

7 MAGNETISCHE ORDNUNGSSTRUKTUREN UND PHASENÜBERGÄNGE

Das Auftreten spontaner geordneter Zustände bei tiefen Temperaturen ist eine fundamentale Eigenschaft von Festkörpern. Nicht nur magnetische Systeme wie Ferro- und Antiferromagneten, sondern auch Flüssigkristalle und Supraleiter sind Beispiele geordneter Phasen. Solche Phasen haben unabhängig von der speziellen Physik gemeinsame Eigenschaften. Eine der wichtigsten Eigenschaften ist die Existenz eines Ordnungsparameters. Dieser verkörpert eine je nach System unterschiedliche physikalische Eigenschaft, die beim Eintritt in die geordnete Phase, also bei der kritischen Temperatur T_c , plötzlich einen von Null verschiedenen Wert annimmt: Oberhalb von T_c verschwindet die Ordnung und der Ordnungsparameter, unterhalb von T_c ist der Ordnungsparameter größer Null und zeigt einen charakteristischen Temperaturverlauf. Der Ordnungsparameter ist somit eine Art Zeiger, der anzeigt, zu welchem Grad ein System geordnet ist. Bei einem Ferromagneten kann die Magnetisierung M als Ordnungsparameter aufgefasst werden. Eine weitere fundamentale Eigenschaft geordneter Phasen ist das Vorliegen einer gebrochenen Symmetrie. Hier wollen wir untersuchen, wie durch die vorher beschriebenen Austauschwechselwirkungen eine magnetisch geordnete Phase entsteht.

7.1 Magnetisch geordnete Phasen	116
7.1.1 Ferromagnetismus.....	116
7.1.2 Antiferromagnetismus	117
7.1.3 Ferrimagnetismus.....	118
7.1.4 Helikale Ordnung.....	119
7.1.5 Spingläser.....	119
7.1.6 Kernmagnetismus	120
7.2 Symmetrien und Phasenübergänge	121
7.2.1 Symmetriebrechung	121
7.2.2 Landau-Theorie.....	122
7.2.3 Heisenberg- und Ising-Modelle	124
7.2.4 Folgen der Symmetriebrechung.....	125
7.2.5 Kritische Exponenten.....	126

7.1 Magnetisch geordnete Phasen

In Kapitel 6 haben wir die quantenmechanischen Austauschwechselwirkungen diskutiert, die zu unterschiedlichen magnetischen Ordnungsstrukturen in Festkörpern führen. In der Einleitung in Kapitel 2 haben wir schon die wichtigsten Typen magnetischer Ordnung vorgestellt: *ferromagnetische Ordnung*, bei der alle magnetische Momente parallel ausgerichtet sind, und *antiferromagnetische Ordnung*, bei der benachbarte Momente antiparallel liegen. Es sind aber auch etwas kompliziertere magnetische Ordnungsstrukturen möglich. Es können zum Beispiel helikale und spiralförmige Strukturen auftreten. Dabei sind benachbarte magnetische Momente um einen bestimmten Winkel zueinander verdreht, d.h. sie präzedieren um einen Konus oder Kreis. Weiterhin gibt es auch ungeordnete magnetische Strukturen, wobei die magnetischen Momente in zufälligen Richtungen eingefroren sind. Solche Strukturen nennt man *Spingläser*. Wir wollen kurz die verschiedenen Ordnungsstrukturen vorstellen.

7.1.1 Ferromagnetismus

Ein **Ferromagnet** zeichnet sich dadurch aus, dass er ein spontanes magnetisches Moment besitzt, auch ohne dass ein externes magnetisches Feld angelegt wäre. Die magnetischen Momente sind alle längs einer ausgezeichneten Richtung orientiert (Bild 7.1). Wir vernachlässigen in diesem Stadium die Existenz von *Domänen*, die dazu führen kann, dass eine ferromagnetische Probe im makroskopischen Mittel unmagnetisch ist, da sich die Magnetisierungen der Domänen wechselseitig auslöschen.

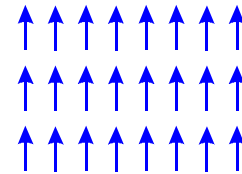


Bild 7.1:
Ferromagnetismus

Eine Zusammenfassung ferromagnetischer Materialien zeigt Tab. 7.1.

Tab. 7.1: Fundamentale magnetische Daten für verschiedene Ferromagnete. M_S ist die Sättigungsmagnetisierung, n_B die aus M_S (0 K) ermittelte Anzahl Bohrscher Magnetone pro Formeleinheit (f.u.) und T_C die Curie-Temperatur.

aus: Robert O'Handley, *Modern Magnetic Materials*, Wiley, New York (2000)

Substanz	Struktur	M_S (290 K) (emu/cm ³)	M_S (0 K) (emu/cm ³)	n_B (μ_B /f.u.)	T_C (K)
Fe	bcc	1707	1740	2,22	1043
Co	hcp, fcc	1440	1446	1,72	1388
Ni	fcc	485	510	0,606	627
Permalloy (Ni ₈₀ Fe ₂₀)	fcc	800	930	1,0	
Gd	hcp		2060	7,63	292
Dy	hcp		2920	10,2	88
MnBi	NiAs (hex)	620	680	3,52	630
Ni ₂ MnGa	Heusler	480			373
CrO ₂		515		2,03	386
MnOFe ₂ O ₃	Spinell	410		5,0	573
Fe ₃ O ₄	Spinell	480		4,1	858
CoOFe ₂ O ₃	Spinell			3,2	
NiOFe ₂ O ₃	Spinell	270		2,4	858
CuOFe ₂ O ₃	Spinell	135		1,3	728

Der Grund für Ferromagnetismus liegt in den im vorigen Kapitel diskutierten Austauschwechselwirkungen. Der ferromagnetische Zustand kann durch folgenden Hamilton-Operator gekennzeichnet werden:

$$\hat{H} = -\sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (7.1)$$

Die Austauschkonstanten J_{ij} zwischen nächsten Nachbarn müssen *positiv* sein, um ferromagnetische Ordnung zu garantieren.

7.1.2 Antiferromagnetismus

Wenn die Austauschkonstante *negativ* ist, also $J_{ij} < 0$, dann entsteht im quadratischen oder kubischen Gitter eine antiparallele Ausrichtung der Spins zwischen nächsten Nachbarn. Diese Eigenschaft

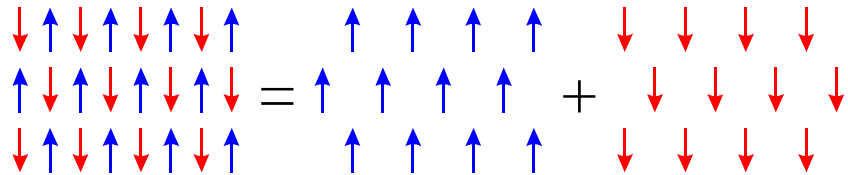


Bild 7.2: Ein antiferromagnetisches Gitter ist aus zwei ferromagnetischen Gittern (rot und blau) zusammengesetzt.

nennt man **Antiferromagnetismus**. Man kann sich einen Antiferromagneten aus zwei ineinandergeschichteten, antiparallelen ferromagnetischen Untergittern aufgebaut denken (Bild 7.2). Die Nettomagnetisierung des gesamten Gitters beträgt dabei Null.

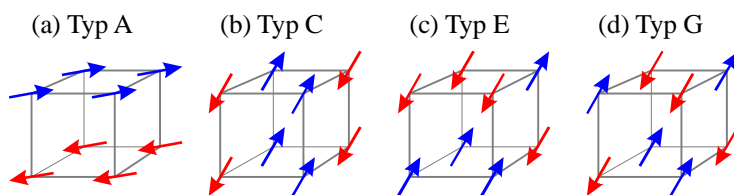


Bild 7.3: Mögliche antiferromagnetische Ordnungsstrukturen im einfachen kubischen Gitter: (a) Typ A: lagenartig; (b) Typ C: kettenartig; (c) Typ E; (d) Typ G

Es gibt im Prinzip unendlich viele Möglichkeiten, Spins so anzuordnen, dass die Nettomagnetisierung Null ergibt. Für ein einfaches kubisches Gitter sind verschiedene Möglichkeiten in Bild 7.3 gezeigt:

G-Typ-Ordnung ist gerade in den kubischen Perowskiten beliebt, der Superaustausch möchte gerne alle

benachbarten Spins antiparallel ausrichten. Dies ist der Fall für LaFeO_3 und LaCrO_3 . LaMnO_3 besitzt dagegen A-Typ-Ordnung (lagenartig). Der Grund liegt in der orbitalen Ordnung und den Goodenough-Anderson-Kanamori-Regeln. Die orbitale Ordnung entsteht aufgrund des kooperativen Jahn-Teller-Effekts. Zwischen den Ebenen sind jeweils zwei gleiche Orbitale benachbart. Für sie gilt der ganz normale Superaustausch mit antiferromagnetischer Wechselwirkung. In der Ebene deuten jedoch besetzte auf unbesetzte Orbitale. Dies führt auf ferromagnetischen Austausch.

Problematisch wird es, wenn z.B. ein zweidimensionales Dreiecksgitter vorliegt (Bild 7.4). Hier kann die Bedingung, dass die magnetischen Momente jeweils zweier nächster Nachbarn antiparallel zueinander ausgerichtet sind, nicht mehr erfüllt werden. Von jeweils drei Momenten können nur zwei antiparallel stehen, das dritte Moment weiß sozusagen nicht, „wie es sich orientieren soll“. Man spricht in diesem Zusammenhang von *Frustration*. Das Phänomen der Frustration tritt grundsätzlich auf bei antiferromagnetischer Wechselwirkung in einem ungünstig angeordneten

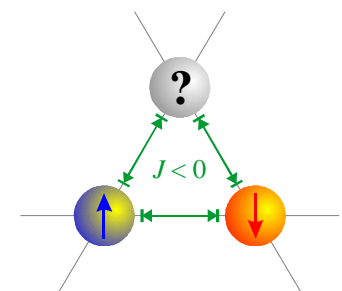


Bild 7.4: Frustration im Dreiecksgitter

Kristallgitter oder bei konkurrierenden antiferromagnetischen und ferromagnetischen Wechselwirkungen. So könnte z.B. in einem planaren quadratischen Gitter die Wechselwirkung entlang der Achsen ferromagnetisch sein, aber entlang der Diagonalen antiferromagnetisch.

7.1.3 Ferrimagnetismus

Antiferromagnetismus ist eigentlich ein Spezialfall des allgemeineren **Ferrimagnetismus**, in dem die beiden Untergitter als äquivalent gelten können. Diese Äquivalenz kann durch kristallographische Symmetriegründe aufgehoben werden. Dann haben die Untergitter unterschiedliche Magnetisierung, vielleicht auch nicht exakt entgegengerichtet, also bleibt eine Restmagnetisierung übrig (Bild 7.5). Da die Magnetisierung unterschiedlich ist aufgrund der unterschiedlichen Molekularfelder in beiden Untergittern, wird auch die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung der Untergitter sich unterschiedlich verhalten. Dies kann zu einem insgesamt relativ komplexen Verhalten der Gesamtmagnetisierung führen. Manchmal kann bei tiefen Temperaturen ein Untergitter dominieren, bei hohen das andere. Das bedeutet, dass ein Vorzeichenwechsel der Gesamtmagnetisierung bei einer sogenannten Kompensationstemperatur eintritt. Die Suszeptibilität eines Ferrimagneten lässt sich daher nicht durch ein einfaches Curie-Weiß-Gesetz beschreiben.

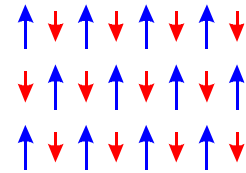


Bild 7.5:
Ferrimagnetismus

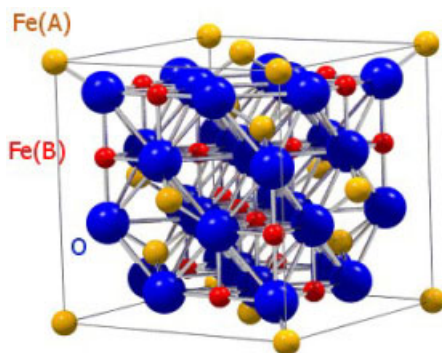


Bild 7.6: Inverse Spinellstruktur von Fe_3O_4 (Magnetit)

Ferrite sind eine wichtige Gruppe von Ferrimagneten. Sie besitzen die chemische Summenformel $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, wobei M ein divalentes Übergangsmetallion ist (Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}). Die Kristallstruktur ist das Spinell, das zwei inäquivalente Gitterplätze besitzt: den tetraedrisch koordinierten A-Platz (4 Sauerstoffionen drum herum) und den oktaedrisch koordinierten B-Platz (6 Sauerstoffionen drum herum). Verteilen sich die Fe^{3+} auf die B-Plätze und die M^{2+} auf die A-Plätze, spricht man von *normaler* Spinellstruktur. Bei der *inversen* Spinellstruktur (Bild 7.6) sitzen die Fe^{3+} -Ionen nur auf der Hälfte der B-Plätze, aber auf allen A-Plätzen, die M^{2+} -Ionen besetzen dann die zweite Hälfte der B-Plätze. Da sich in dieser

Struktur die Fe^{3+} -Momente gegenseitig auslöschen, resultiert die Magnetisierung ausschließlich von den M^{2+} -Ionen.

Eine weitere Gruppe sind die *Granate* (engl. „garnets“) mit der Formel $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, wobei R ein trivalentes Seltenerdion ist. Bariumferrit ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} = \text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) ist hexagonal. Wegen seines hohen Koerzitivfeldes benutzt man es in Magnetbändern.

Ferrimagnete sind oft Isolatoren, Ferromagnete dagegen oft metallisch. Die Isolatoreigenschaft ist wichtig für die Datenspeicherung. Denn dabei hat man es mit schnell oszillierenden Magnetfeldern zu tun. Diese erzeugen eine Spannung und sogenannte *eddy-Ströme*, die zu resistiven Wärmeverlusten führen. Außerdem sind Ferrimagnete oft korrosionsbeständiger als Ferromagnete, da erstere meistens schon oxidiert sind.

7.1.4 Helikale Ordnung

Seltenerdmetalle sind oftmals in Lagenstrukturen angeordnet, wobei die Lagen in sich ferromagnetisch ordnen. Nehmen wir als Beispiel das Element Dysprosium. Zwischen den Lagen liegt Kopplung J_1 für nächste und J_2 für übernächste Nachbarlagen vor. Sei der θ Winkel zwischen den Magnetisierungen von zwei benachbarten Lagen (Bild 7.7).

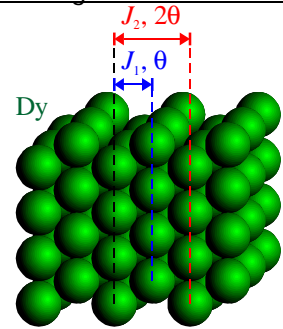


Bild 7.7: Dysprosium

Für die Gesamtenergie gilt:

$$E = -2NS^2(J_1 \cos \theta + J_2 \cos 2\theta), \quad (7.2)$$

wobei N die Anzahl der Momente pro Lage ist. $\frac{\partial E}{\partial \theta} = 0$ liefert

$$(J_1 + 4J_2 \cos \theta) \sin \theta = 0. \quad (7.3)$$

Sei $\sin \theta = 0$. Dann sind $\theta = 0$ und $\theta = \pi$ Lösungen, also ferro- bzw. antiferromagnetisch. Eine weitere Lösung ist möglich:

$$\cos \theta = -\frac{J_1}{4J_2}. \quad (7.4)$$

Diese Lösung führt auf eine **helikale Ordnung** (Bild 7.8). Sie wird energetisch bevorzugt, wenn $J_2 < 0$ und $|J_1| < 4|J_2|$. θ muss nicht mit dem Gitterkommensurabel sein, so dass keine zwei Lagen gleiche Magnetisierungsrichtung

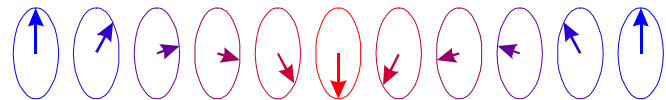


Bild 7.8: Helikale Ordnung

haben. Helikale Ordnung tritt oft in hexagonalen Gittern in c -Richtung auf. Der Spin rotiert dann in den hexagonal dichtest gepackten Lagen (z.B. in Tb, Dy, Ho). In Er und Tm liegt der Spin aber in c -Richtung! Wer denkt, dies alles sei kompliziert, dem sei gesagt, dass die Realität magnetischer Materialien meistens noch weit komplexer ist!

7.1.5 Spingläser

Wir sind bisher davon ausgegangen, dass alle Gitterplätze mit magnetischen Momenten besetzt sind. Denken wir nun mal umgekehrt. Es seien alle Gitterplätze unmagnetisch und wir setzen nach und nach magnetische Ionen auf die Plätze mit zufälliger Anordnung und Orientierung. Wir haben also essenziell ein ungeordnetes System. Haben wir nur sehr wenig magnetische Ionen, so findet gar kein Phasenübergang in eine geordnete Phase statt. Bei einer gewissen Dichte an magnetischen Ionen tritt jedoch ein neuer magnetischer Unordnungszustand auf, der sich vom völlig ungeordneten Zustand unterscheidet: das **Spinglas**. Dabei sind die magnetischen Momente in zufälligen Richtungen eingefroren (Bild 7.9). Für ein Spinglas braucht man zwei Zutaten:

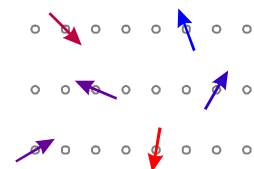


Bild 7.9: Spinglas

- (i) konkurrierende Wechselwirkungen (z.B. Super- und Doppelaustausch, oder die RKKY-Wechselwirkung) und
- (ii) zufällig verteilte magnetische Momente.

Klassische Beispiele für metallische Spingläser sind $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x$ oder $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$ mit nur wenigen Prozent magnetischen Mn- oder Fe-Ionen. Die Wechselwirkung beruht auf dem RKKY-Mechanismus, was abhängig vom gegenseitigen Abstand der magnetischen Ionen sowohl zu einer ferromagnetischen als auch zu einer antiferromagnetischen Kopplung führen kann. Es liegen demnach konkurrierende Wechselwirkungen vor, die bei einer statistischen Verteilung der magnetischen Ionen im Kristall unterhalb einer charakteristischen Temperatur T_f („freezing temperature“) zur Ausbildung eines Spinglases führen können. Dabei ist die Spinglas-Phase dadurch charakterisiert, dass eine *lokale* spontane Magnetisierung auftritt, obwohl die *globale* spontane Magnetisierung verschwindet.

$$\mathbf{M} = \frac{1}{N} \sum_i \mathbf{m}_i = 0 \quad (7.5)$$

Aufgrund der zufälligen Plätze der magnetischen Ionen herrscht starke Frustration. Viele Grundzustände sind möglich, keiner ist jedoch wohldefiniert. $\chi(T)$ sieht ähnlich aus wie bei einem Antiferromagneten. Es gibt jedoch im Unterschied dazu keine langreichweitige Ordnung, die etwa zu einem magnetischen Bragg-Peak in der Neutronenstreuung führen könnte.

Ein weiteres Beispiel für ein Spinglassystem ist $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ (Bild 7.10). Für $x = 0$ (SrS) liegt ein Paramagnet vor. Dotiert man mit magnetischen Eu^{2+} -Ionen, so findet bei einer charakteristischen Dotierungskonzentration ein Übergang in die ferromagnetische Phase statt. Die Austauschwechselwirkung hat beim ferromagnetischen EuS nur zwischen den *nächst benachbarten* Eu^{2+} -Ionen in [110]-Richtung eine positive Austauschkonstante. Bei den *übernächsten* Eu^{2+} -Nachbarn in [100]-Richtung liegt dagegen eine negative, betragsmäßig etwa halb so große Austauschkonstante vor. Demnach sind bei EuS zwei konkurrierende Wechselwirkungen vorhanden, wobei jedoch die Tendenz zur parallelen Spinausrichtung überwiegt. Deshalb ist EuS zwar ferromagnetisch, die Curie-Temperatur $T_C \approx 16$ K ist jedoch sehr klein. Bei tiefen Temperaturen T und Konzentrationen x zwischen $x_1 = 0,13$ und $x_2 = 0,51$ gibt es einen direkten Übergang vom paramagnetischen in den Spinglas-Zustand. Dieser Übergang erfolgt bei der Spinglas-Temperatur $T_f(x)$. Das maximale T_f wird erreicht für $\text{Eu}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{S}$ und beträgt $T_f \approx 3$ K. Außerdem tritt bei Konzentrationen x zwischen $x_2 = 0,51$ und $x_3 = 0,65$ ein Übergang vom Spinglas- in den ferromagnetischen Zustand auf, der zur Zeit aber noch nicht näher verstanden ist.

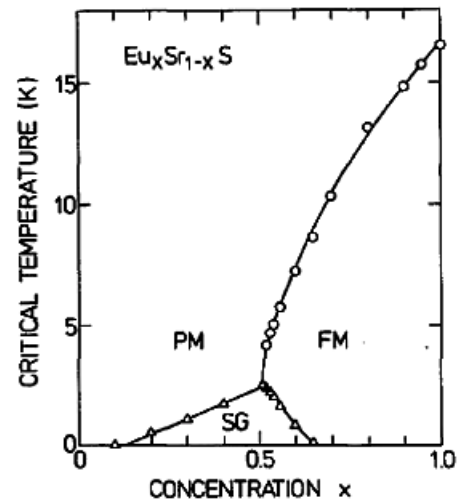


Bild 7.10: Magnetisches Phasendiagramm von $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$. PM: paramagnetisch, FM: ferromagnetisch, SG: Spinglas aus: J. Appl. Phys. 53, 2185 (1982)

7.1.6 Kernmagnetismus

Auch die magnetischen Momente der Kerne können magnetisch ordnen. Aber sie tun das nur bei ganz tiefen Temperaturen und wenn die viel größeren elektronischen Momente Null sind. Zwei Wechselwirkungen kommen in Frage: Dipol-Dipol-artig und RKKY-artig, vermittelt durch die Elektronen. Beide Effekte sind von der Größenordnung μK . Cu besitzt einen antiferromagnetischen Kernübergang bei 58 nK, Ag bei 560 pK. Bei $-1,9$ nK ordnen sie ferromagnetisch. $-1,9$ nK??? Ja. Man kann durch ein Magnetfeld die nuklearen Energieniveaus

aufspalten. Sie werden aufgrund der Boltzmann-Statistik besetzt. Polt man um, so können die Kernspins nur viel langsamer folgen. Dies führt zu einer Besetzungsinversion, die einer negativen Temperatur entspricht.

Das vermutlich einfachste magnetische System ist festes ^3He . Sein Kernspin beträgt $I = \frac{1}{2}$ mit einem magnetischen Moment von $2,1 \mu_K$. Der Gesamtdrehimpuls der Elektronenhülle ist wegen der voll besetzten $1s$ -Schale $J = 0$. Außerdem kristallisiert ^3He in einem einfachen kubischen Gitter. Trotz dieser simplen und klaren Voraussetzungen weist das System ein äußerst reichhaltiges Phasendiagramm mit einer Vielfalt magnetisch geordneter Phasen auf. Leider widersetzen sie sich bis heute einer befriedigenden theoretischen Beschreibung.

7.2 Symmetrien und Phasenübergänge

Nach dieser phänomenologischen Beschreibung magnetisch geordneter Phasen wollen wir nun untersuchen, welche allgemeinen Prinzipien dem Übergang eines Systems von einem ungeordneten in einen geordneten Zustand zugrunde liegen. Man spricht dabei allgemein vom Phänomen der *Symmetriebrechung*, die zu einem makroskopischen *Phasenübergang* führt. Wir erläutern dies zunächst am Beispiel des Übergangs vom Para- zum Ferromagnetismus.

7.2.1 Symmetriebrechung

Nach dem Übergang in den ferromagnetischen Zustand besitzt das System eine ausgezeichnete Richtung, nämlich die Richtung des Vektors \mathbf{M} der Magnetisierung. Dies ist insofern nicht trivial, als die Gleichungen, die den Übergang in den ferromagnetischen Zustand beschreiben, eine *höhere* Symmetrie besitzen in dem Sinne, dass sie *keine* solche ausgezeichnete Richtung beinhalten. Anders gesagt: Der (klassische) Hamilton-Operator ist invariant für beliebige Drehungen im Raum, während der Ferromagnet eben seine Richtung besitzt. In einem quantenmechanischen $S = \frac{1}{2}$ Spinsystem sagt der Hamilton-Operator nicht Spin-up oder Spin-down für den geordneten Zustand voraus.

In der Festkörperphysik ist oft die Temperatur die treibende Kraft eines Übergangs. Wenn eine Flüssigkeit gefriert, geht die hohe Symmetrie der flüssigen Phase verloren, übrig bleibt die niedere Symmetrie der kristallinen Phase (Bild 7.11). Jeder Punkt der Flüssigkeit ist identisch, wenn man das zeitliche Mittel betrachtet. Die Flüssigkeit besitzt volle Translations- und Rotationssymmetrie. Dies ist im Falle des Kristalls natürlich nicht mehr der Fall. Translationen sind nur noch mit Gitterbasisvektoren (und ihren Kombinationen) möglich, unter Rotationen ist das System im abgebildeten Fall nur bei den Winkeln $\pi/2$, π , $3\pi/2$ und 2π invariant: die hohe Symmetrie des flüssigen Zustands wird beim Phasenübergang gebrochen.

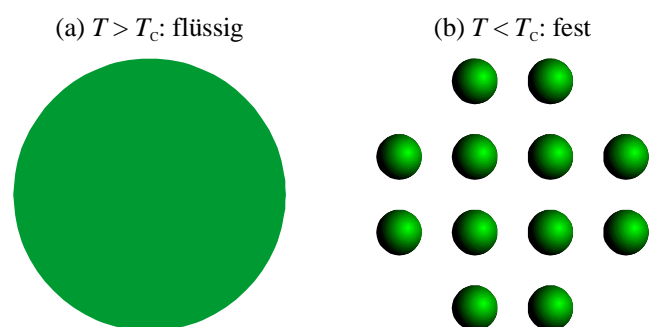


Bild 7.11: Das Erstarren einer Flüssigkeit ist ein weiteres Beispiel für Symmetriebrechung. Zwar denkt man gemäß der Zeichnung, dass der geordnete Zustand eine höhere Symmetrie besitzt, dies stimmt aber nicht.

Der Übergang vom paramagnetischen in den ferromagnetischen Zustand ist natürlich auch ein gutes Beispiel für Symmetriebrechung

(Bild 7.12). Während das paramagnetische System zwar die gleiche Kristallsymmetrie besitzt, sind die Spins jedoch rotationsinvariant. Jeder Spin kann in beliebige Richtung

zeigen, und tut dies im zeitlichen Mittel auch. Im ferromagnetischen Fall liegt dagegen wie gesagt die ausgezeichnete Richtung vor. Das System wird nur durch eine Drehung um 2π in sich selbst überführt. Weitere Drehungen, die das System invariant lassen, sind nur um die Achse parallel zur Magnetisierung möglich.

Symmetrieveränderungen können nicht graduell oder kontinuierlich verlaufen. Entweder eine bestimmte Symmetrie liegt vor oder aber nicht. Eine dritte Möglichkeit gibt es nicht. Dies bedeutet, dass Phasenübergänge scharf sind, und dass eine klare Phasengrenze zwischen geordnetem und ungeordnetem Zustand existiert. Generell kann man sagen, dass das Phänomen der Ordnung mit der Energieerniedrigung des Systems durch die geordnete Phase zu tun hat, also sehr allgemeinen thermodynamischen Überlegungen folgt. Wir wissen, dass die freie Energie F eines Systems durch

$$F = E - TS \tag{7.6}$$

gegeben ist. Um die freie Energie zu minimieren, wird das System den Zustand mit der geringsten Grundzustandsenergie E wählen. Dieser ist meistens ein geordneter Zustand. Dies lag ja unseren Überlegungen zugrunde, dass z.B. durch den magnetischen geordneten Zustand eine Energieabsenkung erfolgt. Aus der Gleichung sieht man das sofort, wenn wir T gegen Null gehen lassen. Dann bleibt nur die Möglichkeit E zu minimieren. Bei höheren Temperaturen T wählt das System dagegen einen anderen Weg: Es erhöht die Unordnung, also die Entropie S . Dadurch lässt sich die freie Energie besser minimieren.

Wir stellen nun einige Modelle vor, innerhalb derer insbesondere das Konzept der Symmetriebrechung zur Beschreibung von (magnetischen) Phasenübergängen benutzt wird.

7.2.2 Landau-Theorie

Das **Landau-Modell** ist ein sehr einfaches Modell zur Beschreibung des ferromagnetischen Phasenübergangs, das auf sehr allgemeinen festkörperphysikalischen Grundlagen beruht. Dazu entwickeln wir die freie Energie F eines Ferromagneten als Funktion der Potenzen der Magnetisierung M , also des Ordnungsparameters. Wir nehmen an, dass wir uns in der Nähe des Phasenübergangs befinden, also M klein ist. Daher müssen wir nur die ersten Potenzen von M mitnehmen. Da die freie Energie nicht von der Richtung der Magnetisierung abhängt, also kein Unterschied zwischen M und $-M$ existieren darf, kann die Reihenentwicklung ausschließlich gerade Potenzen von M enthalten:

$$F(M) = F_0 + a(T)M^2 + bM^4 \tag{7.7}$$

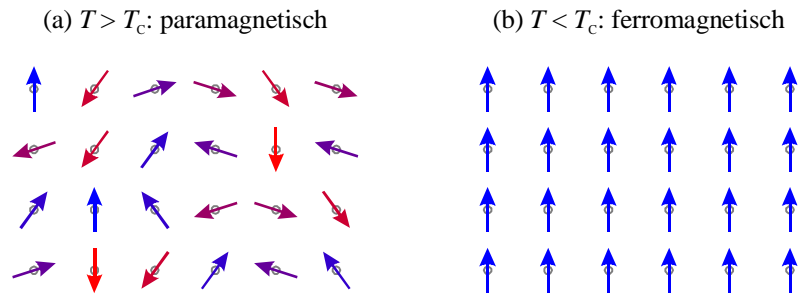


Bild 7.12: Übergang zwischen para- und ferromagnetischer Ordnung

F_0 und $b > 0$ sind Konstanten, a hängt von der Temperatur ab. Diese simple Gleichung liefert uns einen Phasenübergang, wenn wir bei einer kritischen Temperatur T_C das Vorzeichen des Koeffizienten a wechseln. Damit dies eintritt, fordern wir für

$$a(T) = a_0 (T - T_C), \quad (7.8)$$

wobei $a_0 > 0$ eine weitere Konstante ist. Um den Grundzustand des so beschriebenen Systems zu finden, müssen wir die Ableitung der freien Energie nach der Magnetisierung durchführen.

$$\frac{\partial F}{\partial M} = 0 \Rightarrow 2M [a_0(T - T_C) + 2bM^2] = 0 \quad (7.9)$$

Diese Gleichung hat die zwei Lösungen

$$M = \begin{cases} 0 \\ \pm \sqrt{\frac{a_0(T_C - T)}{2b}}, \quad T < T_C \end{cases} \quad (7.10)$$

Oberhalb der Übergangstemperatur T_C ist die Magnetisierung Null. Unterhalb von T_C folgt die Magnetisierung der Temperaturabhängigkeit $\sqrt{T_C - T}$, und das System besitzt eine endliche Magnetisierung M (Bild 7.13). Dort wäre $M = 0$ auch eine Lösung. Diese ist aber nicht stabil, denn $\partial^2 F / \partial M^2 = 2a_0(T - T_C) + 12bM^2 < 0$ für $M = 0$ und $T < T_C$. Daher bildet die Lösung $M = 0$ ein Maximum, ist also ein instabiler Zustand (Bild 7.14).

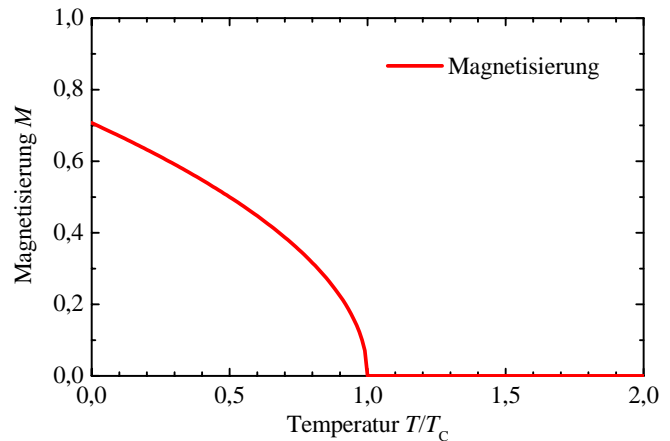


Bild 7.13: Magnetisierung in der Landau-Theorie

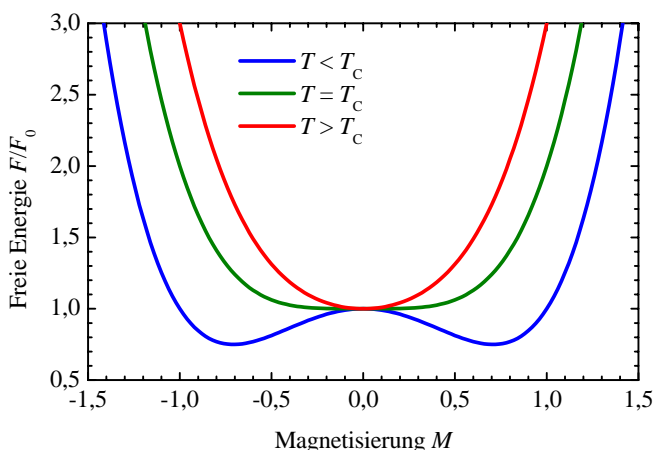


Bild 7.14: Freie Energie in der Landau-Theorie

Die Landau-Theorie ist wie das später zu besprechende Weiß-Modell eine „mean-field“-Theorie. Man geht davon aus, dass jeder Spin das durch alle anderen Spins gebildete mittlere Feld (Molekularfeld, „mean-field“) spürt. Dieses Feld ist proportional zur Magnetisierung M . „Mean field“-Theorien haben ihre besondere Schwäche direkt im Bereich der Übergangstemperatur, weil sie Fluktuationen und Korrelationen vernachlässigen. Bei T_C existieren aber Fluktuationen auf allen Längenskalen. Man denke zum Beispiel an kochendes Wasser. Die Größe, welche die Fluktuationen bestimmt,

ist die sogenannte *Korrelationslänge* ξ . Bei $T \rightarrow T_C$ geht $\xi \rightarrow \infty$. Dies kann man sich auch noch mal an Hand von $F(M)$ klar machen. Bei $T = T_C$ wird die Steigung von $\partial^2 F(0) / \partial M^2$

Null. Die Funktion bekommt einen „flachen Boden um die Null“ (Bild 7.14), die Vorhersage des Grundzustands wird also schwierig.

7.2.3 Heisenberg- und Ising-Modelle

Das Heisenberg- und das Ising-Modell betrachten magnetische Wechselwirkungen zwischen den Spins. Wir hatten den Heisenberg-Operator schon kennen gelernt. Hier formulieren wir speziell ein **Heisenberg-Modell** mit konstanten Austauschintegralen J und Wechselwirkungen *nur zwischen nächsten Nachbarn* (gekennzeichnet durch spitze Klammern):

$$\hat{H}^{\text{Heisenberg}} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \tag{7.11}$$

Die Spins dürfen in beliebige Richtungen im dreidimensionalen Raum zeigen. Das Modell kann für ein, zwei oder drei Dimensionen betrachtet werden. Man muss insbesondere zwischen der Dimensionalität d des Gitters und der Dimensionalität D der Spins (allgemein: des Ordnungsparameters) unterscheiden. Hier haben wir jetzt $D = 3$, da die Spins in alle Richtungen des Raums zeigen dürfen. Für $d = 1$ lassen sich viele exakte Resultate erzielen. Dies ist für die höheren Dimensionen nicht mehr der Fall.

Das ganz ähnliche **Ising-Modell** erlaubt *nur Spins* \uparrow oder \downarrow , also nur in Richtung von z , also $D = 1$. Man betrachtet daher nur die z -Komponenten der Spins und erhält

$$\hat{H}^{\text{Ising}} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J S_i^z S_j^z . \tag{7.12}$$

Man kann dieses Modell wieder für verschiedene Dimensionen d betrachten. Interessanterweise existiert für $d = 1$ *kein Phasenübergang* im Ising-Modell! Dazu betrachten wir eine Kette mit $N + 1$ Spins mit N Bindungen zwischen den Nachbarn. Der Hamilton-Operator lautet

$$\hat{H}^{\text{Ising}} = -2J \sum_{i=1}^N S_i^z S_{i+1}^z . \tag{7.13}$$

J sei größer Null, so dass der Grundzustand ferromagnetisch ist ($\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$). Die Energie des Grundzustands beträgt daher $-NJ/2$ wegen $S_i^z = 1/2$. Nun bauen wir den (unter der Voraussetzung, dass es nur zwei Spinrichtungen gibt) kleinst möglichen Defekt ein, d.h. wir drehen an einer Stelle einen Spin um, alle folgenden Spins bleiben in dieser neuen Richtung (also zum Beispiel $\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow$). D.h. eine Bindung ist energetisch ungünstig. Statt $-J/2$ erhalten wir an dieser Bindung den Term $J/2$, zahlen also im Vergleich zur Grundzustandsenergie die Kosten J . Aber wir erzielen auch einen Gewinn an Entropie $S = -k_B \ln N$, da wir den Defekt an jede der N Bindungen setzen können. Für eine unendlich lange Kette kostet der Defekt immer nur J , der Entropiegewinn wächst aber ins Unendliche. Haben wir also endliche Temperatur, so folgt wegen $F = E - TS$, dass die Bildung eines Defekts energetisch günstig ist.

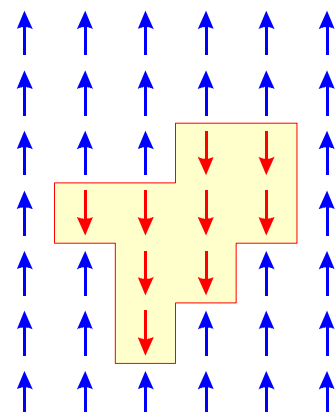


Bild 7.15: Zum zweidimensionalen Ising-Modell

Dies bedeutet, dass für $T > 0$ keine langreichweitige Ordnung existiert. Dies bedeutet aber $T_C = 0$! Man kann also sagen, dass die Entropie in genau einer Dimension immer gewinnt, langreichweitige Ordnung ist unmöglich.

Für $d = 2$ kann man innerhalb des Ising-Modells aber einen Phasenübergang ausrechnen. Dies ist nicht trivial, obwohl das Problem einfach erscheint. Gelöst wurde es von Onsager.¹ Warum gewinnt die Entropie nicht im Zweidimensionalen? Nun, die Energie eines Defekts steigt mit dem Durchmesser der Defektgrenze. Ebenso aber auch die Entropie. D.h. der Kampf ist nicht von vorneherein entschieden (siehe die blaue Defektbegrenzung in Bild 7.15).

7.2.4 Folgen der Symmetriebrechung

In Systemen mit Symmetriebrechung treten unabhängig von der speziellen physikalischen Realisierung allgemeine Eigenschaften auf. Folgen der Symmetriebrechung sind an den Beispielen Kristall und Ferromagnet beschrieben:

- Phasenübergänge: Ein abrupter Eigenschaftswechsel tritt bei T_C auf. Dies bezeichnet man als Phasenübergang: flüssig-fest, paramagnetisch-ferromagnetisch. Der Bereich in der Nähe der Phasengrenze bezeichnet man als kritischen Bereich.
- Steifigkeit: Der Zustand mit gebrochener Symmetrie wehrt sich stark dagegen, aus diesem Zustand herausgebracht zu werden. Man kann einen Kristall nur schwer verbiegen, ein Ferromagnet besitzt permanente Magnetisierung.
- Anregungen: Bei $T = 0$ besitzt das System perfekte Ordnung. Für $T > 0$ wird der Ordnungsparameter durch Anregungen erniedrigt. Immer wenn man eine kontinuierliche globale Symmetrie bricht (wie beim Übergang in den Ferromagnetismus), kann man langwellige Anregungen mit minimaler Energie anregen. Solche Anregungen werden als *Goldstone-Moden* bezeichnet, man spricht auch im Teilchenbild von Goldstone-Bosonen, die eben, weil sie keine Energie kosten, masselos sind.² In Kristallen hat man zum Beispiel Gitterschwingungen, die in Phononen quantisiert sind. Ein akustisches Phonon ist ein Goldstone-Boson. In Ferromagneten treten in analoger Weise Spin-Wellen auf, deren quantisierte Einheiten *Magnonen* heißen. Wir werden diese Anregungen später näher kennen lernen.
- Defekte: Wenn in benachbarten Probenanteilen eine makroskopische Phase die Symmetrie in unterschiedlicher Weise gebrochen worden ist, so treten in der Grenzfläche Defekte auf. In einem Kristall sind dies natürlich irgendwelche Versetzungen. Im Ferromagneten haben wir Domänengrenzen als Analogon. Auch Domänen werden wir später ausführlich diskutieren.

In Tab. 7.2 ist eine Zusammenfassung von Zuständen mit gebrochener Symmetrie gezeigt. Es gibt immer eine ungeordnete Phase bei hohen Temperaturen und eine geordnete Tieftemperaturphase. In Kristallen erhält man in Röntgenstreuexperimenten Bragg-Peaks. Als Ordnungsparameter verwendet man ρ_G , die Fourier-Komponente der Ladungsdichte, die einer räumlichen Frequenz gleich einem reziproken Gittervektor \mathbf{G} entspricht. Beim Antiferromagneten betrachten wir die Magnetisierung auf einem Untergitter. Der Supraleiter besitzt einen komplexen Ordnungsparameter $\psi = |\psi| e^{i\phi}$. $|\psi|^2$ entspricht der Dichte der Cooper-Paare (der Kondensatanteil in einem Bose-Kondensat). Die Phase ϕ der Wellenfunktion ist die gebrochene Symmetrie. Sie kann im Normalzustand an beliebiger Stelle einen beliebigen Wert annehmen

¹ L. Onsager, Phys. Rev. 65, 117 (1944)

² Bricht man dagegen eine *lokale* Symmetrie wie beim Übergang in den supraleitenden Zustand, so erhält man keine Goldstone-Moden.

(lokale Symmetrieeigenschaft). Erst im supraleitenden Zustand hat man globale Phasenkohärenz. In zahlreichen Flüssigkeiten, die aus anisotropen (z.B. stäbchenförmigen) Molekülen zusammengesetzt sind, richten sich beim Abkühlen erst die Molekülachsen aus, lange bevor sich die Molekülschwerpunkte ordnen. Die Vorzugsrichtung der Moleküle beschreibt man durch einen Einheitsvektor \mathbf{n} – den *Direktor* – oder genauer durch einen Quadrupoltensor. In solchen Flüssigkristallen ist der Ordnungsparameter $S = \left\langle \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right\rangle$. θ ist dabei der Winkel zwischen der langen Achse eines Moleküls und \mathbf{n} .

Tab. 7.2: Eigenschaften von Phasen mit gebrochener Symmetrie

ungeordnete Phase	geordnete Phase	Ordnungsparameter	Anregungen	Steifigkeit	Defekte
Flüssigkeit	Festkörper	Fourier-Komponente der Ladungsdichte ρ_G	Phononen	Festigkeit	Versetzungen, Korngrenzen
Paramagnet	Ferromagnet	Magnetisierung \mathbf{M}	Magnonen	Remanenz, Hysterese	Domänen-grenze
Paramagnet	Antiferromagnet	Untergitter- \mathbf{M}	Magnonen		Domänen-grenze
Flüssigkeit	Flüssigkristall	S	Direktor, Fluktuationen		„disclinations“, Punktdefekte
Paraelektrikum	Ferroelektrikum	Polarisation \mathbf{P}	„soft modes“	Hysterese	Domänen-grenze
Metall	Supraleiter	$ \psi e^{i\phi}$		Supraleitfähigkeit	Flusslinien

7.2.5 Kritische Exponenten

In der Landau-Theorie, einer mean field-Theorie, hatten wir gefunden, dass $M \propto \sqrt{T_C - T}$ (unterhalb T_C natürlich). In Experimenten zu Phasenübergängen wird in der Tat immer eine Abhängigkeit $(T_C - T)^\beta$ gefunden, allerdings ist β nicht immer $1/2$. Man kann nun sog. **kritische Exponenten** β, γ, δ einführen, die wesentliche Größen beschreiben.

$$\begin{aligned}
 \chi &\propto (T - T_C)^\gamma && \text{für } T > T_C \\
 M &\propto (T_C - T)^\beta && \text{für } T < T_C \\
 M &\propto H^{1/\delta} && \text{für } T = T_C
 \end{aligned}
 \tag{7.14}$$

Es ist sogar so, dass die mean-field-Theorie für hohe Dimensionen $d \geq 4$ auch die kritischen Exponenten richtig berechnet. In niederen Dimensionen spielen Fluktuationen und Korrelationen eine größere Rolle. Der Witz ist nun, dass die kritischen Exponenten unabhängig vom jeweiligen physikalischen System sind, also nur von der Art des Phasenübergangs abhängen (Tab. 7.3).

Tab. 7.3: Kritische Exponenten

Modell	mean field	Ising	Ising	Heisenberg
D	beliebig	1	1	3
d	beliebig	2	3	3
β	0,5	0,125	0,326	0,367
γ	1	1,75	1,2378(6)	1,388(3)
δ	3	15	4,78	4,78

Die kritischen Exponenten hängen bei einem stetigen Phasenübergang nur von (i) der Dimensionalität d , (ii) der Dimension D des Ordnungsparameters (genaugenommen seiner Symmetrie) und (iii) von der Reichweite der Kräfte (lang- oder kurzreichweitig) ab. Gelöst hat man das Problem der kritischen Exponenten für folgende Fälle: (i) $d = 1$, kein Phasenübergang liegt vor; (ii) $d \geq 4$, mean-field-Lösung; (iii) langreichweitige Wechselwirkungen ergeben auch mean-field-artiges Verhalten; (iv) $d = 2$, $D = 1$ ist das 2D-Ising-Modell; (v) $D = \infty$ für beliebiges d : sphärisches Modell. Unglücklicherweise liegt meistens $d = 3$ bzw. $d = 2$ vor und kurzreichweitige Wechselwirkungen überwiegen. Dafür gibt es keine allgemeinen Lösungen.

