

1 EINLEITUNG: MAGNETIT – DAS ÄLTESTE MAGNETISCHE MINERAL

Dieses Kapitel soll einen kleinen Vorgeschmack darauf geben, was für ein vielschichtiges Phänomen Magnetismus ist. Es wird der wohl älteste bekannte Magnet, das Mineral **Magnetit** (Fe_3O_4 , Bild 1.1) diskutiert. Es heißt, dass schon die Chinesen mit Hilfe von Magnetitkompassen ihre Dschunken durch das südchinesische Meer navigierten¹. Trotz dieser Jahrtausende alten Geschichte ist dieses Material immer noch nicht vollständig verstanden. Man könnte vielleicht denken, dass ein Eisenoxid (Rost ist auch ein solches) leicht zu verstehen sein müsste. Doch in den aktuellen Ausgaben der entsprechenden Fachzeitschriften finden sich auch zu Beginn dieses Jahrtausends zahlreiche Artikel, welche die Physik des Magnetits kontrovers diskutieren. Ein Grund für das Wiederaufleben des Interesses in Magnetit ist das aufstrebende Fachgebiet der Magneto- oder Spinelektronik (was Inhalt einer weiterführenden Spezialvorlesung ist).



Bild 1.1: Magnetit bzw. Magneteseisenstein aus Hargreavis (Brasilien)

Am Beispiel des Magnetits wollen wir die physikalischen Mechanismen darstellen, die mit Magnetismus verbunden sind. Wesentlich ist, dass wir es mit einem kooperativen Phänomen des Elektronensystems zu tun haben, das heißt, dass die Elektronen im Festkörper nicht unabhängig voneinander ihr Wesen treiben, sondern sich wechselseitig spüren. Diese Wechselwirkung macht auch gleichzeitig die Komplexität des Phänomens Magnetismus aus: Man kann nicht mehr die einfache Näherung nicht-wechselwirkender Elektronen machen, sondern muss Vielteilchenphysik betreiben. Weiterhin ist es so, dass die Konsequenzen des Verhaltens korrelierter Elektronen vielfältig sind, die Spielarten des Magnetismus sind nur eine Variation unter anderen (zum Beispiel ist das Phänomen der Supraleitung eng mit der hier diskutierten Physik verbunden). Da dieses Skript allerdings auf eine *Einführung* in den Magnetismus zielt, werden viele Mechanismen nur stark vereinfacht diskutiert. Ebenso werden viele Begriffe, die in dieser Einleitung nur erwähnt, nicht aber vollständig erklärt werden, im Laufe des Skripts erläutert.

1.1 Ladungszustand und gemischte Valenzen	2
1.2 Spinzustände und Halbmetallizität.....	3
1.3 Elektrischer Transport und Magnetismus	3

¹ M. Blackman, "The lodestone: A survey of the history and the physics", [Contemp. Phys.](#) **24**, 319 (1983)

1.1 Ladungszustand und gemischte Valenzen

Betrachten wir zunächst die Ladungszustände der Ionen in Eisenoxiden. Das einfachste *Eisenoxid* ist FeO (Wüstit). Da Sauerstoff immer eine Valenz von -2 hat, muss aufgrund der Ladungsneutralität Eisen die Valenz $+2$ haben, also $\text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-}$. Das nächste Eisenoxid ist Fe_2O_3 (Hämatit), üblicherweise *Rost* genannt. Hier fordert die gleiche Argumentation einen Valenzzustand von $+3$ des Eisens: $\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3^{2-}$.

Ganz so einfach ist es bei Fe_3O_4 (Magnetit) nicht. Hier geht die Rechnung mit ganzzahligen Valenzzuständen des Eisens nicht mehr auf. Wir nehmen daher an, dass *zwei Valenzzustände* vorliegen. Man erhält $\text{Fe}_A^{3+}\text{Fe}_B^{3+}\text{Fe}_B^{2+}\text{O}_4^{2-}$ (Bild 1.2). Dieses Phänomen bezeichnet man als **gemischte Valenz**. Solche gemischten Valenzen werden uns in ferromagnetischen Oxiden immer wieder begegnen.

Dies klingt nun alles ganz logisch. Was aber bedeutet dies für den elektrischen Transport, also die Bewegung der Elektronen durch die Kristallstruktur? In Magnetit gibt es zwei qualitativ unterschiedliche Eisenionenplätze: der A-Platz ist von einem Sauerstoff-Tetraeder umgeben, der B-Platz von einem Oktaeder. Fe^{3+} hat die Elektronenkonfiguration $3d^5$, Fe^{2+} die Konfiguration $3d^6$. Da 10 Elektronen in die d-Schale passen, haben wir etwa halbgefüllte Bänder, wir erwarten sehr hohe Leitfähigkeit. Wir stellen uns nun vor, dass der Elektronentransport nur entlang der B-Plätze stattfindet und zwar so, dass die Elektronen stets von einem Fe_B -Ion zum nächsten benachbarten hüpfen (auf Englisch nennt man das „tight-binding mit nearest neighbor hopping“)². Dann könnten wir einen solchen Hüpfprozess wie folgt darstellen (Versuch 1):

$$|3d^5\rangle_i |3d^6\rangle_j \rightarrow |3d^4\rangle_i |3d^7\rangle_j \quad (1.1)$$

Graphisch können wir diesen Hüpfprozess natürlich auch darstellen. Es gibt 10 Positionen für Elektronen in der d-Schale, wobei maximal 5 Elektronen aufgrund des Pauli-Prinzips die gleiche Spinrichtung haben können. Hier hüpfert ein Minoritätsladungsträger beliebig auf einen benachbarten Platz (Bild 1.3). Doch halt! Die Konsequenz wäre, dass neue Valenzzustände auftreten, nämlich Fe^{4+} und Fe^{1+} . Dies ist jedoch nicht die physikalische Situation. Ausgangspunkt war, dass zwei und nur zwei Valenzzustände vorliegen. Die Forderung oder Tatsache der Gemischavalenz führt also dazu, dass bestimmte Hüpfprozesse nicht erlaubt sind. Nur solche Hüpfprozesse sind zugelassen, bei denen die Elektronen sich so korreliert bewegen, dass hinterher der Ausgangszustand der Valenzen reproduziert wird. Erlaubt ist also nach diesem Kriterium zum Beispiel (Versuch 2):

$$|3d^5\rangle_i |3d^6\rangle_j \rightarrow |3d^6\rangle_i |3d^5\rangle_j \quad (1.2)$$

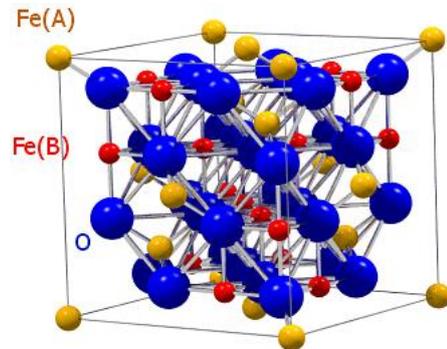


Bild 1.2: Die Einheitszelle von Magnetit beinhaltet 8 Formeleinheiten von Fe_3O_4 . Auf den 8 A-Plätzen (gelb) sitzen 8 Fe^{3+} -Ionen, auf den 16 B-Plätzen (rot) sitzen 8 Fe^{3+} - und 8 Fe^{2+} -Ionen. Daneben gibt es noch 32 Sauerstoffplätze (blau). Die Kristallstruktur nennt man „inverse Spinell-Struktur“.

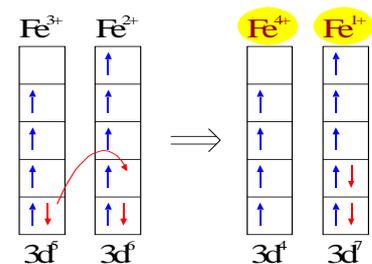


Bild 1.3: „Free style“-Hüpfen eines Elektrons in Magnetit (Versuch 1). Verboten!

² D. Venkateshvaran *et al.*, "Epitaxial $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ thin films: A spintronic material with tunable electrical and magnetic properties", *Phys. Rev. B* **79** 134405 (2009)

1.2 Spinzustände und Halbmetallizität

Magnetit ist ein Ferrimagnet mit einer Curie-Temperatur von $T_C = 860$ K. Der Magnetismus kommt von den nicht ganz gefüllten Schalen der Eisenionen. Diese haben einen wohldefinierten Spinzustand. Fe^{2+} ist ein $S = 2$ -System, Fe^{3+} ein $S = 5/2$ -System. Dies verlangen die Hund'schen Regeln. Wir stellen nun in Bild 1.4 einen neuen Hüpfprozess vor, der mit dem Austausch der Valenzen verträglich ist. Jetzt ist Bedingung (1.2) erfüllt, aber der von uns gewählte Hüpfprozess führt dazu, dass die Spinzustände nicht erhalten sind. Ein neuer Spinzustand mit $|S| = 3/2$ tritt auf, den die Natur nicht vorsieht (dies wird später näher erläutert).

Wir nehmen die ganze Zeit an, dass während des Hüpfens der Spin sich nicht umdreht. Dies macht vor allen Dingen bei tiefen Temperaturen Sinn, wo man die magnetische Ordnung als fest ansehen kann. Das Umdrehen eines Spins kostet Energie bzw. findet auf Zeitskalen statt, die wesentlich länger sind als die Dauer eines Hüpfprozesses. Daher können wir das Umdrehen eines Spins während des Hüpfprozesses hier ausschließen.

Bild 1.5 zeigt nun einen tatsächlich erlaubten Hüpfprozess. Hier sehen wir noch eine interessante Eigenschaft von Magnetit. Gemäß Valenz- und Spinerhaltung können sich nur Minoritätsladungsträger bewegen. Dies bezeichnet man als *Halbmetallizität*. Die Majoritätsladungsträger würden bei Bewegung eine der Regeln verletzen. Sie verhalten sich also wie in einem Isolator. Nur die Minoritätsladungsträger haben metallisches Verhalten, tragen also zur Leitung bei. Dies ist eine wichtige, in der Magnetoelektronik gewünschte Eigenschaft, weil man nun genau weiß, welche Spin-Richtung die sich bewegenden Ladungsträger haben. Dies ist die Grundlage, um den Spin für neuartige Bauelemente auszunutzen.

Einen Hamilton-Operator, der die beschriebene Situation der hüpfenden Fortbewegung auf benachbarten Gitterplätzen auf möglichst einfache Weise beschreibt, kann man wie folgt formulieren:

$$\hat{H}_{\text{Hüpf}} = -t \sum_{\langle i,j \rangle} (c_i^+ c_j + c_j^+ c_i). \quad (1.3)$$

Wichtig ist hier nur, dass wir durch die feste Spinordnung den Spinfreiheitsgrad aus dem Hamilton-Operator entfernt haben. Die Hüpftrate wird durch t bestimmt, t hat die Bedeutung einer kinetischen Energie und nimmt mit zunehmender Temperatur zu. Je größer t , desto energetisch günstiger ist es für die Elektronen sich zu bewegen (Minuszeichen: die Energie nimmt den minimalen Zustand ein). Die Operatoren c bzw. c^+ erzeugen oder vernichten Elektronen auf den Gitterplätzen i bzw. j .

1.3 Elektrischer Transport und Magnetismus

Das war allerdings noch nicht alles. In Bild 1.6 sieht man den elektrischen Widerstand von Magnetit als Funktion der Temperatur. Wäre Magnetit ein Metall, dann müsste es bei tiefer werdenden Temperaturen besonders gut leitend sein. Das Gegenteil ist der Fall. Bei etwa 120 K tritt zusätzlich ein Knick (in Einkristallen sogar ein Sprung) hin zu noch schlechterer Leitung auf. Gleichzeitig ändert sich dort die

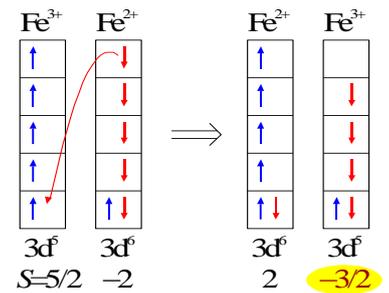


Bild 1.4: Die gemischte Valenz wird hier erhalten (Versuch 2). Nicht aber die Spinzustände. Verbotten!

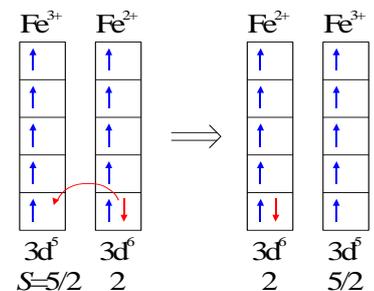


Bild 1.5: Endlich ein erlaubter Hüpfprozess (Versuch 3). Nur Minoritätsladungsträger (rot) können sich bewegen.

Kristallstruktur von kubisch zu monoklin, was erstmals von E.J.W. Verwey beschrieben wurde (Verwey-Übergang).³ Was ist da los?

Die Elektronen haben schon korreliertes Verhalten gezeigt. Sie bewegen sich nicht unabhängig voneinander durch den Kristall. Was spüren Elektronen voneinander? Es sind gleichnamige Ladungen, die sich nach dem Coulomb-Gesetz abstoßen. Elektronen können also ihre Energie minimieren, wenn sie sich möglichst weit entfernt voneinander aufhalten. In unserem vereinfachten System hatte die Hälfte der B-Eisenionen ein hüpfendes Elektron. Ein energetisch günstiger Zustand im Sinne der Coulomb-Abstoßung ist nun, wenn räumlich jeder zweite Gitterplatz mit so einem Elektron besetzt ist. Dann haben alle Elektronen den maximal möglichen Abstand d voneinander. Diese zum Hüpfprozess gegenläufige Tendenz der Ladungsordnung können wir durch einen weiteren Term H_{Coulomb} im Hamilton-Operator beschreiben, den wir mit einer potentiellen Energie identifizieren.

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{Hüpf}} + \hat{H}_{\text{Coulomb}} = -t \sum_{\langle i,j \rangle} (c_i^+ c_j + c_j^+ c_i) + U \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{n}_i \hat{n}_j, \quad (1.4)$$

wobei $\hat{n}_i = c_i^+ c_i$ der Operator ist, der die Besetzungszahl am Gitterplatz i beschreibt. Die temperaturunabhängige Coulomb-Abstoßung $U = e^2/d$ bestraft eine Doppelbesetzung. Diese Vorgehensweise verdeutlicht die Bildung eines einfachen Modell-Hamilton-Operators, von dem wir hoffen, dass er Magnetit ausreichend gut beschreibt. Die starke Vereinfachung sieht man schon allein daran, dass pro Formeleinheit Fe_3O_4 nur ein einziges Elektron betrachtet wird. Der "Kampf der zwei Energien" in Magnetit führt nun dazu, dass bei tiefen Temperaturen ($t < U$) die Ladungsordnung gewinnt, der Übergang in diesen Zustand wird durch den Sprung oder Knick in der Leitfähigkeit bei etwa 120 K charakterisiert. Schlagartig kann kaum noch Leitung stattfinden, weil die Elektronen auf ihren Gitterplätzen möglichst weit voneinander entfernt verharren. Dieser Zustand ist in Bild 1.7 angedeutet. Oberhalb dieser Übergangstemperatur ($t > U$) gewinnt die kinetische Energie, die in t steckt: Die Elektronen bewegen sich durch den Kristall und senken ihre Energie ab, indem sie sich auf ein möglichst großes Gebiet verteilen.

Zum Schluss sei aber noch einmal darauf hingewiesen, dass die gegebene Beschreibung noch nicht Konsens der Forschung ist. Ob in Wirklichkeit eine viel kompliziertere ladungsgeordnete Phase unterhalb des Verwey-Übergangs - oder sogar vielleicht gar keine Ladungsordnung⁴ - vorliegt, wird die Forschung erst noch zu beweisen haben.

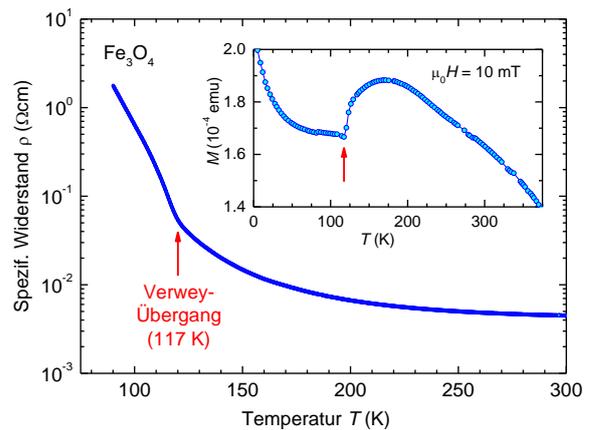


Bild 1.6: Spezifischer Widerstand (großes Bild) und Magnetisierung (kleines Bild) als Funktion der Temperatur von einer dünnen Magnetit-Schicht. Der Knick in den Kurven kennzeichnet den Verwey-Übergang (senkrechte rote Pfeile).

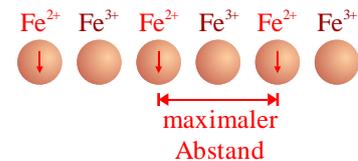


Bild 1.7: Mögliche Ladungsordnung auf den B-Plätzen unterhalb 120 K sichert den maximalen Abstand und erniedrigt so die Coulomb-Energie.

³ E.J.W. Verwey, "Electronic Conduction of Magnetite (Fe_3O_4) and its Transition Point at Low Temperatures", *Nature* **144**, 327 (1939)

⁴ G. Subías *et al.*, "Magnetite, a Model System for Mixed-Valence Oxides, Does Not Show Charge Ordering", *Phys. Rev. Lett.* **93**, 145408 (2004)