Ferromagnetismus in der Eisengruppe

Von Franz Bader

Institut für theoret. und angew. Physik der Technischen Hochschule und Max-Planck-Institut für Metallforschung, Abt. Prof. U. Dehlinger, Stuttgart

(Z. Naturforschg. 8a, 334 [1953]; eingeg. am 23. März 1953)

Entsprechend der von Ganzhorn¹ gruppentheoretisch entwickelten homöopolaren Auffassung verteilen sich in einem kubischen Kristall die ersten fünf 3d-Elektronen auf ein unteres Dreier- und Zweierband (d^3 bzw. d^2) mit je 3 bzw. 2 Elektronen/Atom, die mit Nachbarn 1. bzw. 2. Sphäre bindende Überlappungen mit antiparallelem Spin eingehen. Bei Cr sind diese Bänder gerade aufgefüllt. Die restlichen 5 d-Elektronen besetzen von Mn ab das obere d^3 - und d^2 -Band, wo sie mit entsprechenden Nachbarn lockernde Bindungen mit parallelem Spin eingehen und somit Magnetismus hervorrufen können. Infolge der Austauschenergie (1. Näherung) stellen sich diese Elektronen in den schmalen d-Bändern parallel, soweit es mit dem Pauli-Prinzip, welches auch im Kristall für das Einzelatom Gültigkeit haben soll, vereinbar ist. Wegen der Doppelbesetzung jeden Zustandes nehmen das obere Dreier- und Zweier-Band maximal 1,5 bzw. 1 Plus-Spin/Atom auf. Darüber hinaus müssen mit zunehmender Elektronenzahl Minus-Spins eintreten, welche das magnetische Moment wieder gleichmäßig erniedrigen. Daraus folgt zwangsläufig das Maximum der Sättigungsmagnetisierung in der raumzentrierten Fe-Co-Legierung mit $2,5 \mu_B$ /Atom (gemessen $2,46 \mu_B$ ²; Abb. 1). Das vorzeitige Umbiegen der Kurve bei der Fe-Ni-Legierung erklärt sich aus dem homöopolaren Charakter des benutzten Modells.

Abb. 1. Sättigungsmagnetisierung in Bohrschen Magnetonen pro Atom über der Elektronenzahl aufgetragen. Gestrichelte Gerade, sowie Gerade (a) und (b): s. Text.

Da im flächenzentrierten Gitter von 12 nächsten Nachbarn höchstens 8 entgegengesetzten und mindestens 4 parallelen Spin aufweisen, sättigen sich aus den Dreierbändern 1 bindendes und 1 lockerndes Elektron im Atom selbst ab, so daß die oberen Bänder zusammen nur mit maximal 2 Plus- und 2 Minus-Spins besetzt werden können. Die Auffüllung dieser oberen Bänder erfolgt deshalb im flächenzentrierten Gitter längs der gestrichelten Geraden der Abb. 1 bis zum Maximum $2 \mu_B$ (gemessen etwa $1,94 \mu_B$). Auf dieser Kurve liegt γ -Fe. Wo die raumzentrierte Kurve diesen flächenzentrierten Zweig trifft, hat die magnetische Energie, welche die raumzentrierte Phase stabilisiert, soweit abgenommen, daß bei $T = 0$ die flächenzentrierte Phase stabil wird, zumal bei ihr in den oberen lockernden Bändern 1 Elektron weniger auftritt. Die zunächst theoretisch postulierte, gestrichelte Gerade der Abb. 1 ist experimentell bestätigt³.

Links von den beiden Umkehrpunkten ist antiferromagnetisches Verhalten mit dem Pauli-Prinzip verträglich, wobei die unteren Bänder antiferromagnetisch ausgerichtete Teilgitter ausbilden (Neutroneninterferenzen zeigen Antiferromagnetismus bei Cr, Mn, Fe⁴). Die antiferromagnetische Wirkung von 0,56 Elektronen/Atom, die bei α -Fe in beiden Teilgittern gegeneinander ausgerichtet sind, wird aber durch die ferromagnetische Wirkung von 1,22 Elektronen des oberen d^3 -Bandes, die sich über den ganzen Elementarbezirk hinweg parallel ausrichten, überwunden. Für das flächenzentrierte Gitter gibt die Gerade (a) der Abb. 1 die Zahl der antiferromagnetisch wirksamen Elektronen an, die Gerade (b) die Zahl der Elektronen des oberen d^3 -Bandes, welche über beide antiferromagnetische Teilgitter hinweg parallel ausgerichtet sind. Links vom Schnittpunkt A überwiegt antiferromagnetisches Verhalten (γ -Fe), rechts Ferromagnetismus. In der flächenzentrierten Fe-Ni-Legierung liegt A bei etwa 20% Ni. Eine Extrapolation der gemessenen Curie-Temperatur ergibt in dieser Legierung bei etwa gleicher Konzentration 0°K .

Ferner zeigt sich in Übereinstimmung mit der Erfahrung⁵, daß bei α -Fe die spezifische Wärme der Elektronen über dem Curie-Punkt etwa 4mal größer ist, als man aus Tieftemperaturmessungen zu erwarten hätte. Dies bedingt das Auftreten der δ -Phase⁶. Für Fe ergibt sich in Übereinstimmung mit der Erfahrung ein positives, für Ni ein negatives Vorzeichen der Hall-Konstanten.

Aus den entwickelten Vorstellungen heraus kann für das Verhältnis der magnetischen Kopplung bei Co, Fe und Ni 2,193:1,73:1 angegeben werden, während die experimentell gemessenen Curie-Temperaturen sich verhalten wie 2,192:1,66:1. Die geringe Abweichung bei Fe dürfte auf die verschiedene Gitterstruktur zurückzuführen sein.

¹ K. Ganzhorn, Stuttgarter Diplomarbeit 1950; Stuttgarter Dissertation 1952; Z. Naturforschg. 7a, 291—292 [1952].

² E. C. Stoner, Rep. Progr. Physics 11, 43—112 [1948].

³ M. Peschard, Revue Métallurgie 22, 581 [1925], Abb. 25, Abb. 36, Kap. IV § 9.

⁴ C. G. Shull, Abstract in Washington Conference on Magnetism, Sept. 1952.

⁵ E. C. Stoner, J. Physique Radium 12, 372 [1951].

⁶ U. Dehlinger, Z. Naturforschg. 8a, 87 [1953].