

Über die ferromagnetische Anisotropie und ihre quantentheoretische Behandlung durch ein Einelektronenmodell*

Von KARL MERKLE

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart
und dem Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart
(Z. Naturforschg. 14 a, 938—951 [1959]; eingegangen am 22. August 1959)

Die ferromagnetische Anisotropie wird auf die Spin-Bahn-Kopplung zurückgeführt. Die theoretische Beschreibung des ferromagnetischen Kristalls erfolgt durch ein Einelektronenmodell. Die Kristalleigenfunktionen werden nach BLOCH-Funktionen mit Spin entwickelt. Als Basisfunktionen werden dabei nicht die entarteten 3 d-Atomfunktionen verwendet, sondern es wird von sog. Zellfunktionen ausgegangen, die schon in nullter Näherung die Wirkung des kubischen Kristallpotentials berücksichtigen. In dieser Näherung führt das bekanntlich zur Aufspaltung des 5-fach entarteten Niveaus in ein 2- und ein 3-fach entartetes Niveau.

Die Störungsrechnung bezüglich der Spin-Bahn-Kopplung führt zu dem Ergebnis, daß die Kristallenergie von der Gestalt der Zustandsdichte-Energie-Kurve in der Nähe der FERMI-Grenze abhängt. Die Diskussion zeigt, daß sich für plausible Werte von $\eta(F)$ und $(d\eta/dE)_F$ bei Nickel die richtige Größe und das richtige Vorzeichen für K_1 ergibt. Bei Annahme eines gemeinsamen d-Bandes für die flächenzentrierten FeNi-Legierungen kann der Verlauf von K_1 als Funktion der Konzentration der Komponenten schon auf Grund eines sehr einfachen Bandmodells erklärt werden. Insbesondere ergibt sich auch die experimentell beobachtete Umkehr des Vorzeichens von K_1 . Unter Zugrundelegung einer groben Näherung für die FERMISCHE Verteilungsfunktion wird die Temperaturabhängigkeit von K_1 , lokal diskutiert. Dabei ergibt sich in erster Näherung ein Glied, das proportional T^2 ist. In speziellen Fällen kann durch dieses Glied ein Wechsel des Vorzeichens von K_1 bei Übergang zu höheren Temperaturen bewirkt werden.

Die freie Energie E ferromagnetischer Einkristalle hängt von der Richtung der spontanen Magnetisierung bezüglich der Kristallachsen ab:

$$E = E_0 + f(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3). \quad (1)$$

Die Funktion f der Richtungskosinusse $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ ist invariant gegenüber den auf die α_i ausgeübten Symmetrieroberungen der Punktgruppe des Kristalls^{1, 2}. Für kubische Kristalle erhält man danach folgende Entwicklung:

$$E = E_0 + K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2) \quad (2) \\ + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \dots$$

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der theoretischen Bestimmung von K_1 . Dieses Problem wurde schon in einer Reihe von Arbeiten behandelt, von denen die älteren, die meist von einem phänomenologischen Standpunkt ausgehen, in einer ausführlichen Arbeit von VAN VLECK³ diskutiert werden. BLOCH und GENTILE⁴ machten als erste den Vorschlag, die Anisotropie auf die Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen. Danach sind die Bahneigenfunktionen im

Kristall zufolge der elektrostatischen Wechselwirkung untereinander ziemlich fest im Kristall verankert, und die Spins sind damit infolge der Spin-Bahn-Kopplung an gewisse Vorzugsrichtungen gebunden (leichte Richtungen). Mit Hilfe des Kollektivelektronenmodells wurde von BROOKS⁵ eine quantenmechanische Störungsrechnung bezüglich der Spin-Bahn-Kopplung durchgeführt. FLETCHER⁶ berechnete unter Zugrundelegung seiner Bandberechnung von Nickel⁷ die Anisotropiekonstante von Nickel nach dem BROOKSSchen Modell. Dabei ergab sich eine etwa um den Faktor 50 zu große Anisotropieenergie. In der vorliegenden Arbeit wird ebenfalls von einer Einelektronentheorie ausgegangen. Im Gegensatz zu den Arbeiten von BROOKS und FLETCHER wird jedoch keine Diagonalisierung bezüglich des Kristallpotentials versucht, da bei den interessierenden ferromagnetischen Kristallen das Potential nicht bekannt ist, und die Rechnungen, abgesehen von den gewaltigen Schwierigkeiten, zu schlecht konvergieren. Wir benutzen daher als Ausgangspunkt für die Störungs-

* Dissertation, Technische Hochschule, Stuttgart 1959.

¹ R. BECKER u. W. DÖRING, Ferromagnetismus, Springer-Verlag, Berlin 1939.

² W. DÖRING, Ann. Phys., Lpz. I, 102 [1958].

³ J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. 52, 1178 [1937].

⁴ F. BLOCH u. G. GENTILE, Z. Phys. 70, 395 [1931].

⁵ H. BROOKS, Phys. Rev. 58, 909 [1940].

⁶ G. C. FLETCHER, Proc. Phys. Soc., Lond. A 67, 505 [1954].

⁷ G. C. FLETCHER u. E. P. WOHLFARTH, Phil. Mag. 42, 106 [1951]. — G. C. FLETCHER, Proc. Phys. Soc., Lond. A 65, 192 [1952].



rechnung die von GANZHORN⁸ angegebenen Eigenfunktionen nullter Näherung für Nickel. Weiterhin werden nicht nur die Funktionen des d³-Bandes, sondern auch die des d²-Bandes bei der Störungsrechnung berücksichtigt. Aus dem hier vorgeschlagenen Modell wird sich ergeben, daß für die Anisotropieenergie die Besetzungsdichte der Bänder in der Nähe der FERMI-Grenze wesentlich ist.

1. Ursachen der Anisotropie

Als Ursachen für die ferromagnetische Anisotropie kommen in Frage:

1. Die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Elementarmagnete.
2. Die Spin-Bahn-Kopplung.
3. Die anisotrope Austauschwechselwirkung.

Wir befassen uns hier nur mit Punkt 2. Die magnetischen Dipolwechselwirkungen werden wir vernachlässigen, da diese nur einen sehr kleinen Beitrag zur Anisotropie liefert. Bei kubischen Kristallen wird die Dipol-Dipol-Wechselwirkung sogar exakt gleich Null, falls die Spin-Dipoles alle parallel gerichtet sind⁹.

Die gyromagnetischen Versuche zeigen, daß der g-Faktor nahezu den Wert 2 annimmt, d. h. das Bahnmoment trägt zum magnetischen Moment der ferromagnetischen Übergangsmetalle sehr wenig bei¹⁰. Daraus folgt, daß die Bahnfunktionen nicht frei beweglich sind. Sie können sich nicht – oder nur in sehr geringem Maße – nach dem angelegten Magnetfeld einstellen. Die Bahnfunktionen sind fest in bezug auf die Kristallachsen. Die Spins der Elektronen sind an die Bahn über die Spin-Bahn-Kopplung gekoppelt. Somit besteht also eine Kopplung der Spins bezüglich des Kristallgitters. Diese Kopplung bewirkt eine Abhängigkeit der freien Energie des Kristalls von der Magnetisierungsrichtung.

Die in Punkt 3 aufgeführte anisotrope Austauschwechselwirkung³ beruht auf folgendem Effekt:

Durch die Spin-Bahn-Kopplung werden bei Drehung der Spins aus der leichten Richtung auch die Bahnfunktionen ein wenig beeinflußt. Die Überlappung zwischen Funktionen an benachbarten Atomen ändert sich. Dadurch wird die Austauschwechselwir-

kung einen anderen Wert annehmen, d. h. die Austauschwechselwirkung ist nun von der Spinstellung abhängig. Der Einfluß dieses Effekts auf die gesamte freie Energie des Kristalls liefert einen Beitrag zur Kristallenergie. Als Folge dieses Effekts würde auch ein Einfluß der Lage der Magnetisierungsrichtung auf die CURIE-Temperatur zu erwarten sein. Wir wollen die anisotrope Austauschwechselwirkung in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigen, da es sich hierbei um einen typischen Mehrelektroneneffekt handelt, während wir uns hier auf eine Ein-elektronennäherung beschränken wollen.

2. Quantenmechanische Beschreibung

a) Allgemeines

Beim Einelektronenmodell bewegt sich ein Elektron im gemittelten Potential der Ionen und der übrigen Elektronen. BLOCH¹¹ zeigte, daß Lösungen des periodischen Potentialproblems die folgende Form haben:

$$\psi = \sum_g e^{i\mathbf{f}\cdot\mathbf{r}_g} u_g(\mathbf{r} - \mathbf{r}_g). \quad (3)$$

Diese sog. BLOCH-Funktionen berücksichtigen die Translationssymmetrie des Gitters. Sie multiplizieren sich bei Translation um einen Gittervektor \mathbf{r}_g mit dem Faktor $e^{i\mathbf{f}\cdot\mathbf{r}_g}$ und die Matrixelemente bezüglich der gitterperiodischen Operatoren sind diagonal in \mathbf{f} . In der Blochschen Theorie werden die Eigenfunktionen des Problems nach aus Atomfunktionen aufgebauten BLOCH-Funktionen entwickelt. Dabei sind im allgemeinen Funktionen aus sämtlichen Bändern miteinander zu kombinieren. Bei den Übergangsmetallen können wegen der Kompliziertheit des Problems im allgemeinen nur die 3d-Funktionen berücksichtigt werden. Beimischungen aus anderen Bändern werden vernachlässigt. Die gruppentheoretische Analyse¹² zeigt, daß bei kubischer Symmetrie zu jedem \mathbf{k} -Vektor im allgemeinen 48 äquivalente \mathbf{k} -Vektoren gehören, die durch Anwendung der kubischen Punktgruppe auseinander hervorgehen. Außerdem ergibt sich, daß nur dann, wenn der \mathbf{k} -Vektor invariant ist gegenüber einer Untergruppe der kubischen Drehgruppe, die Familie der zu diesem \mathbf{k} -Vektor gehöri-

⁸ K. GANZHORN, Dissertation, Technische Hochschule, Stuttgart 1952.

⁹ R. BECKER, Z. Phys. **62**, 253 [1930].

¹⁰ Über den Einfluß des Bahnmomentes siehe C. J. GORTER, Phys. Rev. **60**, 836 [1941] sowie P. ARGYRES u. C. KITTEL, Acta Met. **1**, 241 [1953].

¹¹ F. BLOCH, Z. Phys. **52**, 555 [1928].

¹² F. SEITZ, Ann. of Math. **37**, 17 [1936]. — L. P. BOUCKAERT, R. SMOLUCHOWSKY u. E. WIGNER, Phys. Rev. **50**, 58 [1936]. — G. WINTGEN, Math. Ann. **118**, 195 [1941].

gen Funktionen zu einer reduziblen Darstellung gehört. Durch Ausreduktion erhält man in diesem Fall die richtigen Linearkombinationen der Atomfunktionen. Im Falle eines k -Vektors, der sich nicht in einer Symmetrielage befindet, sind alle 3d-Atomfunktionen miteinander zu kombinieren.

Die Anwendung dieser Methode gestaltet sich sehr schwierig, vor allem wegen der großen Anzahl der Integrale, die berechnet werden müssen. Diese Integrale hängen vom Kristallpotential ab, das nicht bekannt ist und das nur durch eine sukzessive Annäherung gewonnen werden könnte. Eine derartige *self-consistent-field*-Rechnung wurde bis jetzt für einen Kristall noch nie durchgeführt. Aus den bisherigen Rechnungen, die – *faut de mieux* – stets von einem willkürlich gewählten Potential ausgehen, ist bekannt, daß die Ergebnisse (Eigenwerte und Eigenfunktionen) empfindlich von diesem Ausgangspotential abhängen. Daher weichen auch die Bandrechnungen der einzelnen Autoren¹³ erheblich voneinander ab und man kann diesen Rechnungen kaum mehr als qualitativen Wert beimesse. Trotz dieser Mängel der Blochschen Methode in bezug auf die numerischen Resultate zeigt sie doch bestehende qualitative Züge, die es ermöglichen, für viele physikalische Phänomene eine Erklärung zu geben.

b) Zellenfunktionen

Eine Verbesserung der Blochschen Methode könnte dadurch erreicht werden, daß man von einem anderen Basissystem von Eigenfunktionen ausgeht als von den allgemein üblichen Atomfunktionen. Der Zweck der Einführung eines neuen Basissystems ist die Erreichung schnellerer Konvergenz bei der Durchführung der Störungsrechnung.

Wir betrachten eine Grundzelle des Kristalls. Wir wollen nun annehmen, daß das Potential in dieser Grundzelle bekannt sei. Dann lassen sich prinzipiell die Einelektroneneigenfunktionen eines Elektrons, das sich in diesem Potential bewegt, bestimmen. Die aus der Lösung dieses Problems sich ergebenden Eigenfunktionen verwenden wir nun an Stelle der Atomfunktionen bei der Aufstellung unserer Bloch-Summen. Die so gewonnenen Bloch-Funktionen sind sicher viel besser zur Beschreibung des Kristalls geeignet, als die aus Atomfunktionen aufgebauten

BLOCH-Funktionen, da schon in den Funktionen nullter Näherung die Wirkung des Kristallpotentials auf die am Atom lokalisierten Eigenfunktionen berücksichtigt ist. Leider ist aber nun das Kristallpotential von vornherein nicht bekannt. Das einzige, was wir von vornherein kennen, ist seine Symmetrie. Nun hat schon BETHE¹⁴ gezeigt, wie sich die Eigenfunktionen eines Atoms in einem Feld von einer bestimmten Punktsymmetrie in nullter Näherung aus den Atomfunktionen mit kugelsymmetrischem Potential ergeben. Unter der Einwirkung eines kubischen Potentials spaltet dabei das im freien Atom entartete 3d-Niveau in ein 2-fach und in ein 3-fach entartetes Niveau auf. Zwischen den Atomfunktionen treten nun Linearkombinationen auf: Die zu den irreduziblen Darstellungen Γ_3 und Γ_5 der kubischen Punktgruppe gehörigen Basisfunktionen. Diese Linearcombinationen sind die in nullter Näherung „richtigen“ Eigenfunktionen“.

Die zur Darstellung Γ_3 gehörigen Basisfunktionen sind in ihrem winkelabhängigen Teil charakterisiert durch $x^2 - y^2$, $y^2 - z^2$, die zu Γ_5 gehörigen 3-fach entarteten Funktionen haben die Form xy , xz , zy . Diese beiden Familien von Eigenfunktionen transformieren sich bei Anwendung der Operationen der kubischen Drehgruppe jeweils unter sich. Die gruppentheoretische Betrachtung liefert nun freilich nicht die Größe der Aufspaltung zwischen Γ_3 - und Γ_5 -Niveau. Es wird hier nur die Symmetrie des Potentials betrachtet und die Aufspaltung erfolgt auch schon bei einer beliebig kleinen Störung durch ein kubisches Potential. Zur Bestimmung der Größe der Aufspaltung ist eine Störungsrechnung bezüglich des Zellennpotentials durchzuführen.

Wir denken uns eine derartige Störungsrechnung durchgeführt. Es ergebe sich eine Aufspaltung $\delta = E_1 - E_2$ zwischen den zu den beiden Funktionenfamilien gehörigen Energien E_1 und E_2 . Die Eigenfunktionen seien in ihrer Winkelabhängigkeit unverändert. Der Einfluß der Störung wirke sich im wesentlichen nur auf den Radialteil der Funktionen aus.

Mit diesen innerhalb einer Grundzelle gewonnenen modifizierten Atomfunktionen bzw. „Zellenfunktionen“, wie wir sie nennen wollen, bilden wir nun unsere Bloch-Summen. Dabei haben wir also den Vorteil, daß wir in nullter Näherung ein dem Problem schon angepaßtes Funktionensystem verwenden, was sich günstig auf die Konvergenz der Störungsrechnung auswirken muß. Man sieht also, daß

¹³ Einen Überblick über die bisher durchgeföhrten Bandrechnungen bei den Übergangsmetallen gibt J. CALLAWAY in Solid State Physics, Vol. 7, S. 99, New York 1958.

¹⁴ H. A. BETHE, Ann. Phys., Lpz. 3, 133 [1929].

es entgegen der von manchen Autoren¹⁵ geäußerten Ansicht, daß es nicht gerechtfertigt sei, eine Aufspaltung zwischen 3d²- und 3d³-Band anzunehmen, hier eine dem Problem angemessene Beschreibung gefunden wurde, als sie durch Atomfunktionen allein geschehen kann, und die notwendigerweise eine Aufspaltung in ein 2-fach und ein 3-fach entartetes Band ergibt. Selbstverständlich sind bei einer strengen Durchführung der Störungsrechnung bezüglich der BLOCH-Funktionen alle zu einem festen k -Vektor gehörigen BLOCH-Summen aus sämtlichen Bändern miteinander zu kombinieren. Also werden insbesondere auch Kombinationen zwischen Funktionen aus dem 3 d²- und 3 d³-Band auftreten. Die Matrixelemente zwischen Funktionen mit großer Energiedifferenz werden allerdings im allgemeinen klein sein, so daß diese zur Vereinfachung der Rechnung u. U. gleich Null gesetzt werden können. Wir wollen im folgenden uns auf die Störung zwischen dem 3 d²- und dem 3 d³-Band beschränken und die Beimischung von Funktionen aus anderen Bändern vernachlässigen.

Für die Aufspaltung in das d²- und d³-Band spricht noch ein anderer Gesichtspunkt, der sich auf das Mehrelektronenproblem bezieht. Wenn man das Problem nämlich vom Standpunkt der Mehrelektronentheorie betrachtet, so gewinnen die Linearkombinationen von Atomfunktionen, die bestimmte Vorzugsrichtungen im Kristall besitzen, vermehrte Bedeutung. Sie zeigen zu nächsten oder übernächsten Nachbarn und die Größe der Überlappung zwischen Funktionen von benachbarten Atomen bestimmt die Stärke der Wechselwirkung und damit die der chemischen Bindung. Im flächenzentrierten Nickel zeigen nun z. B. die Funktionen des 3 d³-Bandes in die Richtung nächster Nachbarn, während die Funktionen des 3 d²-Bandes in Richtung übernächster Nachbarn zeigen. Die Wechselwirkung ist also sicher verschieden groß. Man könnte nun versuchen, diese Korrelationsenergie in einer Einelektronentheorie mit zu berücksichtigen. In pauschaler Weise kann dies dadurch geschehen, daß den 3 d²- und 3 d³-Funktionen verschiedene Energie zugeordnet wird. Auf diese Weise läßt sich eine bessere Anpassung des Einelektronenmodells an das Mehrelektronenproblem erreichen.

¹⁵ Siehe z. B. J. C. SLATER u. G. F. KOSTER, Phys. Rev. **94**, 1498 [1954].

¹⁶ Die Bezeichnung „Plus-Band“ und „Minus-Band“ erfolgt hier so, daß bei Anwesenheit eines Magnetfeldes die magnetischen Momente der Elektronen des Plus-Bandes in

Es spricht also auch diese Überlegung dafür, daß es dem Problem angemessen ist, wenn man in nullter Näherung statt von den entarteten Atomfunktionen, von den Zellenfunktionen bzw. den modifizierten Zellenfunktionen, die die Elektronenkorrelation berücksichtigen, ausgeht.

c) Einelektronennäherung im ferromagnetischen Kristall

Wir haben in den beiden vorhergehenden Abschnitten die allgemeinen Gesichtspunkte für die Aufstellung der BLOCH-Funktionen für die 3 d-Elektronen in einem kubischen Kristall diskutiert. In diesem Abschnitt wollen wir das Bänderschema auf ferromagnetische Kristalle ausdehnen und uns dann auf den Fall von Nickel spezialisieren.

Wie oben schon erwähnt wurde, läßt sich der Ferromagnetismus nicht aus einer Einelektronentheorie ableiten. Man kann aber auch den ferromagnetischen Kristall mit Hilfe einer Bändertheorie beschreiben: Dabei ist nun nicht mehr jeder Zustand mit je einem Plus- und einem Minus-Spin besetzt, sondern wegen der Austauschwechselwirkung werden bevorzugt Funktionen mit parallelen Spins besetzt, das ferromagnetische 3 d-Band spaltet auf in ein Plus-Band und ein Minus-Band, wobei das Plus-Band gegenüber dem Minus-Band¹⁶ abgesenkt ist (siehe Abb. 1). Nach BADER¹⁷ zerfällt das 3 d-Band

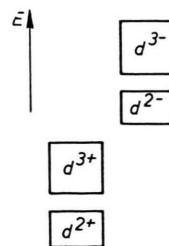


Abb. 1.
Das BADERSCHE
BANDMODELL
(LOCKERnde BÄNDER).

der Übergangsmetalle in ein unteres bindendes und ein oberes lockendes Band. Das untere bindende Band ist im wesentlichen für die Bindung verantwortlich, die Spins sind in diesem Band antiparallel zueinander eingestellt. Das obere lockende Band ist in ein Plus- und Minus-Band aufgespalten, hier befinden

Feldrichtung und die des Minus-Bandes entgegengesetzt gerichtet sind.

¹⁷ F. BADER, Dissertation, Technische Hochschule, Stuttgart 1953. — F. BADER, in W. KÖSTER, Beiträge zur Theorie des Ferromagnetismus und der Magnetisierungskurve, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956.

sich die ferromagnetischen Elektronen. Das BADERSCHE Bandschema ist halbempirisch aus einem HEITLER-LONDON-Modell abgeleitet. Hier ist also die Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten Atomen berücksichtigt. Wir wollen im folgenden das BADERSCHE Bandmodell zugrunde legen, wobei allerdings unsere Überlegungen nicht auf ein spezielles Bandmodell beschränkt sind, sofern dieses die weiter unten formulierten Voraussetzungen erfüllt.

Die oben definierten Zellenfunktionen wollen wir für das kubisch-flächenzentrierte Gitter von Nickel durch die von GANZHORN⁸ angegebenen Linearkombinationen von Atomfunktionen annähern:

a) Die Funktionen des d³-Bandes:

$$\varphi_1 = f_1(r) \frac{y z}{r^2}, \quad \varphi_2 = f_1(r) \frac{x z}{r^2}, \quad \varphi_3 = f_1(r) \frac{x y}{r^2}; \quad (4)$$

b) Die Funktionen des d²-Bandes:

$$\varphi_4 = f_2(r) \frac{1}{2} \frac{z^2 - y^2}{r^2}, \quad \varphi_5 = f_2(r) \frac{1}{2} \frac{z^2 - x^2}{r^2}. \quad (5)$$

Dabei ist zu beachten, daß die Funktionen φ_4 und φ_5 nicht orthogonal zueinander sind.

In der BLOCHSchen Näherung erhält man damit folgende Kristallfunktionen mit Spin:

$$\psi_\mu^i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_g e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_g} \Phi_\mu^i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_g), \quad (6)$$

$$\Phi_\mu^i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_g) = \varphi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_g) \hat{s}_i.$$

Zwischen diesen Funktionen wollen wir nun die Störung durch die Spin-Bahn-Kopplung berechnen. φ_μ bedeutet hier die Bahnfunktion und \hat{s}_i die Spinfunktion.

d) Störungsrechnung

Die SCHRÖDINGER-Gleichung des Kristalls in einem Magnetfeld lautet in der Einelektronennäherung bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung folgendermaßen:

$$\left[H' + \frac{\hbar}{4 m^2 c^2} \sigma[\text{grad } V \times \mathbf{p}] - \frac{e \hbar}{2 m c} \sigma \mathfrak{H} \right] \psi = E \psi. \quad (7)$$

Hierbei ist H' der gewöhnliche unrelativistische HAMILTON-Operator des Kristalls. Der zweite Term ist der Spin-Bahn-Kopplungs-Operator. Der letzte Term beschreibt die magnetische Wechselwirkung der Spindipole mit dem äußeren Magnetfeld. Liegt das Magnetfeld \mathfrak{H} nicht in einer leichten Richtung, so bewirkt der letzte Term, der der Kopplung eines magnetischen Dipols mit einem Magnetfeld entspricht, eine Drehung der Spins. Die Drehung der

Spins ist so gerichtet, daß eine Verminderung der potentiellen Energie der Spins im Magnetfeld eintritt. Gleichzeitig wirkt aber die Spin-Bahn-Kopplung einer Drehung der Spins aus der leichten Richtung entgegen. Für eine vorgegebene Störung durch ein Magnetfeld wird sich eine ganz bestimmte Spinrichtung ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$) einstellen. Dabei ist vom Magnetfeld Arbeit gegen die Spin-Bahn-Kopplung zu leisten. Diese Arbeit ist gleich der Energie, die man erhält, wenn man die Energiedifferenz zwischen einem Zustand mit Spin in ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$)-Richtung und einem Zustand mit Spin in leichter Richtung bildet. Man hat, um die Anisotropieenergie zu erhalten, diese Energiedifferenzen für alle besetzten Zustände zu bilden und zu addieren. Wir machen bei der Durchführung der Störungsrechnung folgende Voraussetzungen:

- I. Die Funktionen (6) seien Eigenfunktionen zu dem HAMILTON-Operator H' .
- II. Die Aufspaltung zwischen Plus-Band und Minus-Band sei groß gegen die Aufspaltung von 3 d²- und 3 d³-Band, so daß man sich auf die Störung zwischen 3 d²- und 3 d³-Band beschränken kann.
- III. Die Störung durch die Spin-Bahn-Kopplung sei klein gegen die Aufspaltung von 3 d²- und 3 d³-Band.
- IV. Die Aufspaltung zwischen 3 d²- und 3 d³-Band sei für sämtliche k -Vektoren gleich groß.
- V. Die Matrixelemente der Spin-Bahn-Kopplung zwischen BLOCH-Funktionen seien näherungsweise gleich den Matrixelementen der Spin-Bahn-Kopplung zwischen den entsprechenden Atomfunktionen.

Matrixelemente der Spin-Bahn-Kopplung

Der Spin-Bahn-Kopplungs-Operator ergibt sich aus der DIRACschen relativistischen Theorie des Elektrons zu

$$\mathbf{O} = \frac{\hbar}{4 m^2 c^2} \sigma[\text{grad } V \times \mathbf{p}]. \quad (8)$$

Das Potential $V(\mathbf{r})$ besitzt die Translationssymmetrie des Gitters. Wenn man daher das Gitter, das eine einfache Grundzelle besitzen möge, in identische Zellen um die einzelnen Atome abgrenzt, so läßt sich das Potential folgendermaßen schreiben:

$$V = \sum_g V_g(\mathbf{r} - \mathbf{r}_g), \quad (9)$$

$$\text{wobei } V_g = \begin{cases} V & \text{innerhalb der Zelle } g, \\ 0 & \text{außerhalb der Zelle } g. \end{cases}$$

Damit wird der Spin-Bahn-Kopplungs-Operator

$$\mathbf{O} = \frac{\hbar}{4 m^2 c^2} \sum_g [\text{grad } V(\mathbf{r} - \mathbf{r}_g) \times \hat{\mathbf{p}}] \sigma.$$

Spaltet man V_g auf in einen kugelsymmetrischen Anteil $U_g(r)$ und einen nichtkugelsymmetrischen $V_n(\mathbf{r})$ und vernachlässigt den letzteren, so erhält man näherungsweise

$$\begin{aligned} (\psi_\mu^i | \mathbf{O} | \psi_{\mu'}^{i'}) &= \frac{1}{N} \int \left[\sum_g e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_g} \Phi_\mu^{i*}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_g) \right] \mathbf{O} \left[\sum_{g'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{g'}} \Phi_{\mu'}^{i'}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{g'}) \right] d\tau \\ &= \frac{1}{N} \sum_{g,g'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_{g'} - \mathbf{r}_g)} \int \Phi_\mu^{i*}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_g) \mathbf{O}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{g'}) \Phi_{\mu'}^{i'}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{g'}) d\tau \\ &= \sum_g e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_g} \int \Phi_\mu^{i*}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_g) \mathbf{O}(\mathbf{r}) \Phi_{\mu'}^{i'}(\mathbf{r}) d\tau. \end{aligned} \quad (11)$$

\mathbf{O} nimmt etwa mit $1/r^3$ ab. Der Hauptanteil kommt daher von der Kopplung an demselben Atom und es ist daher sinnvoll, die Spin-Bahn-Kopplung zwischen Elektronen an verschiedenen Atomen zu vernachlässigen. Man erhält dann für die Matrixelemente der Spin-Bahn-Kopplung bei Beschränkung auf kugelsymmetrisches Potential:

$$\begin{aligned} (\psi_\mu^i | \mathbf{O} | \psi_{\mu'}^{i'}) &= (12) \\ &= \int \Phi_\mu^{i*}(\mathbf{r}) \frac{1}{2 m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial U_g}{\partial r} \mathfrak{L} \mathfrak{S} \Phi_{\mu'}^{i'}(\mathbf{r}) d\tau. \end{aligned}$$

Mit $\Phi_\mu^i(\mathbf{r}) = \varphi_\mu \hat{s}_i$, wobei φ_μ die Bahnfunktion und \hat{s}_i die Spinfunktion bedeutet, wird

$$(\psi_\mu^i | \mathbf{O} | \psi_{\mu'}^{i'}) = A \frac{\hbar}{2} \sum_{v=1}^3 (\varphi_\mu | l_v | \varphi_{\mu'}) (\hat{s}_i | \sigma_v | \hat{s}_{i'}). \quad (13)$$

Hierbei sind l_v die Komponenten des Bahnmomentoperators $\mathfrak{L} = (l_1, l_2, l_3)$ und σ_v diejenigen des Spinoperators $\mathfrak{S} = \frac{1}{2} \hbar (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$. Die Konstante A ist der Spin-Bahn-Kopplungs-Parameter des freien

$$\mathbf{O} = \frac{1}{2 m^2 c^2} \sum_g \frac{1}{r} \frac{\partial U_g}{\partial r} \mathfrak{L} \mathfrak{S}, \quad (10)$$

wobei $r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}_g|$ und $\mathfrak{L} = [(\mathbf{r} - \mathbf{r}_g) \times \hat{\mathbf{p}}]$ der Bahmimpuls des Elektrons ist. Der Spin-Bahn-Kopplungs-Operator \mathbf{O} hat nach (10) die Periodizität des Gitters. Die Matrixelemente der Spin-Bahn-Kopplung sind daher diagonal bezüglich \mathfrak{f} . Die Matrixelemente der Spin-Bahn-Kopplung bezüglich der Funktionen (6) berechnen sich folgendermaßen:

Atoms, der sich nach einer von GOUDSMIT¹⁸ angegebenen Methode den spektroskopischen Daten entnehmen läßt.

Die Spineigenfunktionen \hat{s}_i transformieren sich bei Drehung nach der zweidimensionalen unitären Matrix¹⁹ $D^{(1/2)}(\varphi, \vartheta, \psi)$.

$$R \hat{s}_i = D^{(1/2)}(\varphi, \vartheta, \psi) \hat{s}_i; \quad (14)$$

R bedeutet eine Drehung des Koordinatensystems um die EULERSchen Winkel φ, ϑ, ψ .

Mit Hilfe der Gl. (13) und (14) lassen sich nun die Matrixelemente der Spin-Bahn-Kopplung in Abhängigkeit von der Richtung der Magnetisierung bezüglich der Koordinatenachsen berechnen. Zur Vereinfachung der Rechnung setzen wir bei den Eigenfunktionen (4) und (5) für das d³- bzw. d²-Band $f_1(r) = f_2(r)$, so daß man mit einer einzigen Spin-Bahn-Kopplungs-Konstante auskommt. Damit erhalten wir unter Verwendung der Abkürzung $B = \hbar^2 A/2 i$ folgende Säkulargleichung für die Energiedistörung bezüglich der Spin-Bahn-Kopplung:

$$\begin{vmatrix} \Delta_1 & -B \cos \vartheta & B \sin \varphi \sin \vartheta \\ B \cos \vartheta & \Delta_1 & B \cos \varphi \sin \vartheta \\ -B \sin \varphi \sin \vartheta & -B \cos \varphi \sin \vartheta & \Delta_1 \\ 2 B \cos \varphi \sin \vartheta & B \sin \varphi \sin \vartheta & B \cos \vartheta \\ B \cos \varphi \sin \vartheta & 2 B \sin \varphi \sin \vartheta & -B \cos \vartheta \end{vmatrix} = 0. \quad (15)$$

Hierbei ist $\Delta_1 = E_1 - E$ und $\Delta_2 = E_2 - E$, wenn E_1 die ungestörte Energie im d³-Band und E_2 die ungestörte Energie im d²-Band bedeuten. Die Nichtdiagonalelemente $\frac{1}{2} \Delta_2$ treten hierbei wegen der Nicht-

¹⁸ S. GOUDSMIT, Phys. Rev. 31, 946 [1928].

¹⁹ E. WIGNER, Gruppentheorie, Vieweg, Braunschweig 1931.

orthogonalität der Funktionen φ_4 und φ_5 auf. Nach einfacher Umformung ergibt sich:

$$\begin{aligned} &\Delta_1^3 \Delta_2^2 + \Delta_1^2 \Delta_2 4 B^2 + \Delta_1 \Delta_2^2 B^2 \\ &+ \Delta_2 4 B^4 + \delta 12 B^4 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2) = 0. \end{aligned} \quad (16)$$

Die Winkelkosinusse $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ bezeichnen hierbei

die Richtung der Spins bezüglich der kubischen Kristallachsen. Der winkelabhängige Term hat kubische Symmetrie entsprechend der Symmetrie des Kristalls.

Lösungen der Säkulargleichung

Man sieht sofort, daß die Säkulargleichung für $\delta = 0$ unabhängig von der Richtung der Spins bezüglich der Kristallachsen wird. Falls das 3 d²- und das 3 d³-Band nicht aufgespalten sind, ergibt sich keine Anisotropie. Für $\delta = 0$ geht Gl. (16) über in $\Delta^5 + \Delta^3 5 B^2 + \Delta 4 B^4 = 0$. Die Spin-Bahn-Kopplung bewirkt lediglich eine symmetrische Aufspaltung der 5-fach entarteten Niveaus, die unabhängig von der Spinstellung ist. Die Störenergien sind: $A h^2$, $A h^2/2$, 0 , $-A h^2/2$, $-A h^2$.

Wir betrachten nun die Lösungen der Säkulargleichung unter der Voraussetzung III: Die Aufspaltung zwischen 3 d²- und 3 d³-Band sei groß gegenüber der Spin-Bahn-Kopplung: $|\delta| \gg |B|$. Für die Störung im 3 d²-Band kann also wegen $\Delta_1 - \Delta_2 = \delta$ und $\Delta_2 \ll \delta$ $\Delta_1 = \delta$ gesetzt werden; analog ist bei der Störung im 3 d³-Band $|\Delta_1| \ll |\delta|$ und somit kann in Gl. (16) $\Delta_2 = -\delta$ gesetzt werden. Damit spaltet nun die Gleichung fünften Grades in eine quadratische und in eine kubische auf. Wir erhalten:

a) Für die Störung im 3 d³-Band:

$$\begin{aligned} \Delta_1^3 - \Delta_1^2 \frac{4 B^2}{\delta} + \Delta_1 B^2 - 4 \frac{B^4}{\delta} \\ + 12 \frac{B^4}{\delta} (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2) = 0 ; \end{aligned} \quad (17)$$

b) Für die Störung im 3 d²-Band:

$$\begin{aligned} \Delta_2^2 + \Delta_2 \frac{4 B^2}{\delta} \\ + 12 \frac{B^4}{\delta^2} (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2) = 0 . \end{aligned} \quad (18)$$

Die Lösungen der Gln. (17) und (18) sind von den Winkelkosinussen α_1 , α_2 , α_3 abhängig, die die Richtung der spontanen Magnetisierung in bezug auf die Kristallachsen angeben. Wegen der kubischen Symmetrie des Kristalls treten nur solche Ausdrücke in α_1 , α_2 , α_3 auf, die gegenüber den Operationen der kubischen Punktgruppe invariant sind. Wir entwickeln die Lösungen von (17) und (18) nach Potenzen der Winkelkosinusse. Sei $\Delta^{(i)}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ eine Lösung der Gln. (17) bzw. (18), so ergibt sich also

$$\begin{aligned} \Delta^{(i)}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = A_0^{(i)} + A_1^{(i)}(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 \\ + \alpha_2^2 \alpha_3^2) + A_2^{(i)} \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \dots \end{aligned} \quad (19)$$

Wir führen hier eine für das 3 d³- und 3 d²-Band ge-

meinsame Bezeichnungsweise für die Störungen $\Delta^{(i)}$ ein. Es sei $\Delta^{(i)} = E_1 - E^{(i)}$ für $i = 1, 2, 3$ und $\Delta^{(i)} = E_2 - E^{(i)}$ für $i = 4, 5$. Außerdem erfolge die Bezeichnung der Niveaus so, daß $E^{(1)} > E^{(2)} > E^{(3)}$ und $E^{(4)} > E^{(5)}$ ist.

Die Entwicklungskoeffizienten $A_v^{(i)}$ erhält man, indem man Gl. (17) bzw. (18) für verschiedene Spinrichtungen löst:

$$\begin{aligned} A_0^{(i)} &= \Delta^{(i)}(1, 0, 0), \\ A_1^{(i)} &= 4 \left[\Delta^{(i)} \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, \frac{1}{\sqrt{2}} \right) - \Delta^{(i)}(1, 0, 0) \right], \\ A_2^{(i)} &= 32 \left[\Delta^{(i)} \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{4} \Delta^{(i)}(1, 0, 0) - \frac{5}{4} \Delta^{(i)} \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (20)$$

Damit haben wir nun die Energiestörung der Einzelniveaus berechnet. Um die durch die Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufene Gesamtenergiestörung zu erhalten, hat man über sämtliche besetzten Zustände zu summieren. Für die Gesamtenergiestörung erhält man also

$$\begin{aligned} E &= - \sum' \Delta^{(i)}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) \\ &= - \sum' A_0^{(i)} - \sum' A_1^{(i)} (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 \\ &\quad + \alpha_2^2 \alpha_3^2) - \dots . \end{aligned} \quad (21)$$

Die Summen sind hierbei über sämtliche besetzten Niveaus des 3 d-Bandes zu erstrecken. Durch Vergleich mit der phänomenologischen Gleichung (2) ergibt sich

$$E_0 = - \sum' A_0^{(i)}, \quad K_1 = - \sum' A_1^{(i)}. \quad (22)$$

Zur Bestimmung der ersten Anisotropiekonstanten ist also die Summation über die aus den Lösungen der Säkulargleichung nach (20) bestimmten Koeffizienten $A_1^{(i)}$ durchzuführen. Entsprechend erhält man die zweite Anisotropiekonstante aus den $A_2^{(i)}$ usw. Wir wollen uns aber im folgenden auf die Betrachtung der ersten Anisotropiekonstanten beschränken.

Durchführung der Summation

Die Diagonalmatrixelemente der Spin-Bahn-Kopplung sind gleich Null. Bei der Einführung der Störung bleibt daher der Schwerpunkt der Niveaus erhalten. Für die Summation ergibt sich durch diese Tatsache eine wesentliche Vereinfachung. Da die Summe über sämtliche Störungen gleich Null ist, zeigt ein vollbesetztes 3 d-Band keine Anisotropie. Sind die zu einem bestimmten k -Vektor gehörigen

fünf Zustände im 3 d-Band alle besetzt, so wird von diesen Zuständen kein Beitrag zur Anisotropie geleistet.

Eine weitere Vereinfachung ergibt sich, wenn man die Lösungen der Säkulargleichungen (17) und (18) näher betrachtet. Die Summe der Energiestörungen ist in (17) $+4B^2/\delta$ und in (18) $-4B^2/\delta$. Die Summe der Energiestörungen in jedem Teilband hängt also nicht von der Spinstellung ab, d. h. der winkelabhängige Anteil der Störung durch die Spin-Bahn-Kopplung hebt sich schon im 3 d²-Band bzw. im 3 d³-Band gegenseitig auf, falls die zwei bzw. drei zu einem k -Vektor gehörigen Zustände gleichzeitig besetzt sind. Es gilt also im 3 d³-Band

$$A_{\nu}^{(1)} + A_{\nu}^{(2)} + A_{\nu}^{(3)} = 0 \quad \text{für } \nu \geq 1$$

und im 3 d²-Band

$$A_{\nu}^{(4)} + A_{\nu}^{(5)} = 0 \quad \text{für } \nu \geq 1.$$

Wir können nun die Summation der Energiestörungen in den einzelnen Teilbändern durchführen. Wir betrachten zunächst die Besetzung der Niveaus im 3 d³-Band. Ohne Spin-Bahn-Kopplung ist in unserem Modell jedes Niveau des 3 d³-Bandes 3-fach entartet. Durch die Einführung der Spin-Bahn-Kopplung wird die Entartung aufgehoben und jedes Niveau spaltet in drei Niveaus auf. Die Aufspaltung ist von der Spinstellung abhängig. Diese Winkelabhängigkeit wird in erster Näherung durch die Koeffizienten $A_1^{(i)}$, die der ersten Anisotropiekonstanten K_1 entsprechen, charakterisiert. Je nach der Besetzungszahl der drei Niveaus überwiegen die Terme mit $A_1^{(i)} > 0$ oder die mit $A_1^{(i)} < 0$ und entsprechend resultiert nach Gl. (22) eine negative oder positive erste Anisotropiekonstante gemäß

$$K_1 = - \sum_i A_1^{(i)} Z^{(i)}, \quad (23)$$

wobei $Z^{(i)}$ die Besetzungsanzahl des zum i -ten Niveau gehörigen Teilbandes ist.

Es sind nun die Besetzungsanzahlen der einzelnen Teilbänder zu bestimmen. Wir nehmen dabei an, daß sich die Besetzung der Niveaus bei der Drehung der Spins nicht ändert. Diese Annahme ist berechtigt, da es sich bei der Lösung der Säkulargleichung erweist, daß die winkelunabhängige Aufspaltung in dem in Frage kommenden Wertebereich von $|\delta/B|$ als groß gegen die winkelabhängige Aufspaltung angesehen werden kann. Die Lage der gestörten Niveaus ist also durch die winkelunabhängigen Störterme $A_0^{(i)}$ gegeben (s. Abb. 2). Ist die Zustands-

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= E_1 - A_0^{(1)} & \text{———} \\ E^{(2)} &= E_1 - A_0^{(2)} & \text{———} \\ E^{(3)} &= E_1 - A_0^{(3)} & \text{———} \end{aligned}$$

Abb. 2. Aufspaltung der Niveaus durch die Spin-Bahn-Kopplung im d³-Band.

dichte vor der Störung durch die Spin-Bahn-Kopplung $\eta_0(E) = 3\eta(E)$ im 3 d³-Band bzw. $\eta_0(E) = 2\eta(E)$ im d²-Band, so ist nach der Störung

$$\tilde{\eta}(E) = \sum_i \eta(E + A_0^{(i)}), \quad (24)$$

$$\text{wobei } i = \begin{cases} 1, 2, 3 & \text{im d}^3\text{-Band,} \\ 4, 5 & \text{im d}^2\text{-Band.} \end{cases}$$

Die Besetzungsanzahlen der nicht aufgefüllten Teilbänder sind nun

$$Z^{(i)} = \int_{E_0 - A_0^{(i)}}^F \eta(E + A_0^{(i)}) \, dE, \quad (25)$$

wobei F die FERMI-Energie und E_0 die untere Grenzenergie des ungestörten Bandes bedeuten.

Wie oben gezeigt wurde, tragen nur solche Zustände zur Anisotropie bei, bei denen die zwei bzw. drei Niveaus nur teilweise besetzt sind. Da die Störung durch die Spin-Bahn-Kopplung klein ist gegenüber der Gesamtbandbreite, kann man sich also bei der Durchführung der Summation (22) auf die Niveaus in der Nähe der FERMI-Grenze beschränken. Es wird dann

$$Z^{(i)} = Z_0^{(i)} + \int_{F-A_0^{(\alpha)}}^{F+A_0^{(i)}} \eta(E) \, dE \quad \text{mit } \sum_i A_1^{(i)} Z_0^{(i)} = 0.$$

Somit wird

$$K_1 = - \sum_i A_1^{(i)} \int_{F-A_0^{(\alpha)}}^{F+A_0^{(i)}} \eta(E) \, dE, \quad (26)$$

$$\text{wobei } \alpha = \begin{cases} 1 & \text{für das d}^3\text{-Band,} \\ 4 & \text{für das d}^2\text{-Band.} \end{cases}$$

Für kleine $A_0^{(i)}$ kann zur einfacheren Durchführung der Integration eine Reihenentwicklung von $\eta(E)$ in der Nähe der FERMI-Energie benutzt werden. Dann erhält man für die erste Anisotropiekonstante

$$\begin{aligned} K_1 = -\eta(F) \sum_i A_1^{(i)} A_0^{(i)} &- \frac{1}{2} \left(\frac{d\eta}{dE} \right)_F \sum_i A_1^{(i)} [A_0^{(i)}]^2 \\ &- \frac{1}{6} \left(\frac{d^2\eta}{dE^2} \right)_F \sum_i A_1^{(i)} [A_0^{(i)}]^3 - \dots \end{aligned} \quad (27)$$

Verläuft die FERMI-Grenze im d^3 -Band, so ist über $i = 1, 2, 3$, bei FERMI-Grenze im d^2 -Band ist über $i = 4, 5$ zu summieren.

e) Berechnung der Kristallenergie und Diskussion der Ergebnisse

Um einen numerischen Wert für K_1 zu erhalten, sind die Koeffizienten $A_1^{(i)}$ aus der Säkulargleichung zu bestimmen. Die Zustandsdichte $\eta(F)$ und ihre Ableitungen $(d^n\eta/dE^n)_F$ an der FERMI-Grenze lassen sich prinzipiell aus einer Bandrechnung bestimmen. Leider wurde aber bis jetzt noch keine befriedigende Bandberechnung der Übergangsmetalle durchgeführt. Rückschlüsse auf die Zustandsdichte an der FERMI-Grenze lassen auch gewisse Experimente zu. Wir wollen hier den aus den Messungen der spezifischen Elektronenwärme von Nickel entnommenen Wert für $\eta(F)$ verwenden. Bei der Berechnung der Koeffizienten $A_1^{(i)}$ geht als Parameter die Aufspaltung δ zwischen d^2 - und d^3 -Band in die Rechnung ein. Ferner ist die Größe des Spin-Bahn-Kopplungs-Parameters zu bestimmen. Wir entnehmen diesen Wert spektroskopischen Daten. Nach der von GOUDSMIT angegebenen Methode¹⁸ erhält man für Nickel

$$A \hbar^2 = 1,2 \cdot 10^{-13} \text{ erg}.$$

Die Größen $C_\mu^{d^3} = \sum_{i=1}^3 A_1^{(i)} [A_0^{(i)}]^\mu$

und $C_\mu^{d^2} = \sum_{i=4}^5 A_1^{(i)} [A_0^{(i)}]^\mu$

sind in den Abb. 3 a, b, c für $i = 1, 2, 3$ als Funktion des Parameters $|\delta/B|$, dem Verhältnis Bandbreite zu Spin-Bahn-Kopplungs-Konstante, aufgetragen.

Bevor wir die Bandverhältnisse in Nickel im einzelnen diskutieren, läßt sich schon aus der Lage der

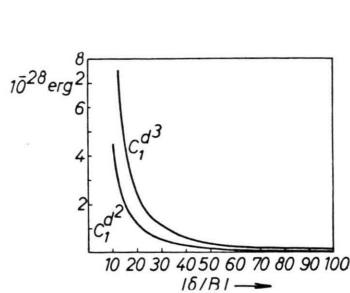


Abb. 3 a.

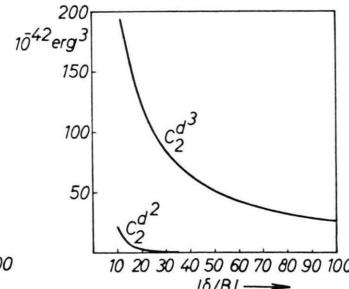


Abb. 3 b.

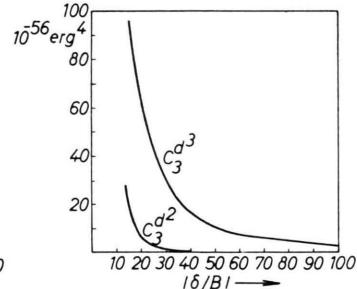


Abb. 3 c.

Abb. 3 a, b, c. Die Koeffizienten $C_\mu^{d^3}$ und $C_\mu^{d^2}$ als Funktion des Parameters $|\delta/B|$. Bei den Abb. 3 a, b sind die Ziffern an der Ordinate mit einem Minuszeichen zu versehen. Bei Abb. 3 c handelt es sich um den Koeffizienten $-C_3^{d^2}$.

²⁰ H. M. KRUTTER, Phys. Rev. **48**, 664 [1935]. — J. C. SLATER, Phys. Rev. **49**, 537 [1936].

Niveaus im d^3 -Band (s. Abb. 2) eine obere Grenze für die Kristallenergie angeben. Und zwar sind im Fall Bandbreite = 0 die zwei unteren Niveaus voll besetzt, das obere enthält 0,54 Löcher pro Atom. Die Zahl der Atome pro cm^3 ist in Nickel $9,2 \cdot 10^{22}$. Mit diesem Wert und unter Zugrundelegung von $|\delta/B| = 50$ bei der Bestimmung von $A_1^{(1)}$ erhält man:

$K_1 = A_1^{(1)} \cdot 0,54 \cdot 9,2 \cdot 10^{22} = -3,7 \cdot 10^8 \text{ erg/cm}^3$. Es ergibt sich also bei dieser Abschätzung zwar das richtige Vorzeichen von K_1 , jedoch ist der Betrag von K_1 verglichen mit dem experimentellen Wert etwa um den Faktor 500 zu hoch.

Im Kristall sind die Elektroneneigenwerte, die im freien Atom den diskreten Niveaus entsprechen, in Bänder aufgespalten. Wenn man nun annimmt, daß die einzelnen Niveaus im d^3 - bzw. d^2 -Band noch 3- bzw. 2-fach entartet sind, so spalten diese Niveaus unter der Einwirkung der Spin-Bahn-Kopplung entsprechend Gl. (19) auf und die Kristallenergie berechnet sich nach Gl. (27). Wie man aus der Abb. 3 ersieht, ist bei Nickel $C_1 < 0$. Das erste Glied in der Entwicklung (27) ergibt also stets einen positiven Beitrag zur Kristallenergie. Dies röhrt daher, daß der Schwerpunkt der Niveaus, die einen positiven Beitrag zur Kristallenergie liefern, tiefer liegt als das Niveau, das den negativen Beitrag liefert. Berücksichtigt man nun das zweite Glied in (27), so kann für $(d\eta/dE)_F < 0$ dieses Glied das erste überwiegen, so daß insgesamt $K_1 < 0$ wird, wie es nach dem Experiment zu fordern ist. Zur Bestimmung eines numerischen Wertes von K_1 ist also die Kenntnis der Werte $\eta(F)$ und $(d\eta/dE)_F$ notwendig. Die bisher durchgeföhrten Bandrechnungen weichen zum Teil erheblich voneinander ab. So ergibt sich z. B. bei FLETCHER⁷ für Nickel $(d\eta/dE)_F > 0$, während sich nach der KRUTTER-SLATERSchen Rechnung²⁰ ein ne-

gativer Wert für $(d\eta/dE)_F$ ergibt. Es ist daher wenig sinnvoll, diese Werte zur Bestimmung von K_1 zu verwenden.

Wir wollen hier bei der Diskussion von Gl. (27) einen anderen Weg einschlagen. Und zwar läßt sich nach der FERMI-Statistik die Zustandsdichte an der FERMI-Grenze aus Messungen der spezifischen Wärme der Elektronen bei tiefen Temperaturen bestimmen. Nach SOMMERFELD-BETHE²¹ ist die spezifische Wärme der Elektronen gegeben durch $c_e = \mathfrak{S} T$, wobei $\mathfrak{S} = \eta_0(F) \cdot (\pi^2 k^2)/3$ ist. Nach neueren Messungen ist $\mathfrak{S} = 12,5 \cdot 10^{-4}$ cal mol⁻¹ grad⁻² für Nickel²², woraus sich folgende Zustandsdichte ergibt:

$$\eta_0(F) = 1,4 \cdot 10^{12} \frac{\text{Zustände}}{\text{Atom erg}}.$$

Benutzt man in (27) nur die beiden ersten Glieder der Entwicklung, so erhält man bei Verlauf der FERMI-Grenze im d³-Band für die Kristallenergie

$ \delta/B $	100	67	50	40	33	25	20
$(\frac{d\eta_0}{dE})_F \cdot 10^{-24} \frac{\text{Zustände}}{\text{Atom erg}^2}$	-3,1	-2,8	-3,2	-3,4	-3,9	-4,7	-5,8

Wie man der Tabelle entnimmt, ist der zur Übereinstimmung von $K_{\text{exp.}}$ und $K_{\text{theor.}}$ nach unserem Modell zu fordernnde Wert für $(d\eta/dE)_F$ im Bereich $100 \geq |\delta/B| \geq 33$ nur wenig von $|\delta/B|$ abhängig.

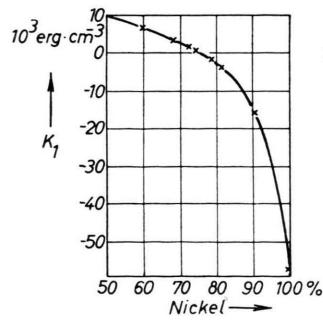


Abb. 4.

Abb. 4. Die Kristallenergie der FeNi-Legierungen bei Zimmertemperatur (nach BOZORTH und WALKER).

Abb. 5. Die auf Grund des linearen Bandmodells berechnete Kristallenergie für $T=0^\circ\text{K}$ bei FeNi-Legierungen.

Außerdem liegen die erhaltenen Werte von $(d\eta/dE)_F$ in der richtigen, bei einem Bandmodell von Nickel zu erwartenden Größenordnung.

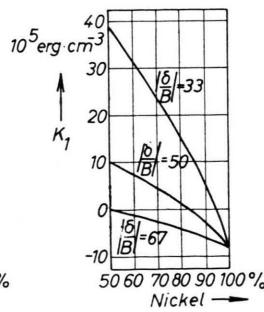


Abb. 5.

$$K_1 = \frac{1}{3} \left[-\eta_0(F) C_1^{d^3} - \frac{1}{2} \left(\frac{d\eta_0}{dE} \right) C_2^{d^3} \right], \quad (28)$$

wobei $\eta_0(F)$ nun die Gesamtzustandsdichte der drei Teilbänder bedeutet. Wäre nun der Wert für $(d\eta_0/dE)_F$ gegeben, so könnte nach (28) der theoretische Wert für die Anisotropie-Konstante bestimmt werden. Da wir $(d\eta_0/dE)_F$ nicht kennen, wollen wir zunächst untersuchen, ob sich nach der Beziehung (28) der experimentelle Wert von K_1 bei 0°K durch plausible Werte von $(d\eta_0/dE)_F$ erklären läßt. Wir bestimmen also $(d\eta_0/dE)_F$ aus (28) und legen dabei die experimentellen Werte

$$\eta_0(F) = 1,4 \cdot 10^{12} \text{ Zustände/Atom erg}$$

und

$$K_1 = -8 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3 = -8,7 \cdot 10^{-18} \text{ erg/Atom}$$

zugrunde. In Abhängigkeit von dem in den Konstanten C_1 , C_2 enthaltenen Parameter $|\delta/B|$ ergeben sich folgende Werte für $(d\eta_0/dE)_F$:

Nimmt man an, daß die Übergangsmetalle ein gemeinsames 3 d-Band besitzen, so lassen sich die aus der Bandstruktur ableitbaren Eigenschaften auf die mehr oder weniger starke Auffüllung des 3 d-Bandes mit Elektronen zurückführen. Diese Annahme trifft nur in einer gewissen Näherung zu; im allgemeinen dürften sich die Einzelheiten der Bandstruktur von Element zu Element ändern. Wir wollen aber hier annehmen, daß sich die Bandstruktur bei Legierungen zwischen Nickel und Eisen im flächenzentrierten Bereich nicht ändert. Es soll hier der Verlauf von K_1 zwischen 100% Nickel und 50% NiFe auf Grund eines einfachen Bandmodells betrachtet werden. Das einfachste Bandmodell für den Verlauf von $\eta(E)$ in der Nähe von F ist gegeben durch die Gerade $\eta(E) = (d\eta/dE)_F(E - F) + \eta(F)$. Wenn man annimmt, daß keine Übergänge zwischen s- und d-Band stattfinden, dann wird beim Übergang von 100% Ni zu 50% NiFe gerade ein Elektron aus dem d-Band entfernt. Mit $(d\eta_0/dE)_F = -3,2 \cdot 10^{24}$ Zustände/erg² ergibt sich für die Breite dieses Abschnitts im d-Band $0,47 \cdot 10^{-12}$ erg. Nimmt man für das übrige Band

²¹ A. SOMMERFELD u. H. BETHE, Handbuch der Physik XXIV/2, Berlin 1933.

²² Nach J. A. HOFMANN, A. PASKIN, K. J. TAUER u. R. J. WEISS,

Phys. Chem. Solids 1, 45 [1956], die experimentelle Werte von R. H. BUSEY u. W. F. CIAUQUE, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3157 [1952] verwenden.

dieselbe mittlere Dichte an, wie in diesem Abschnitt, so ergibt sich bei 9,46 Elektronen im d-Band eine Breite von 2,8 eV. Dies entspricht durchaus der zu erwartenden Breite des d-Bandes bei Nickel. Die RÖNTGEN-Emissionsversuche²³ ergeben bei Nickel eine Bandbreite von 5 bis 6 eV. Die FLETCHERSche Bandrechnung⁷ ergibt 2,7 eV. Damit ist gezeigt, daß die zur Erklärung der richtigen Anisotropiekonstanten bei Nickel anzunehmenden Werte von $(d\eta/dE)_F$

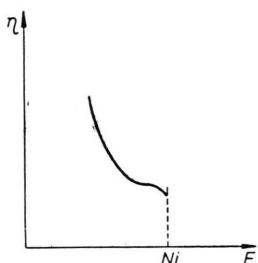


Abb. 6. Möglicher Bandverlauf bei CoNi.

die richtige Größenordnung besitzen. Darüber hinaus kann schon bei Annahme einer linearen Abhängigkeit der Zustandsdichte von der Energie der Verlauf der Kristallenergie bei FeNi-Legierungen richtig wiedergegeben werden. Abb. 4 zeigt die experimentell gemessenen Anisotropiekonstanten²⁴ von FeNi-Legierungen bei Zimmertemperatur. In Abb. 5 ist die Anisotropieenergie bei 0 °K, wie sie sich auf Grund unserer Rechnung unter Zugrundelegung des linearen Bandmodells ergibt, für $|\delta/B| = 67,50$ und 33 dargestellt. Der Übergang von $K_1 < 0$ zu $K_1 > 0$ tritt für $|\delta/B| = 50$ bei 17% FeNi auf. Leider ist ein genauer Vergleich mit den experimentellen Werten nicht möglich, da bei FeNi-Legierungen in der Literatur noch keine Messungen der Temperaturabhängigkeit der Anisotropie vorliegen, so daß eine Extrapolation nach $T = 0$ nicht möglich ist. Auf jeden Fall läßt sich schon durch das obige einfache Modell der Vorzeichenwechsel der Kristallenergie, der seither nicht verstanden wurde, erklären.

Bei den flächenzentrierten CoNi-Legierungen ist der Zusammenhang zwischen der Legierungszusammensetzung und der Kristallenergie noch komplizierter als bei FeNi. Die Anisotropiekonstante wird bei 5% CoNi positiv, um dann bei 20% CoNi wieder zu negativen Werten überzugehen. Es ist also zur Erklärung des Verlaufs von K_1 bei CoNi eine andere Bandstruktur anzunehmen als bei FeNi. Ein Beispiel für den möglichen Bandverlauf ist in Abb. 6 angegeben.

Durch unser Modell werden positive Werte von K_1 bevorzugt, da der bei $\eta(F)$ stehende Faktor positives Vorzeichen besitzt. Erst wenn das zweite Glied in (28) kleiner als Null ist und sein Betrag größer als der des ersten Gliedes, kann in der Kristallenergie negatives Vorzeichen auftreten. Dies bringt mit sich, daß bei einem längeren stetigen Abfall von K_1 zu negativen Werten hin $d\eta/dE$ nach (28) immer stärker negativ werden muß, und zwar um so mehr, je stärker gleichzeitig $\eta(E)$ ansteigt. Ein stetiger Abfall von K_1 nach negativen Werten hin, wie er z. B. bei den CoNi-Legierungen auftritt, kann jedoch seine Ursache auch darin haben, daß man die Bandform nicht mehr als unveränderlich ansehen darf, sondern daß sich die Bandform mit der Legierungszusammensetzung ändert. Bei der Anwendung von Gl. (27) ist zu beachten, daß u. U. auch Bandformen auftreten können, bei denen die Voraussetzungen, unter denen (27) abgeleitet wurde, nicht mehr zutreffen. Dies ist z. B. der Fall bei sehr schmalen Spitzen im Verlauf von $\eta(E)$, wenn die Breite der Spitzen kleiner ist als die Aufspaltung durch die Spin-Bahn-Kopplung. Dann ist Gl. (26) zur Berechnung von K_1 zu verwenden.

Da bei Nickel die FERMI-Grenze im 3 d-Band verläuft (vgl. BADER¹⁷), haben wir seither nur diesen Fall betrachtet. Vergleicht man die Koeffizienten $C_i^{d^3}$ und $C_i^{d^2}$ (s. Abb. 3), so zeigt es sich, daß $C_2^{d^2}$ sehr viel kleiner ist als $C_2^{d^3}$. Dies bedeutet, daß im allgemeinen im d^2 -Band K_1 größer als Null ist und ein Vorzeichenwechsel von K_1 nicht eintreten kann.

Wir wollen nun die Größe der Aufspaltung δ zwischen d^2 - und d^3 -Band betrachten. In Abb. 5 sahen wir, daß unter Zugrundelegung eines linearen Bandmodells mit dem Parameter $|\delta/B| = 50$ sehr gute Annäherung an den experimentellen Verlauf von K_1 bei FeNi-Legierungen zu erzielen war. Legen wir den am freien Atom ermittelten Spin-Bahn-Kopplungs-Parameter zugrunde, so ergibt sich $|B| = 6 \cdot 10^{-14}$ erg und somit $|\delta| = 300 \cdot 10^{-14}$ erg = 1,9 eV für $|\delta/B| = 50$. Dieser Wert scheint etwas hoch zu sein, jedoch ist zu erwarten, daß der Spin-Bahn-Kopplungs-Parameter im Kristall einen kleineren Wert annimmt als im Atom. Das Potential hat nämlich im Kristall, zufolge der Abschirmung durch die Leitungselektronen in dem Gebiet, in dem sich die 3 d-Elektronen im wesentlichen aufhalten, einen flacheren Verlauf als im freien Atom. Damit wird mit

²³ J. FARINEAU, Ann. Phys., Paris **10**, 20 [1938].

²⁴ R. M. BOZORTH u. J. G. WALKER, Phys. Rev. **89**, 624 [1953].

$\text{grad } V$ [vgl. (8)] auch der Spin-Bahn-Kopplungsparameter kleiner.

Die Annahme, daß die Aufspaltung zwischen Plus- und Minus-Band groß sei gegenüber der Aufspaltung zwischen d^2 - und d^3 -Band, ist nicht erfüllt. Eine genaue Störungsrechnung müßte auch die Störung zwischen Plus- und Minus-Band berücksichtigen. In der Arbeit von BROOKS⁵ ist die Störungsrechnung auf der Störung zwischen Plus- und Minus-Band aufgebaut, jedoch werden hierbei nur die d^3 -Elektronen berücksichtigt. Macht man dieselbe Näherung nur für die d^2 -Funktionen allein, so ergibt sich mit diesem Modell keine Anisotropie. In der Brooksschen Theorie wird die Entartung der d -Funktionen völlig aufgehoben als Folge der Störung durch das Kristallpotential. In unserem Modell sind dagegen auch im Kristall die zu einem bestimmten k -Vektor gehörigen Funktionen noch 2- bzw. 3-fach entartet. Wie wir oben gesehen haben, ergibt sich damit außer der richtigen Größenordnung von K_1 auch die bei Legierungen beobachtete Umkehr des Vorzeichens. Eine Einelektronenrechnung, wie sie hier durchgeführt wurde, scheint daher eine zumindest qualitativ befriedigende Beschreibung für das Problem der ferromagnetischen Anisotropie zu geben. Auch ist das Modell für die Diskussion der Temperaturabhängigkeit von K_1 geeignet.

f) Temperaturabhängigkeit der Kristallenergie

Wie die experimentellen Ergebnisse zeigen, besitzt die Kristallenergie eine sehr starke Temperaturabhängigkeit. Dabei tritt nicht nur eine allmähliche Abnahme der Anisotropiekonstanten bis hin zu der CURIE-Temperatur auf, sondern es kann auch eine Umkehr des Vorzeichens auftreten; z. B. bei Nickel bei 120°C und bei Kobalt bei 200°C . Wir haben seither nur die Kristallenergie bei 0°K betrachtet. Gehen wir zu höheren Temperaturen, so kommt eine Temperaturabhängigkeit dadurch zustande, daß ein Teil der Elektronen mit Energien kleiner als F in Zustände mit Energien größer als F übergeht. Aus der FERMISCHEN Verteilungsfunktion läßt sich die Besetzung der Niveaus als Funktion der Temperatur berechnen, und wir erhalten durch Summation über sämtliche besetzten Zustände nach unserem Modell die Anisotropiekonstante K_1 als Funktion der Temperatur. Damit der so bestimmte Wert mit dem experimentell gemessenen übereinstimmt, wäre vorauszusetzen, daß auch bei Temperaturen $T > 0$ sämtliche Spins im ganzen Kristall parallel zueinander ausge-

richtet sind. Diese Voraussetzung ist nicht erfüllt. Vielmehr macht sich der Einfluß der Temperatur auch in lokalen Schwankungen der Richtung des Magnetisierungsvektors bemerkbar. Diese Schwankungen bewirken eine Verminderung der makroskopisch beobachteten Anisotropie, auch wenn sich die quantenmechanisch bestimmte, mikroskopische Anisotropiekonstante nicht ändert.

Man hat also zu unterscheiden zwischen der lokalen, quantenmechanisch bestimmten Anisotropiekonstanten und der makroskopischen Anisotropiekonstanten, die experimentell gemessen wird. Wir befassen uns hier mit der lokalen Anisotropie, die sich mit der Temperatur entsprechend der Besetzung der Elektronenzustände nach der FERMISCHEN Verteilungsfunktion ändert. Der Einfluß der thermischen Schwankungen der Magnetisierungsrichtung wurde mittels einer klassischen Theorie von ZENER²⁵ behandelt. Eine quantenmechanische Rechnung stammt von VAN VLECK^{3, 26}, und KEFFER²⁷ zeigte, daß beide Rechnungen dasselbe physikalische Bild zugrunde legen. ZENER fand unter der Voraussetzung konstanter lokaler Kristallenergie folgende Beziehung zwischen der makroskopischen ersten Anisotropiekonstanten $K_1(T)$ und der Sättigungsmagnetisierung $M(T)$:

$$K_1(T)/K_1(0) = [M(T)/M(0)]^{10}. \quad (29)$$

Um die Änderung der lokalen Anisotropiekonstanten mit der Temperatur mit zu berücksichtigen, haben wir in (29) $K_1(0)$ durch $K_{1,\text{lokal}}(T)$ zu ersetzen und erhalten dann für die makroskopische Anisotropiekonstante

$$K_1(T) = \left(\frac{M(T)}{M(0)} \right)^{10} \cdot K_{1,\text{lokal}}(T). \quad (30)$$

Bestimmung der lokalen Anisotropie

Nach der FERMI-Statistik ist die Besetzungszahl dZ im Intervall dE bei der Temperatur T gegeben durch

$$dZ = \eta(E) f dE, \quad (31)$$

wobei $f = \frac{1}{\exp\{(E-F)/k T\} + 1}$ die FERMISCHE Verteilungsfunktion ist.

Die Zustandszahl $Z^{(i)}$ des i -ten Teilbandes ist nun

$$Z^{(i)} = \int_{E_0 - A_0^{(i)}}^{\infty} \eta(E + A_0^{(i)}) f dE. \quad (32)$$

²⁵ C. ZENER, Phys. Rev. **96**, 1335 [1954].

²⁶ J. H. VAN VLECK, J. Phys. Rad. **20**, 124 [1959].

²⁷ F. KEFFER, Phys. Rev. **100**, 1692 [1955].

Diese Integrale lassen sich für beliebige Zustandsdichten $\eta(E)$ nicht geschlossen auswerten. Wir führen daher zweckmäßigerweise eine einfache Näherung für die FERMISCHE Verteilungsfunktion ein. In grober Näherung ist die FERMISCHE Verteilungsfunktion gegeben durch die Funktion f_g (s. Abb. 7).

$$f_g = \begin{cases} 1 & \text{für } E \leq F - 4kT, \\ \frac{1}{2} - \frac{E-F}{kT} & \text{für } F - 4kT \leq E \leq F + 4kT, \\ 0 & \text{für } E > F + 4kT. \end{cases} \quad (33)$$

Jetzt können wir die Änderung der Besetzungszahl $\Delta Z^{(i)}(T)$ der einzelnen Teilbänder bei Übergang von 0°K zur Temperatur T berechnen. Dabei soll das Bandschema selbst und die Zustandsdichte als von der Temperatur unbeeinflußt angenommen werden. Dann ist

$$\begin{aligned} \Delta Z^{(i)}(T) = & \int_{F-4kT}^F \eta(E + A_0^{(i)}) (f_g - 1) dE \\ & + \int_F^{F+4kT} \eta(E + A_0^{(i)}) f_g dE. \end{aligned} \quad (34)$$

$$\begin{aligned} K_1 = & -\eta(F) \sum_i A_1^{(i)} A_0^{(i)} - \frac{1}{2} \left(\frac{d\eta}{dE} \right)_F \sum_i A_1^{(i)} [A_0^{(i)}]^2 - \frac{1}{6} \left(\frac{d^2\eta}{dE^2} \right)_F \sum_i A_1^{(i)} [A_0^{(i)}]^3 \\ & - \frac{8}{3} (kT)^2 \left(\frac{d^2\eta}{dE^2} \right)_F \sum_i A_1^{(i)} A_0^{(i)} - \dots \end{aligned} \quad (37)$$

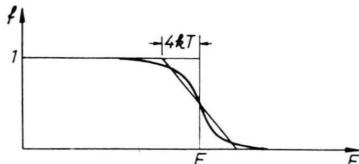


Abb. 7. FERMİ-Verteilung.

In erster Näherung hängt also die lokale Anisotropie quadratisch von der Temperatur ab und ist proportional der Krümmung der Zustandsdichte-Energie-Kurve an der FERMİ-Grenze *.

Wenn die Temperatur T genügend groß wird, ist die Möglichkeit gegeben, daß das letzte Glied in (37) die anderen Glieder überwiegt. Bei entgegengesetzten Vorzeichen der Terme kann dann ein Wechsel des Vorzeichens von K_1 auftreten. Wir wol-

Benutzt man die oben eingeführte Reihenentwicklung für $\eta(E)$, so erhält man schließlich für die Änderung der Zustandszahlen der verschiedenen Niveaus als Funktion der Temperatur

$$\begin{aligned} \Delta Z^{(i)}(T) = & \frac{8}{3} (kT)^2 \left(\frac{d\eta}{dE} \right)_F \\ & + \frac{8}{3} (kT)^2 A_0^{(i)} \left(\frac{d^2\eta}{dE^2} \right)_F + \dots, \end{aligned} \quad (35)$$

wobei die Verschiebung des FERMI-Niveaus nicht berücksichtigt ist. Wie man leicht sieht, wird bei Berücksichtigung der Verschiebung des FERMI-Niveaus in erster Näherung kein Beitrag zur Anisotropie geleistet, da hierbei ein in den $A_0^{(i)}$ symmetrischer Term auftritt, der wegen $\Sigma A_1^{(i)} = 0$ keinen Anlaß zu einer zusätzlichen Anisotropie gibt. Mit Hilfe von (23) und (35) wird nun der temperaturabhängige Anteil der lokalen Anisotropie

$$\Delta K_1(T) = -\frac{8}{3} (kT)^2 \left(\frac{d^2\eta}{dE^2} \right)_F \sum_i A_1^{(i)} A_0^{(i)} - \dots.$$

Für die gesamte lokale Kristallenergie bei Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit ergibt sich also mit (27)

len nun abschätzen, wie groß bei Nickel $(d^2\eta/dE^2)_F$ sein müßte, damit bei $T = 400^\circ\text{K}$ Vorzeichenwechsel auftritt. Nehmen wir an, daß $|\delta/B| = 50$ ist, so ergibt sich $(d^2\eta/dE^2)_F = -80 \cdot 10^{36}$ Zust./erg³. Dies würde bedeuten, daß $d\eta/dE$ in dem Energieintervall $|B| = 6 \cdot 10^{-14}$ erg um $4,8 \cdot 10^{24}$ Zust./erg² zunehmen würde. Bei einem gemeinsamen d-Band würde also die Anisotropie in diesem Bereich stark zunehmen. Es ist aber nicht gesagt, ob bei Legierungen auch die Einzelheiten der Bandstruktur erhalten bleiben. Die oben durchgeführte Näherung ist auch zu grob, um den genauen Verlauf der Temperaturabhängigkeit diskutieren zu können. In Fällen wie bei Nickel, wo die beiden ersten Terme entgegengesetztes Vorzeichen besitzen, besteht aber auf jeden Fall die Möglichkeit, daß der temperaturabhängige

* Nachdem das Manuskript im Druck vorlag, wurde der Autor auf eine Arbeit von W. J. CARR, JR., Phys. Rev. **109**, 1971 [1958], aufmerksam. CARR nimmt für K_1 lokal eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur an, ohne einen theoretischen Grund dafür anzugeben. Durch genaue Un-

tersuchung des experimentellen Verlaufs von K_1 in der Nähe von $T=0$ könnte entschieden werden, ob in der Entwicklung von $K_{1,\text{lokal}}(T)$ für tiefe Temperaturen ein linearer Term enthalten ist.

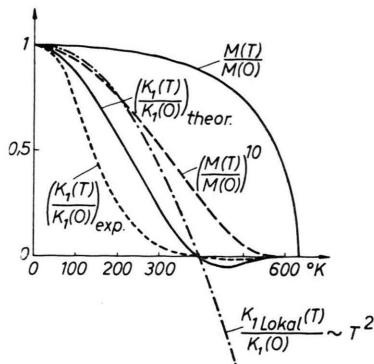


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Kristallenergie von Ni.

Term so groß wird, daß ein Umschlag des Vorzeichens der Anisotropie eintritt. Wie sich dies, bei

alleiniger Berücksichtigung des quadratischen Terms in T , auf die makroskopische Kristallenergie von Nickel auswirkt, ist in Abb. 8 dargestellt. Auch die Abweichung vom $[M(T)/M(0)]^{10}$ -Gesetz bei Eisen, die erst kürzlich von GRAHAM²⁸ gefunden wurde, könnte auf diese Weise durch den temperaturabhängigen Teil von $K_{1,\text{lokal}}$ erklärt werden.

Herrn Professor Dr. U. DEHLINGER danke ich für sein ständiges Interesse am Fortgang der Arbeit und für zahlreiche Anregungen. Herrn Prof. Dr. J. KELLER und Herrn Prof. Dr. A. SEEGER möchte ich für wertvolle Hinweise danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für finanzielle Unterstützung.

²⁸ C. D. GRAHAM, Phys. Rev. **112**, 1117 [1958].

Hall-Effekt in Halbleitern mit p-n-Übergang

VON OTFRIED MADELUNG *

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG., Erlangen
(Z. Naturforsch. **14 a**, 951—958 [1959]; eingegangen am 26. September 1959)

Die Theorie des HALL-Effektes in Halbleitern wird auf den Fall verallgemeinert, daß der Halbleiter einen oder mehrere p-n-Übergänge enthält, die so orientiert sind, daß die von den gekreuzten Feldern herrührende LORENTZ-Kraft senkrecht zu ihnen gerichtet ist. Es zeigt sich zunächst, daß die Aufnahme der für die Erzeugung der HALL-Feldstärke notwendigen Zusatz-Raumladungen in dem Raumladungsgebiet des Übergangs (wie auch in dem Raumladungsgebiet einer SCHOTTKYSCHEN Sperrsicht) ohne einen anomalen Beitrag zur HALL-Spannung erfolgt, daß jedoch ein zusätzliches floating-Potential auftritt, wenn in den Homogengebieten beiderseits des Übergangs ambipolare Ströme verschiedener Größe fließen. Dieses floating-Potential ist der HALL-Spannung des schwächer dotierten Gebietes (genauer des Gebietes, in dem der größere ambipolare Strom fließt) entgegengerichtet und kann unter günstigen Umständen die HALL-Spannung dieses Gebietes kompensieren, besonders dann, wenn die Beweglichkeit der Minoritätsträger die der Majoritätsträger weit übersteigt.

Die Theorie wird für verschiedene Grenzfälle diskutiert und ihre Anwendungsmöglichkeit zur Deutung des von FOLBERTH und WEISS gefundenen doppelten Nulldurchgangs des HALL-Koeffizienten von p-InAs besprochen.

Das Auftreten einer HALL-Spannung in festen Körpern beruht auf der Forderung, daß senkrecht zum angelegten Magnetfeld und zum primären elektrischen Feld kein Ladungstransport stattfinden darf. Diese Forderung bedeutet in Störstellenhalbleitern ein Verschwinden der Komponenten des Teilchenstromes in dieser Richtung. In gemischten Halbleitern dagegen kann ein ambipolarer Elektron-Loch-Paar-Strom fließen, da ein solcher keine Ladung mit sich führt. Ambipolare Ströme wurden zuerst von WELKER¹ für den Fall des Eigenhalbleiters in die

Theorie des HALL-Effektes eingeführt (magnetische Sperrsicht), und später von BANBURY, HENISCH und MANY² und von LANDAUER und SWANSON³ für gemischte Leiter diskutiert.

Die LORENTZ-Kraft eines elektromagnetischen Feldes ist nicht die einzige Ursache für das Auftreten ambipolarer Ströme in Halbleitern. Temperaturgradienten rufen in gemischten Halbleitern einen gleichgerichteten Strom von Elektronen und Löchern hervor, dessen Bedeutung für den Energietransport bei der Wärmeleitung zuerst von PRICE⁴ erkannt

* Neue Adresse: Institut für Struktur der Materie, Universität Marburg/Lahn, Renthof 5.

¹ H. WELKER, *L'onde électrique* **30**, 309 [1950]; Z. Naturforsch. **6 a**, 184 [1951].

² P. C. BANBURY, H. K. HENISCH u. A. MANY, Proc. Phys. Soc., Lond. **66 a**, 753 [1953].

³ R. LANDAUER u. J. SWANSON, Phys. Rev. **91**, 555 [1953].

⁴ P. J. PRICE, Phil. Mag. **46**, 1252 [1955].