $\chi = f(H)$	Some transition metals (Fe, Ni, Co) and rare earth metals (Gd)
Antiferromagnetism	Positive	Small $\chi = \text{constant}$	Salts of transition elements (MnO)
Ferrimagnetism	Positive	Large $\chi = f(H)$	Ferrites (MnFe_2O_4 , ZnFe_2O_4) and chromites

^aDiamagnetic susceptibilities for superconducting metals are large.



9.2. Paramagnetism: varianter

- Para- och diamagnetism observeras i ett antal huvudvarianter med olika ursprung. Dessa har följande temperaturberoende



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund

7



9.2.1. Langevin (fri-spin)-paramagnetism

- Med "Fria spin" avses här vilken som helst typ av atomer eller molekyler som har ett internt magnetisk moment och som **inte** växelverkar starkt med varandra
- Detta kan ske naturligt i gaser, men också i fasta ämnen i många fall
- Exempel [Kittel]:
 - 1. Atomer, molekyler och defekter som har ett udda antal elektroner. Exempel: fria natriumatomer, kväveoxid i gasfas, organiska fria radikaler, F-centra i jonkristaller.
 - 2. Fria atomer och elektroner med delvis fyllda inre elektronskal: transitionsmetallerna, joner med liknande elektronsstruktur som dessa. T.ex. Mn^{2+} , Gd^{3+} , U^{4+} .

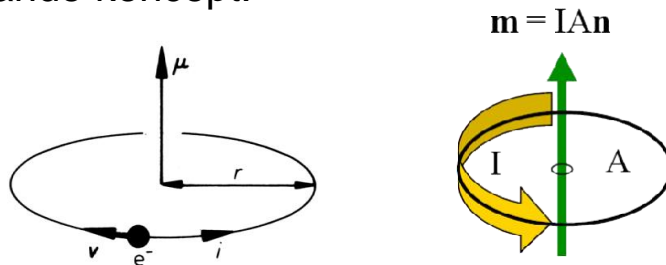
Materialfysik 2010 – Kai Nordlund

8



Exempel på ursprung: spin från elektroner

- För atomer med udda antal elektroner är det lätt att förstå att atomen får ett totalt magnetiskt moment som är samma som för elektronen
 - De facto kan flera elektroner ha spinn i samma riktning enligt kvantmekaniska Hunds regler
- Men också elektronens rotation kring kärnan kan ge upphov till ett permanent magnetiskt moment!
- Jämför följande koncept:



- Elektronen som roterar kring atomkärnan är ju en ström!



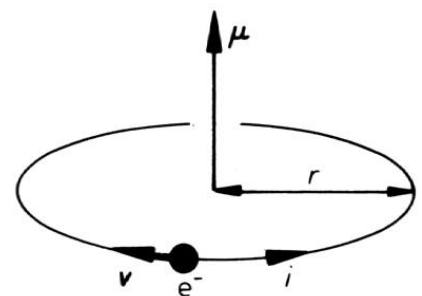
Härledning av väteatomens magnetiska moment

- Perioden för rotation är:

$$\tau = \frac{2\pi r}{v}$$

och strömmen detta ger upphov till

$$I = \frac{dq}{dt} = \frac{-e}{\tau} = -\frac{ev}{2\pi r}$$



- Enligt Ampere's lag i elektrodynamiken ger en ström i en slinga kring arean A upphov till ett magnetiskt dipolmoment

$$\mu = IA$$

så man får

$$\mu = -\frac{ev}{2\pi r} \pi r^2 = -\frac{evr}{2} = -\frac{emvr}{2m}$$



Härledning av väteatomens magnetiska moment

- Med att definiera enligt Bohrs atommodell ett kvantiserat banimpulsmoment ("angular momentum")

$$\hbar l = mvr$$

kan den förra ekvationen skrivas vidare:

$$\mu = -\frac{ev}{2\pi r} \pi r^2 = -\frac{evr}{2} = -\frac{emvr}{2m} = -\frac{e\hbar l}{2m} = -\mu_B l$$

där vi har introducerat Bohr-magnetonen:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T}$$

- Denna storhet är rimlig storhetsordning för magnetisationen i en massa andra fall än väteatomen, och används därför mycket



Atomers permanenta magnetiska moment

- Utöver detta magnetiska dipolmoment kommer det också ett dipolmoment från elektronernas spin, som är

$$\mu = -g_0 \mu_B$$

där den gyromagnetiska faktorn $g_0 \approx 2.00$. Med denna approximation kan man skriva en hel atoms magnetiska permanenta dipolmoment som

$$\mu = -\mu_B (\mathbf{L} + 2\mathbf{S})$$

där L och S är summan av atomens alla elektroners banimpulsmoment och spin.

- I.o.m. att fyllda elektronskal uppvisar ett totalt rörelsemängdsmoment på 0, kommer permanenta dipolmoment för enskilda atomer att härröra sig främst från atomer med delvis fyllda energiskal



Temperaturberoendet

- Ifall de permanenta dipolerna är oberoende av varann, kommer de att ha en energi från växelverkan med det magnetiska fältet B . Denna energi är för N stycken dipoler:

$$E = - \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot B$$

- På kursen i termofysik (stycke II.4 i år 2010's anteckningar) härleddes att ett dylikt magnetiskt system har i klassisk approximation

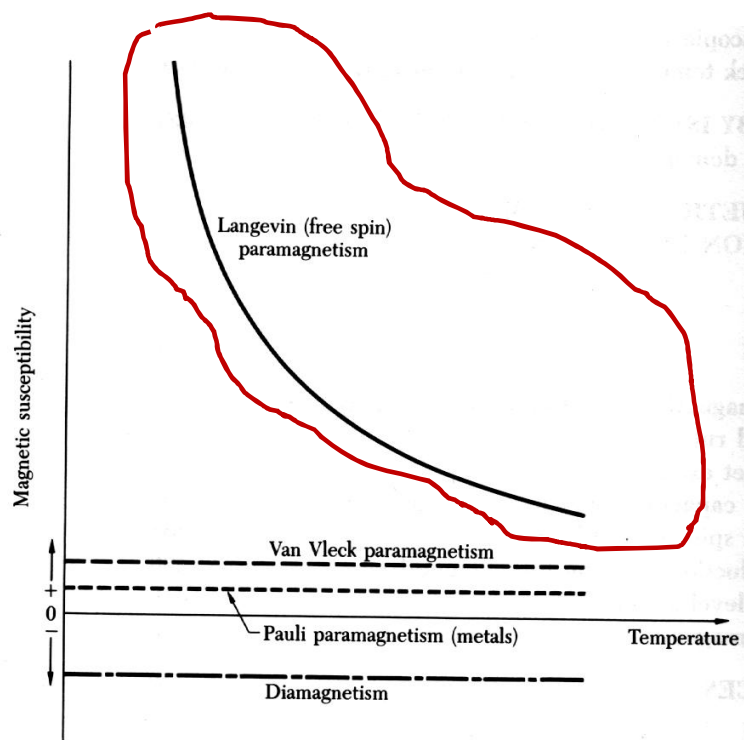
$$\chi = \frac{n\mu^2}{3k_B T} \mu_0$$

- Kvantmekanisk beräkning ger samma utan faktorn 3



Temperaturberoendet

- Detta förklarar alltså:





9.2.2 Van Vleck-paramagnetism

- En typ av temperaturoberoende paramagnetism kan förekomma för atomer som inte har ett permanent magnetiskt moment μ . Den kan uppstå av växelverkan mellan två energinivåer i en atom, grundnivån E_0 och en exciterad nivå E_s .
- Denna växelverkan är kvantmekanisk i naturen, och kan förstås som att den orsakas av överlappning av vågfunktionerna ψ av de två nivåerna.
- Ett yttre svagt fält B kan enligt perturbationsteori åstadkomma en förändring i vågfunktionen för grundtillståndet:

$$\psi'_0 = \psi_0 + \frac{B}{\Delta E} \langle s|\mu_z|0 \rangle \psi_s$$



Van Vleck-paramagnetism

- Då kommer grundtillståndet att ha ett magnetiskt moment

$$\langle 0'|\mu_z|0' \rangle \approx \frac{2B}{\Delta E} |\langle s|\mu_z|0 \rangle|^2$$

Ifall nu $\Delta E \gg k_B T$, är nästan alla elektroner fortfarande i grundtillståndet, så hela magnetiseringen blir

$$M = \frac{2BN}{\Delta E} |\langle s|\mu_z|0 \rangle|^2$$

och därmed susceptibiliteten

$$\chi = \frac{2\mu_0 N}{\Delta E} |\langle s|\mu_z|0 \rangle|^2$$

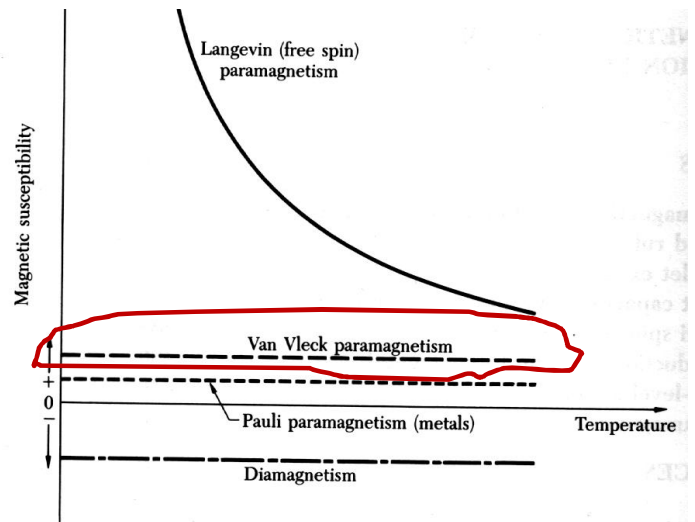
- Detta är uppenbart temperaturoberoende, då den ju bara beror på de atomära energinivåernas egenskaper.



Van Vleck-paramagnetism

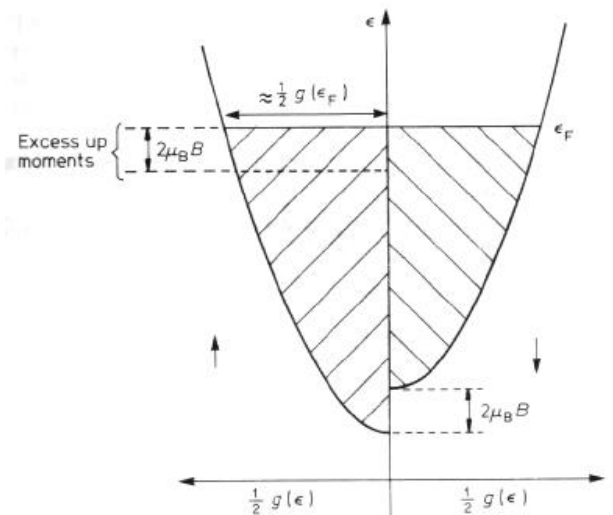
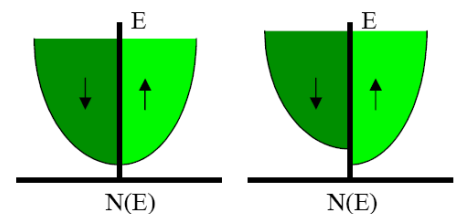
- I.o.m. att denna effekt beror på en svag växelverkan mellan tvåenerginivåer istället för ett permanent dipolmoment, är det lätt att gissa att denna paramagnetism är mycket svagare än paramagnetismen från fasta magnetiska moment som behandlades ovan.

- Nu har vi alltså förklarat:



9.2.3 Pauli-paramagnetism

- Pauli-paramagnetism förekommer för fria elektroner i metaller
- Enligt Fermi-statistik (jfr. kursen i termofysik) är som mycket god approximation alla energinivåer i en metall fylld till en viss energinivå "Fermi-energin" ϵ_F , som motsvaras av en temperatur $T_F = \epsilon_F/k_B$.
- Vi betraktar elektronerna så att vi betraktar spin-upp och spin-ner tillstånd skiljt:





Pauli-paramagnetism

- Från bilden ser man att skillnaden antalet i spin-upp och spin-ner tillstånd är med en rektangel-approximation:

$$\Delta n = \frac{1}{2}g(\varepsilon_F) \times 2\mu_B B$$

där g är tillståndstätheten vid Fermi-energin

- Därmed blir magnetisationen:

$$M = \mu_B \Delta n = g(\varepsilon_F) \mu_B^2 B$$

och därur susceptibiliteten:

$$\chi_P = \frac{M}{H} = \mu_0 \mu_B^2 g(\varepsilon_F)$$



Pauli-paramagnetism

- För fria elektroner gäller:

$$g(\varepsilon_F) = \frac{3N}{2\varepsilon_F}$$

så man får för dem:

$$\chi_P = \frac{3N \mu_0 \mu_B^2}{2\varepsilon_F} = \frac{3N \mu_0 \mu_B^2}{2k_B T_F}$$

- Nu kan vi jämföra detta för resultatet för fria moment

$$\chi_{cl} \sim \frac{N \mu_0 \mu_B^2}{K_B T}$$

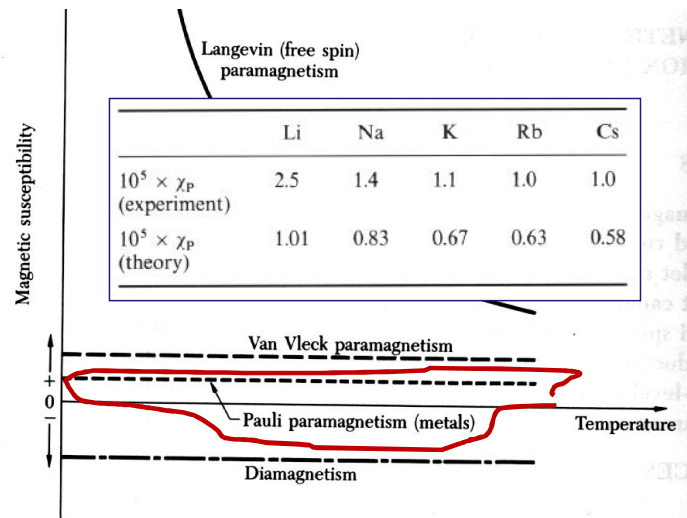
och ser att skillnaden i effekternas magnitud är

$$\frac{\chi_P}{\chi_{cl}} \sim \frac{T}{T_F}$$



Pauli-paramagnetism

- För normala metaller är alltid $T \ll T_F$, så vi ser att Pauli-paramagnetismen är mycket mindre än Langevin (fri-spin)-paramagnetismen, *ifall* den senare förekommer för samma material
 - I.o.m. att metallers yttre elektroner är i allmänhet delokaliserade, beter de sig antagligen inte som fria atomer, utan uppvisar istället Pauli-paramagnetism
- Alltså har vi förklarat:



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



9.3. Diamagnetism

- Enligt Lenz lag i klassisk elektrodynamik orsakar ett fält på ett material en inducerad ström i materialet som kommer att motverka fältet.
- Analogin av denna effekt på atomer i material orsakar diamagnetism!
- Denna kan indelas i flera underkategorier



9.3.1. Fria elektroners diamagnetism

- Det kan givetvis induceras strömmar för fria elektroner i metaller
- Dessa strömmar ger upphov till **Landau-diamagnetism**, som har

$$\chi_L = -\frac{1}{3}\chi_P$$

där χ_P är Paulis paramagnetism för fria elektroner.

Nettosumman av susceptibiliteten för fria elektroner är alltså

$$\frac{2}{3}\chi_P$$

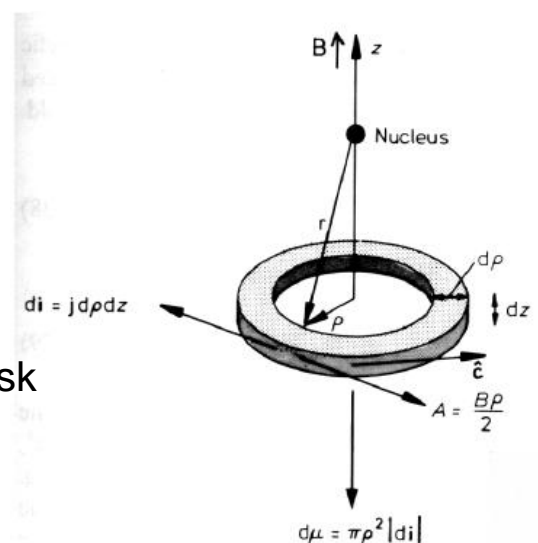


9.3.2. Langevins diamagnetism

- I system som inte har fria elektroner, kan man förstå diamagnetism som strömmar som induceras av Lenz lag i atomer
- Med en klassisk och kvantmekanisk beräkning får man

$$\mu = -\frac{Ze^2}{4m} \langle \rho^2 \rangle B$$

där $\langle \rho^2 \rangle$ är elektronradiens kvadrats medelavstånd från atomerna.





Langevins diamagnetism

- Denna gäller t.ex. för ädelgaser
- Nedan är några exempelvärden. Ifall värdet för μ stämmer, borde den nedersta kolumnen vara 1.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$\chi_M (10^{-11} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})$	-2.36	-8.47	-24.6	-36.2	-55.2
Z	2	10	18	36	54
$\frac{4m\chi_M}{N_A\mu_0Ze^2a_0^2}$	0.79	0.57	0.91	0.67	0.68

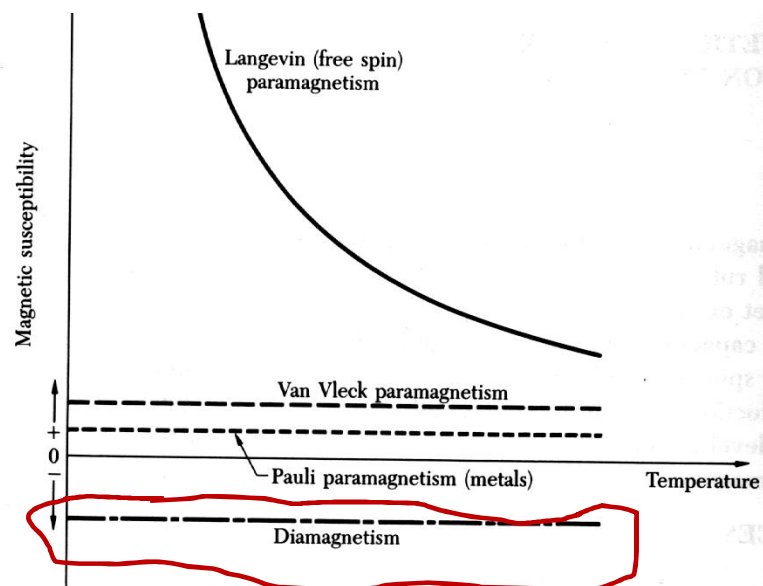
(The data in the table were obtained by converting values from the *Handbook of Chemistry and Physics* (61st edn. Copyright CRC Press Inc., Boca Raton, Florida. Reprinted with permission) into SI units (multiply cgs value in $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ by $4\pi \times 10^{-6}$)

- Vi ser att vi har ganska bra överensstämmelse



Diamagnetism

- Nu har vi alltså förklarat

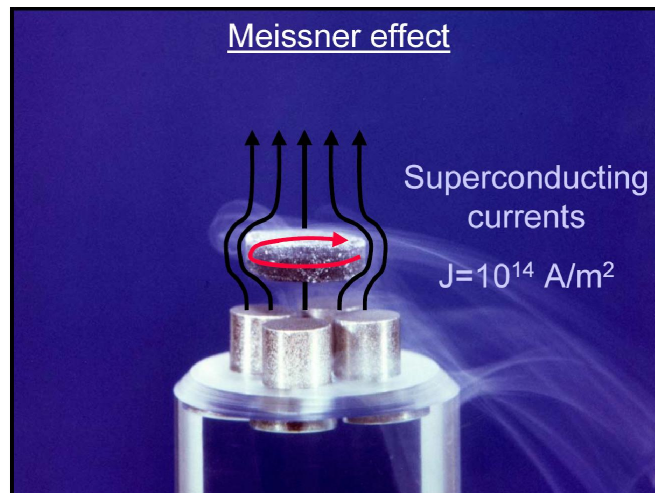


och därmed alla delar av para- och diamagnetism



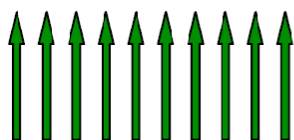
Diamagnetism i supraledare

- Elektriska supraledare uppvisar perfekt diamagnetism
 - Man kan tänka sig att då elströmmar kan induceras utan motstånd, kan de bli så starka att de kan repellera ett hurt stort magnetfält som helst => fullständig diamagnetism
- Detta ger upphov till bl.a. Meissner-effekten



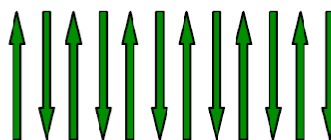
9.4. Ferromagnetism och dess vänner

- Med ferromagnetiska material avses sådana som är/kan vara permanent magnetiserat
- Huvudvarianterna är:



Ferromagnetism

$$M = nm$$



antiferromagnetism

$$M = 0$$



ferrimagnetism

$$M = (n/2)(m_1 - m_2)$$

- Orsaken till alla dessa är **rent kvantmekanisk!**

- Närliggande spin växelverkar med varandra enligt den kvantmekaniska utbytesprincipen, och kan då få en stark växelverkningsenergi av typen

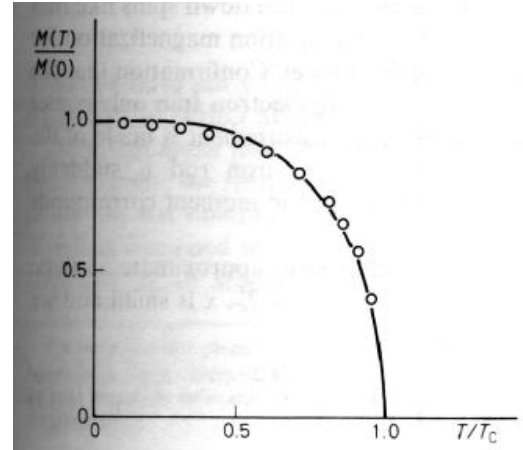
$$-2\mathcal{J} s_1 \cdot s_2$$

som gör att lika riktning av spin är energetiskt fördelaktigt



Kritisk temperatur och -exponenter

- Ferromagnetismen uppvisar alltid en skarp övergång till icke-ferromagnetiskt tillstånd vid någon kritisk temperatur = Curie-temperaturen
- Ovanför kritiska temperaturen T_c är materialet paramagnetiskt
- Övergången kan karakteriseras med s.k. kritiska exponenter β och γ för magnetisation under T_c och susceptibilitet χ ovanför den



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



Ferromagnetiska material

- Bara 5 grundämnen är ferromagnetiska!

<p style="background-color: yellow; padding: 5px;">Ferromagnetic elements are uncommon but several other elements form ferromagnetic or ferrimagnetic compounds</p>																					
H ¹																	He ²				
1s																	1s ²				
Li ³	Be ⁴															B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰
2s	2s ²															2s ² 2p	2s ² 2p ²	2s ² 2p ³	2s ² 2p ⁴	2s ² 2p ⁵	2s ² 2p ⁶
Na ¹¹	Mg ¹²															Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸
3s	3s ²															3s ² 3p	3s ² 3p ²	3s ² 3p ³	3s ² 3p ⁴	3s ² 3p ⁵	3s ² 3p ⁶
K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶				
4s	4s ²	3d	3d ²	3d ³	3d ⁴	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁷	3d ⁸	3d ⁹	3d ¹⁰	4s ² 4p	4s ² 4p ²	4s ² 4p ³	4s ² 4p ⁴	4s ² 4p ⁵	4s ² 4p ⁶				
Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴				
5s	5s ²	4d	4d ²	4d ³	4d ⁴	4d ⁵	4d ⁶	4d ⁷	4d ⁸	4d ⁹	4d ¹⁰	5s ² 5p	5s ² 5p ²	5s ² 5p ³	5s ² 5p ⁴	5s ² 5p ⁵	5s ² 5p ⁶				
Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶	La ⁵⁷	Hf ⁵⁸	Ta ⁵⁹	W ⁶⁰	Re ⁶¹	Os ⁶²	Ir ⁶³	Pt ⁶⁴	Au ⁶⁵	Hg ⁶⁶	Tl ⁶⁷	Pb ⁶⁸	Bi ⁶⁹	Po ⁷⁰	At ⁷¹	Rn ⁷²				
6s	6s ²	5d	5d ²	5d ³	5d ⁴	5d ⁵	5d ⁶	5d ⁷	5d ⁸	5d ⁹	5d ¹⁰	6s ² 6p	6s ² 6p ²	6s ² 6p ³	6s ² 6p ⁴	6s ² 6p ⁵	6s ² 6p ⁶				
Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	Ac ⁸⁹																			
7s	7s ²	6d	6d ²	6d ³	6d ⁴	6d ⁵	6d ⁶	6d ⁷	6d ⁸	6d ⁹	6d ¹⁰	7s ² 7p	7s ² 7p ²	7s ² 7p ³	7s ² 7p ⁴	7s ² 7p ⁵	7s ² 7p ⁶				
		Ce ⁵⁴	Pr ⁵⁹	Nd ⁶⁰	Pm ⁶¹	Sm ⁶²	Eu ⁶³	Gd ⁶⁴	Tb ⁶⁵	Dy ⁶⁶	Ho ⁶⁷	Er ⁶⁸	Tm ⁶⁹	Yb ⁷⁰	Lu ⁷¹						
		4f ²	4f ³	4f ⁴	4f ⁵	4f ⁶	4f ⁷	4f ⁸	4f ⁹	4f ¹⁰	4f ¹¹	4f ¹²	4f ¹³	4f ¹⁴	4f ¹⁴						
		6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²						
		Th ⁹⁰	Pa ⁹¹	U ⁹²	Np ⁹³	Pu ⁹⁴	Am ⁹⁵	Cm ⁹⁶	Bk ⁹⁷	Cf ⁹⁸	Es ⁹⁹	Fm ¹⁰⁰	Md ¹⁰¹	No ¹⁰²	Lr ¹⁰³						
		-	5f ²	5f ³	5f ⁴	5f ⁵	5f ⁶	5f ⁷	5f ⁷	5f ⁸	5f ⁹	5f ¹⁰	5f ¹⁰	5f ¹⁰	5f ¹⁰						
		7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²						

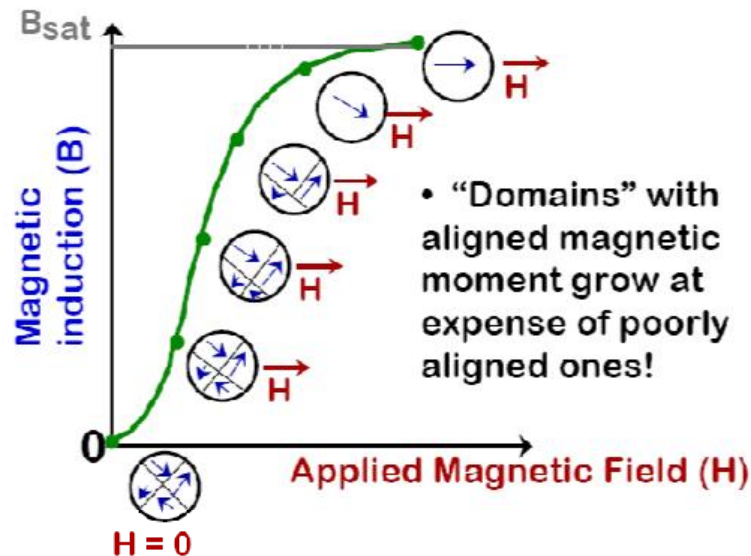
Material	T_c (K)	Spontaneous magnetization (μ_B per atom) at $T = 0$
Fe	1043	2.22
Co	1388	1.72
Ni	627	0.61
Gd	292	7.63
Dy	88	10.2
EuO	69	6.8

(Data taken from Kittel⁷)



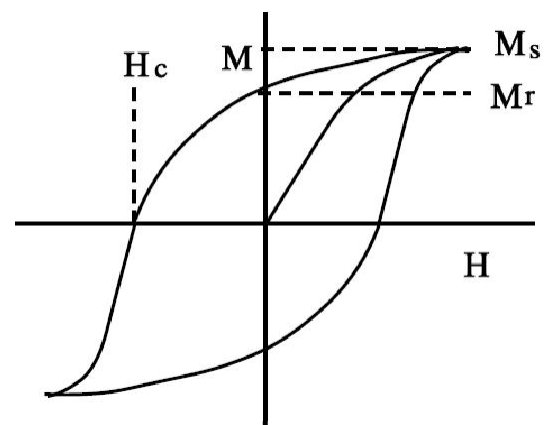
Hysteresis-kurvan

- Vi tänker oss först vi börjar från nollmagnetisation och sätter på ett yttre fält. Då sker följande:



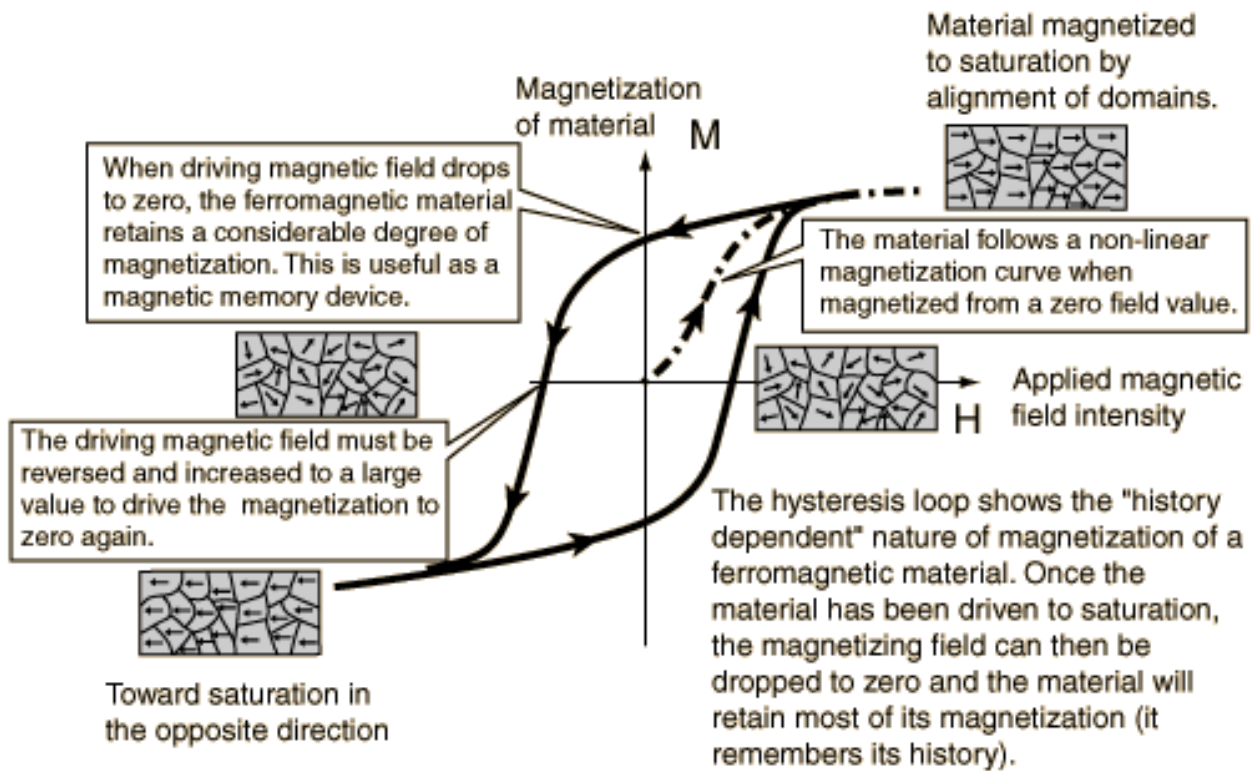
Hysteresis-kurvan

- Men nu om fältet tas bort, försvinner inte magnetisationen, för att magnetisk ordning ju är energetiskt fördelaktigt!
- Ferromagnetiska material har inte ett entydigt χ , utan uppvisar istället en s.k. minneseffekt eller **hysteresis** i magnetisationen
- Denna kurva definierar centrala storheter:
 - M_s = Saturationsmagnetisation
 - M_r = Remanent magnetisation
 - H_c = Koercivt fält, koercivitet



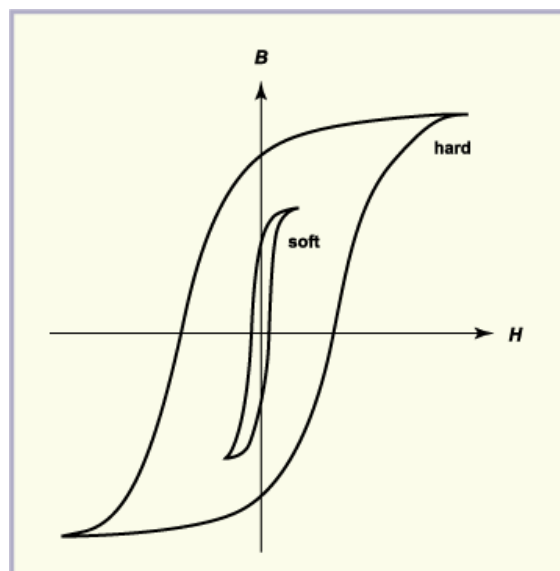


Hysteresis-kurvan, översikt



Hårda vs. mjuka magneter

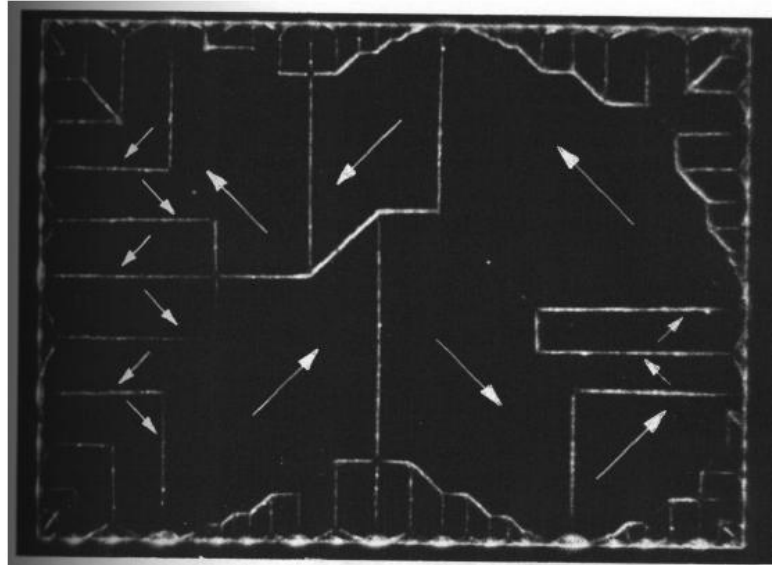
- S.k. hårda vs. mjuka magneter skiljs av bredden på hysteresis-kurvan





Ferromagnetiska domäner

- Ferromagnetiska ämnen är indelade i s.k. domäner:

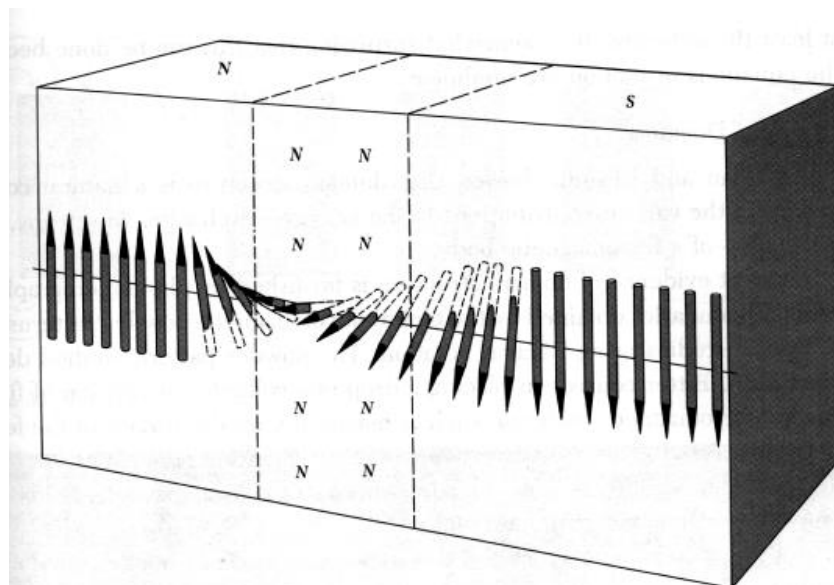


- Domänerna behöver inte ha något direkt samband med kristallkorn!



Domängränserna

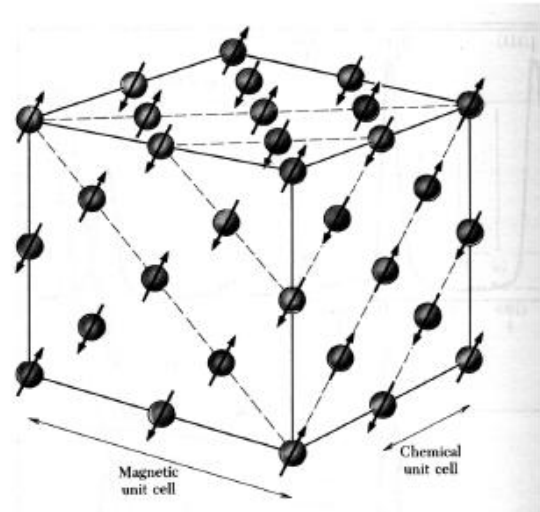
- Vid domängränsen sker en mjuk övergång från en orientation till ett annat





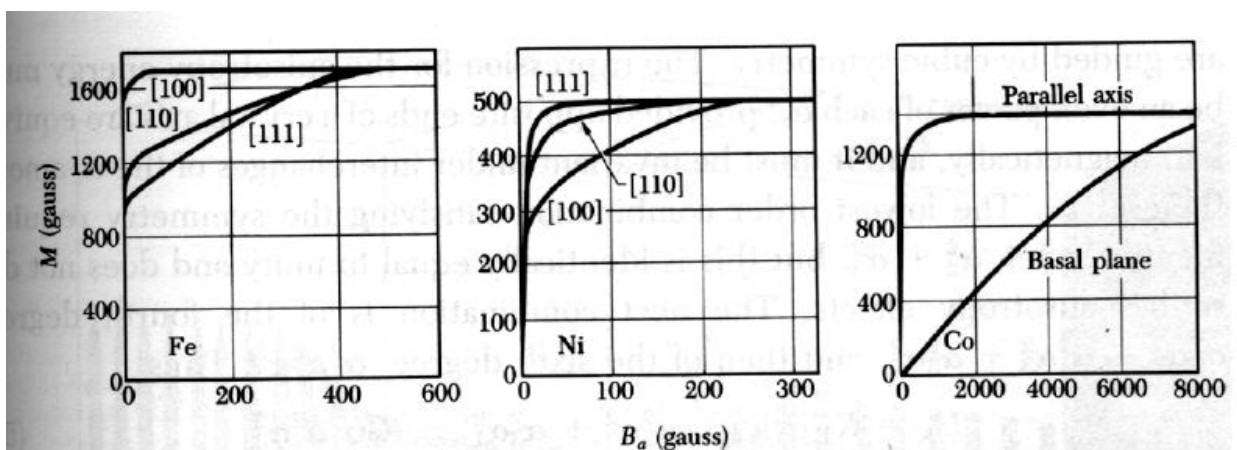
9.4.2. Antiferromagnetism

- Antiferromagnetism har spin motsatt riktade till varandra
- Exempel: MnO , experimentellt bestämd magnetisk ordning



Kristallriktningar

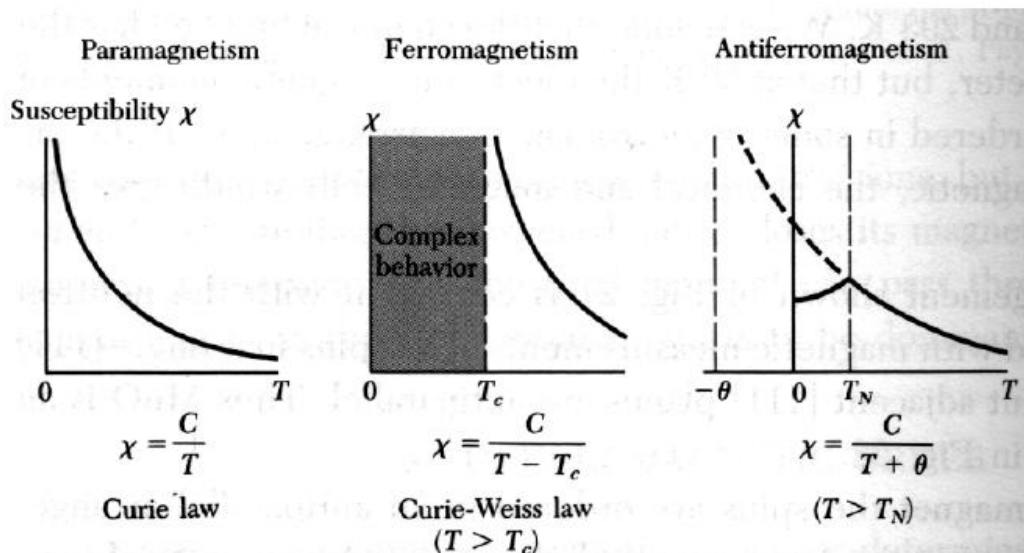
- Däremot kan magnetisationen mycket väl ha ett samband med kristallriktning
 - Mycket naturligt då den beror på växelverkan mellan spin, som också har ett avståndsberoende
- Detta kallas magnetokristallin effekt





Antiferromagnetism

- Antiferromagnetism är svårt att magnetisera p.g.a denna ordning, χ har följande beteende:



Neel-temperaturen

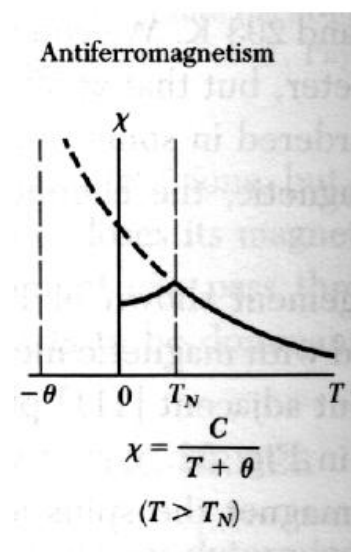
- Antiferromagnetiska material karakteriseras med Curie-Weiss temperaturen, som ger χ som:

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

där T_N är Neel-temperaturen

Table 3 Antiferromagnetic crystals

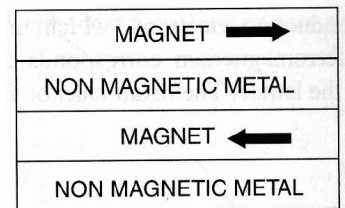
Substance	Paramagnetic ion lattice	Transition temperature, T_N , in K	Curie-Weiss θ , in K
MnO	fcc	116	610
MnS	fcc	160	528
MnTe	hex. layer	307	690
MnF ₂	bc tetr	67	82
FeF ₂	bc tetr	79	117
FeCl ₂	hex. layer	24	48
FeO	fcc	198	570
CoCl ₂	hex. layer	25	38.1
CoO	fcc	291	330
NiCl ₂	hex. layer	50	68.2
NiO	fcc	525	~2000
Cr	bcc	308	



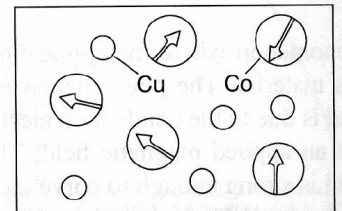


9.5. Magnetiska nanomaterial

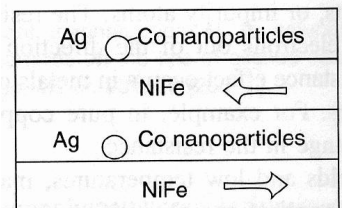
- En mycket spännande modern tillämpning av magnetism är nanomaterial som har mycket stor **magnetoresistans**
 - Detta avser att materialets resistans ändrar med magnetfält
- Normala material har magnetoresistans < 1%
- Nanomaterial kan ha ~ 10 – 100 %



(a)



(b)



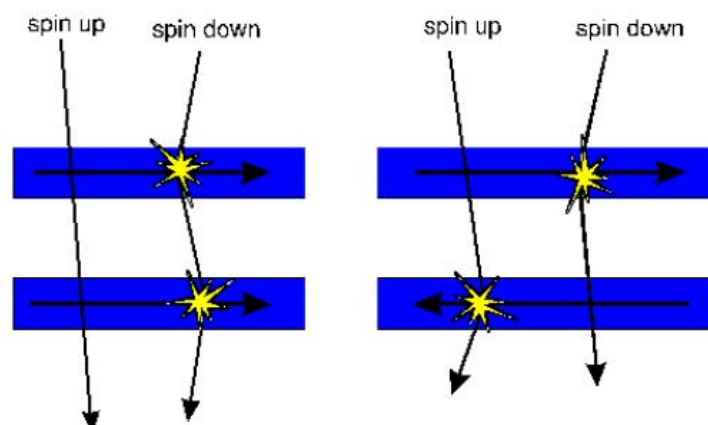
(c)

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Magnetiska nanomaterial

- Orsaken kan (mycket förenklar) förstås som så att elektroner tenderar att spridas främst från lager som har samma magnetisation motsatt till deras egen elektronerna
 - Om man nu har alternerande lager av magnetisation med dimensioner < elektronernas fria väglängd, leder detta till att fallet till vänster leder mycket bättre ström för hälften av elektronerna



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund