

Magnetismin fysikaaliset perusteet

Petriina Paturi

Fysiikan laitos
Turun yliopisto

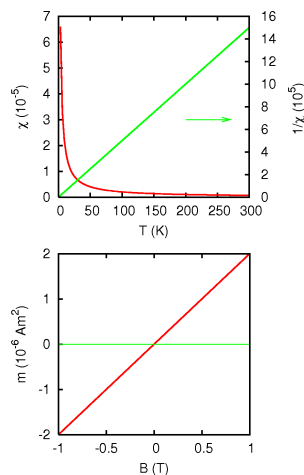
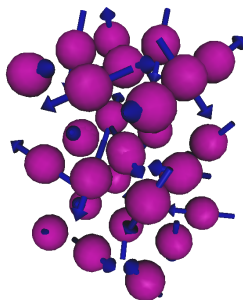
8.11.2007

Sisältö

- 1 Johdanto
 - Magnetismin lajit
 - Yksiköt
- 2 Ioniytimiin lokalisoitu magnetsimi
 - Vapaat ionit
 - Atomijoukot
- 3 Johtoelektronien magnetsimi
 - Vyömalli
- 4 Vaihtovuorovaikutukset

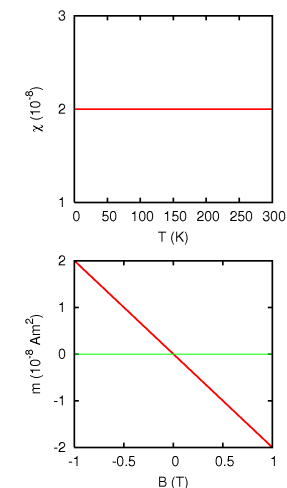
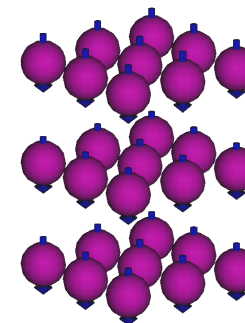
Paramagnetismi

- Atomeilla magneettinen momentti
- Ei pysyvää kokonaismomenttia
- $\chi = C/T = \text{Curien laki}$
- $M = \chi B$,
 $\chi \approx 10^{-4} - 10^{-5}$
- Valtaosa puhtaista alkuaineista
- Kaikki aineet tarpeeksi korkeassa lämpötilassa



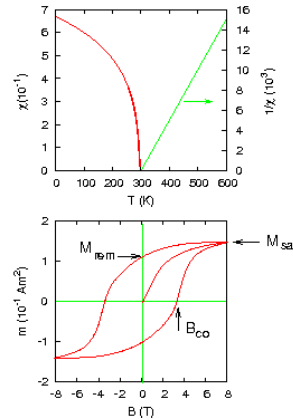
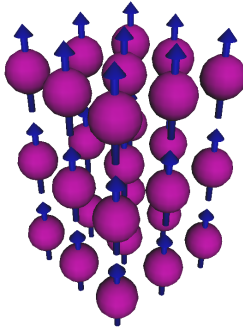
Diamagnetismi

- Atomeilla ei omaa (spin)momenttia
- Ei pysyvää kokonaismomenttia
- Aiheutuu Lenzin laista
- χ ei riipu lämpötilasta
- $M = \chi B$,
 $\chi \approx -10^{-6} - -10^{-8}$
- Kaikilla aineilla
- Peittyy yleensä PM alle



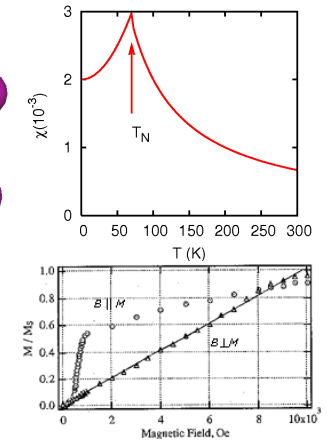
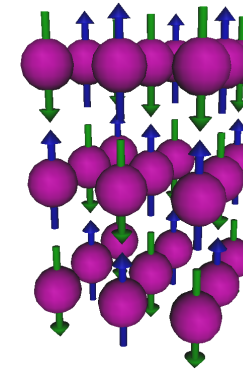
Ferromagnetismi

- Momentit kentän suuntaisia
- Spontaani magnetisaatio
- $\chi = C/(T - \theta_p)$, $T > \theta_p$
Curie-Weiss laki
- $\theta_p > 0$
- PM kun $T > T_C$
- $T_C \approx \theta_p$
- M_{sat} , M_{rem} , B_{co}
- Domainrakenne tärkeä



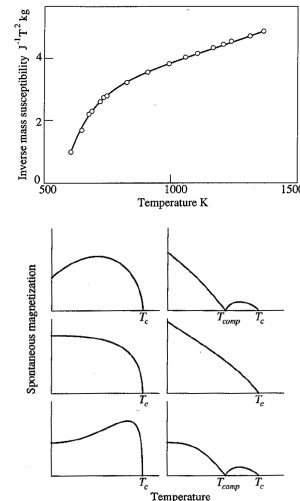
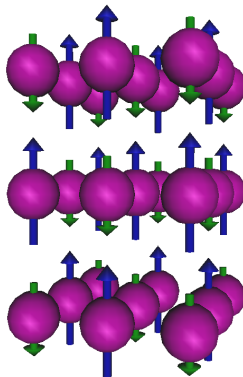
Antiferromagnetismi

- Alihiloja, joilla samansuuruiset mutta vastakkaisuuntaiset momentit
- $\chi = C/(T - \theta_p)$
- $\theta_p < 0$
- PM kun $T > T_N$
- $T_N \neq -\theta_p$
- Yleensä $M(T)$:llä maksimi kun $T = T_N$
- Erilaisia rakenteita



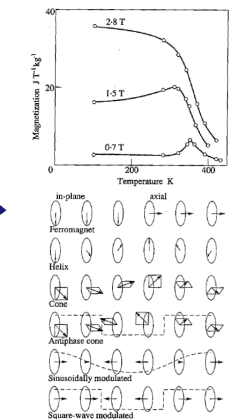
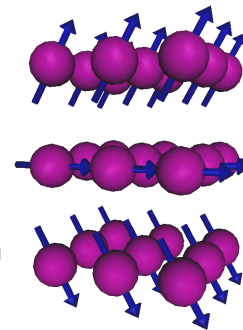
Ferrimagnetismi

- Alihiloja, joilla erisuuruiset ja vastakkaisuuntaiset momentit
- $\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} + \frac{A}{T-\theta}$
- C , χ_0 , A ja θ aineriippuvaisia vakioita
- PM kun $T > T_C$
- Magnetisaatio voi läpäistä kompensatiopisteen
- Erilaisia rakenteita



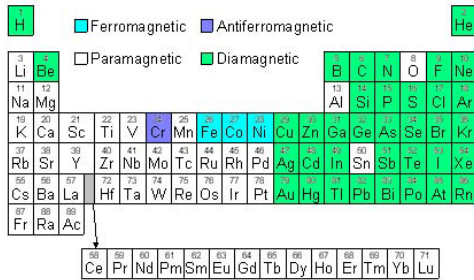
Helimagnetismi

- Momentit eivät yhdensuuntaiset
- Muutos atomista toiseen voi olla hyvinkin erikoinen
- Tarkka rakenne havaittavissa ainoastaan neutronidiffraktiolla
- Metamagnetismi

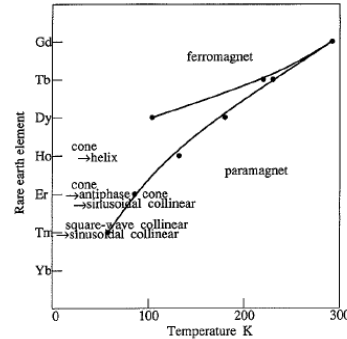


Alkuaineet

T = 300 K



Harvinaiset maametallit

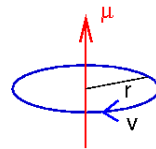


Magnetismin yksiköt

| Suure | | cgs | kerroin | SI |
|------------------------------|--------------|-----------------------|----------------------|---------------------|
| Magneettivuontiheys | B | G | 10^{-4} | T |
| Magneettivuo | Φ | Mx | 10^{-8} | Wb |
| Magneettikentänvoimakkuus | H | Oe | $10^3/4\pi$ | A/m |
| (Tilavuus) magnetisaatio | M | emu/cm ³ | $10^3/4\pi$ | A/m |
| Massamagnetisaatio | σ, M | emu/g | 1 | Am ² /kg |
| Magneettinen momentti | m | emu | 10^{-3} | Am ² |
| (Tilavuus)suskeptibiliteetti | χ | emu/cm ³ G | 4π | - |
| Massasuskeptibiliteetti | χ_m | emu/gG | $4\pi \cdot 10^{-3}$ | m ³ /kg |
| Moolisuskeptibiliteetti | χ_{mol} | emu/molG | $4\pi \cdot 10^{-3}$ | m ³ /mol |

Magneettisten ominaisuuksien lähde

- Kvantsoitu elektronien liike aiheuttaa momentin μ
- $\mu = IA = -e(\omega/2\pi)\pi r^2 = -\frac{1}{2}e\omega r^2$
- Pyörimismäärä $J = m|\mathbf{r} \times \mathbf{v}| = m\omega r^2$
→ $\mu = -(e/2m)\mathbf{J}$
- $J = n \cdot h/2\pi$
→ Bohrin magnetoni
 $\mu_B = eh/4\pi m = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$
- Yleisesti $\mu = -\gamma\mathbf{J}$, jossa
 $\gamma = -e/2m$ rataliikkeelle
 $\gamma = -e/m$ spinille



Kvanttiluvut

- Atomien magneettiset ominaisuudet määrävät aineiden magneettiset ominaisuudet
- Elektronikuoret täyttyvät energijärjestyksessä
- Kuoria kuvaavat kvanttiluvut
 - Pääkvanttiluku $n = 1, 2, 3, \dots$
 - Sivukvanttiluku $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ (s, p, d, f, g, h...)
 - Magneettinen kvanttiluku $m_l = -l, -l-1, \dots, 0, \dots, l-1, l$
 - Spinkvanttiluku $m_s = \pm 1/2$
- Täysillä kuorilla ei momenttia
- Momentin aiheuttaa yleensä vajaa d- tai f-kuori

Hundin säännöt

- Rata- ja spinpyörimismäärät (l) ja (s) yhdistyvät kokonaispyörimismääräksi (J)
- Yleensä $S = \sum m_s$ ja $L = \sum m_l$
- Hundin säännöt kertovat, miten kuoret täyttyvät
 - Spinin niin, että $(2S + 1)$ saa maksimin
 - Ed. jälkeen radat niin, että L saa maksimin

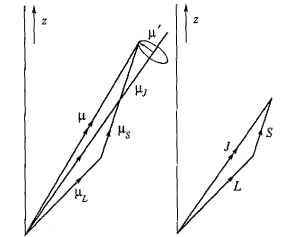
Esim. Co^{2+} on $3d^7$ tilassa, mitkä ovat L ja S ?

| | | | | | | | | | | |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|
| m_s | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | -1/2 | -1/2 | -1/2 | -1/2 | -1/2 |
| m_l | 2 | 1 | 0 | -1 | -2 | 2 | 1 | 0 | -1 | -2 |

$S = 3/2$ ja $L = 3$

$L + S \rightarrow J$

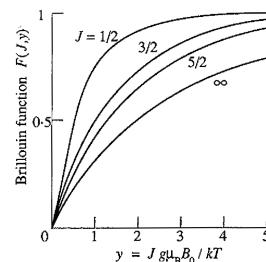
- $J^2 = (L + S)^2$
- $L^2 = L(L + 1)(h/2\pi)^2$
 $S^2 = S(S + 1)(h/2\pi)^2$
 $J^2 = J(J + 1)(h/2\pi)^2$
- $\mu_L = \gamma|L| = \mu_B \sqrt{L(L + 1)}$
 $\mu_S = \gamma|S| = 2\mu_B \sqrt{S(S + 1)}$
- $\mu_J = g\mu_B \sqrt{J(J + 1)}$, jossa Landén g -tekijä
 $g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$
- $g = 2$, kun $L = 0$
 $g = 1$, kun $S = 0$



Atomijoukon paramagneettinen momentti

- Elektronit jakautuvat energiatasolle Maxwell-Boltzmann statistiikan mukaan
- Magneettinen momentti on tällöin

$$\langle \mu_{J\uparrow} \rangle = g\mu_B \frac{\sum_{M_J} M_J \exp(g\mu_B M_J B_0 / kT)}{\sum_{M_J} \exp(g\mu_B M_J B_0 / kT)}$$



- Laskemalla auki saadaan

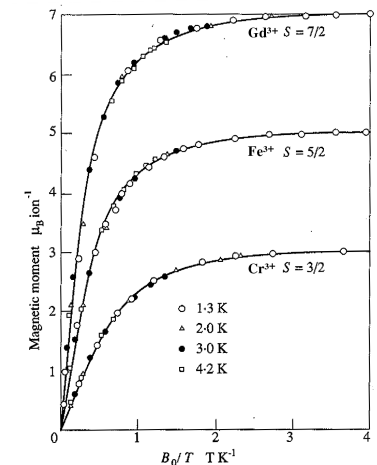
$$\langle \mu_{J\uparrow} \rangle = Jg\mu_B F(J, y), \text{ jossa Brillouin funktio}$$

$$F(J, y) = \left(1 + \frac{1}{2J}\right) \coth\left(\left(1 + \frac{1}{2J}\right)y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{y}{2J}\right) \text{ ja}$$

$$y = Jg\mu_B B_0 / kT$$

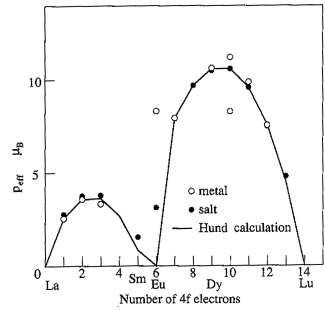
Paramagneettinen susceptibiliteetti

- Kun B_0 on suuri, saturaatio
- Kun B_0 on pieni
 $F(J, y) = y(J + 1)/3J$
- eli momentti
 $N \langle \mu_{J\uparrow} \rangle = NJg\mu_B F(J, y)$
 $= Ng^2 \mu_B^2 J(J + 1) B_0 / 3kT$
- Susceptibiliteetti $\chi_M = \text{momentti} / H_0$
 $= g^2 J(J + 1) \frac{N\mu_0 \mu_B^2}{3kT} = p_{\text{eff}}^2 \frac{N\mu_0 \mu_B^2}{3kT} = \frac{C}{T}$
 $= \text{Curien laki}$



Vertailu kokeisiin

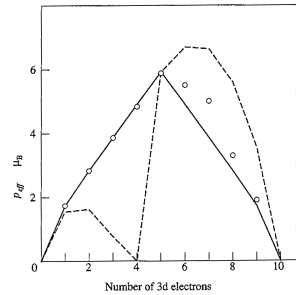
Harvinaiset maametallit



$$p_{eff} = g \sqrt{J(J+1)}$$

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

Transitiometallisuolat



Katkoviiva:

$$p_{eff} = g \sqrt{J(J+1)}$$

Viiva: $p_{eff} = 2\sqrt{S(S+1)}$

Atomijoukon ferromagneettinen momentti

- Sama käsittely kuin paramagneeteilla, mutta otetaan mukaan kiteen aiheuttama oma kenttä

$$B_0 \rightarrow (B_0)_i + B_0$$
- $(B_0)_i = \gamma_m N \langle \mu_J \rangle$, jossa γ_m on molekulaarikenttä, esim Gd:lle 157 T

$$\gamma_m = \frac{3kT_C}{J(J+1)g^2\mu_B^2 N}$$
- Samoin kuin ed. saadaan Curie-Weiss laki

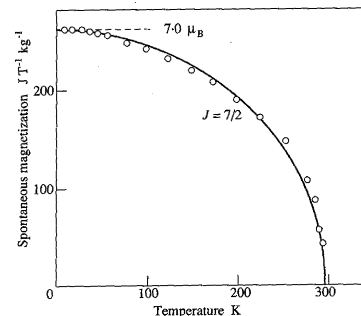
$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p}$$
, jossa

$$C = \frac{\mu_0 N p_{eff}^2}{3k}$$
 ja $\theta_p = T_C = \frac{J(J+1)g^2\mu_B^2 N}{3k\gamma_m}$

Vertailu kokeisiin

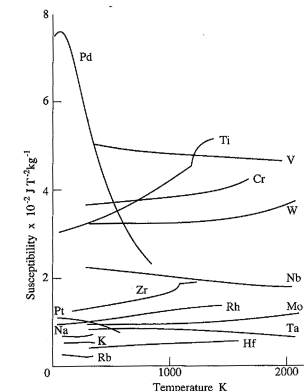
- Ainoa ferromagneettinen harvinainen maametalli on Gd, jolle $J = S = 7/2$

| Suure | Teoria | Koe |
|-------------------------------|--------|------|
| M_{sat} (μ_B /atom) | 7.0 | 7.55 |
| p_{eff} | 7.94 | 7.98 |



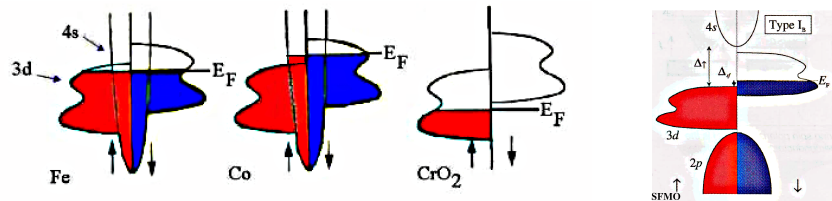
Transitiometallien magnetsimi

- Suurin osa transitiometalleista ei noudata em. mallia
- Magneettiset elektronit ovat johtovyössä, eivätkä sitoutuneet ioniytimiin
- Malli joutuu ottamaan huomioon elektronien kollektiivisen aaltoluonteen ja Fermi-Dirac jakauman energiatasolle
- Eniten vaikuttavat elektronit fermipinnan lähellä, transitiometalleille 3d-elektronit



Puolimetallit

- Ferromagneettisuus vaatii *d*-vöiden erilaisen tilatiheyden
- Ainetta, jossa Fermi-pinnalla on vain yhdensuuntaisia spinejä kutsutaan **puolimetalliksi**
- Esim. CrO_2 , $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$
- 2007 Nobel, tulevaisuudessa spintroniikka

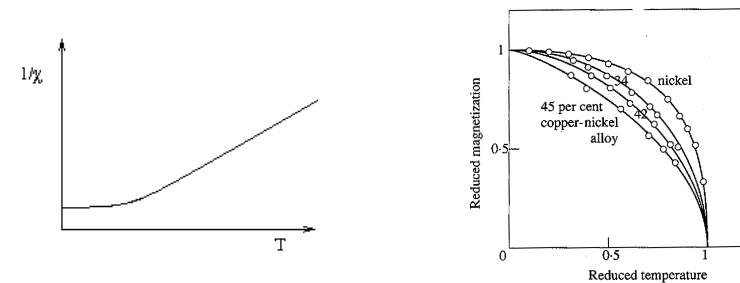


Heisenbergin suora vaihtovuorovaikutus

- Dipoli-dipoli vv on liian pieni selittämään magneettiset ilmiöt
- Heisenberg: Atomin spin ei voi kääntyä ilman, että se vaikuttaa atomin varauksen jakaumaan, joka vaikuttaa naapuriatomeihin → spin-spin vuorovaikutus
- $\mathcal{H}_{\text{Heis}} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$
- Ferromagnetismi, kun $J > 0$
- Antiferro- tai ferrimagnetismi, kun $J < 0$
- Liian yksinkertainen malli useimmille aineille

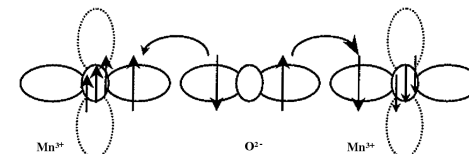
Transitiometallien johtovyöt

- Karkeasta vyömallista laskettu magnetisaatio vastaa kohtuullisesti kokeita
- Johtaa $1/\chi$:n kaareutumiseen matalissa lämpötiloissa
- Selittää myös itinerantin ferromagnetismin (ZrZn_2)
- Pätee hyvin eri metallien seoksille



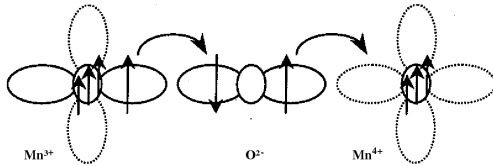
Supervaihtovuorovaikutus

- Suora vv ei selitä magneettisia oksideita tms, koska momentit ovat liian kaukana toisistaan
- *Supervaihto*: Magneettisen vv:n välittää magneettisten atomien välissä oleva ei-magneettinen atomi
- Esim. LaMnO_3 : O^{2-} -atomin uloimmilla *2p*-elektroneilla vastakkaiset spinit. Kovalenttisisidoksessa Mn^{3+} -atomin *3d*-elektronilla on oltava vastakkainen spin O:n spiniin nähden. → AFM-vuorovaikutus



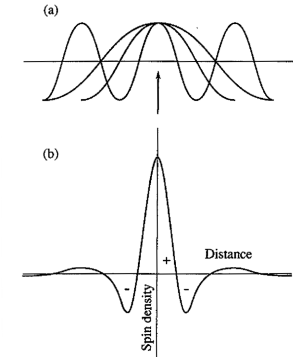
Kaksoisvaihtovuorovaikutus

- **Kaksoisvaihto:** Ferromagneettisen vv:n välittää magneettisten atomien välissä olevan ei-magneettisen atomin siirtyvä elektroni
- Esim. $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$: Mn^{3+} -ionin 3d-elektroni siirtyy O^{2-} :een samanaikaisesti kun O^{2-} :sta siirtyy elektroni Mn^{4+} :aan \rightarrow FM-vuorovaikutus
- Super- ja kaksoisvaihtovuorovaikutukset ovat herkkiä Mn–O–Mn-sidoksen kulmalle



RKKY

- Magneettinen momentti polarisoi johtoelektroneja
- Polarisointi ei ole lokaalia, vaan oskilloi pitkällä kantamalla
- Seuraavan magneettisen atomin etäisyys määrää magneettisen järjestyksen
- Selittää hyvin laimeat magneettiset seokset ja myös helimagnetismin



Yhteenveto

- Magneettiset ominaisuudet aiheuttaa elektronien rata- ja spinliikkeet
- Magneettisen järjestyksen määrää atomien momenttien välinen vuorovaikutus
- Lisälukemistoa: *John Crangle: Solid State Magnetism*

