

DEUTSCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN ZU BERLIN

Forschungsbereich Kosmische Physik

ZENTRALINSTITUT PHYSIK DER ERDE

Veröffentlichungen des Zentralinstituts Physik der Erde

Nr. 6

**Untersuchungen über den Einfluß eines homogenen Magnetfeldes
auf das orientierte Wachstum von Magnetit und Hämatit
unterhalb der CURIE - bzw. NÉEL- Temperatur**

von

Richard Wäsch

Als Manuskript gedruckt
Potsdam 1971

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	6
2. Züchtungsmethode	7
2.1. Kristallzüchtung im geschlossenen System	8
3. Thermodynamische Abschätzung der Versuchsbedingungen	10
4. Apparative Voraussetzungen	13
4.1. Transportofen	13
4.2. Temperaturmessung und -kontrolle	14
4.3. Elektromagnet	14
5. Durchführung der Experimente	15
5.1. Apparative Voraussetzungen für die Untersuchung der Ausgangs- und Endsubstanzen	16
5.1.1. Goniometrische Vermessungen	16
5.1.2. Röntgenographische Untersuchungen	16
5.1.3. Mikroskopische Untersuchungen	16
6. Verwendete Substanzen	17
6.1. Magnetit	17
6.1.1. Vorbehandlung des Magnetits	17
6.2. Hämatit	18
6.2.1. Vorbehandlung des Hämatits	18
6.3. Magnetische Untersuchung beider Ausgangssubstanzen	18
7. Ergebnisse bei der Einkristallzüchtung von Magnetit und Hämatit im Magnetfeld	20
7.1. Wachstumsformen	20
7.2. Orientierung	20
8. Kristallographische und magnetische Eigenschaften von Magnetit und Hämatit	23
8.1. Kristallographische Struktur des Magnetits	23
8.2. Kristallographische Struktur des Hämatits	24
8.3. Magnetokristalline Anisotropie	25
8.3.1. Temperaturabhängigkeit der Kristallanisotropie	28
8.4. Übersicht über die wichtigsten strukturellen und magnetischen Eigenschaften von Magnetit und Hämatit	29
9. Magnetische Struktur und Eigenschaften kleiner Teilchen	31
9.1. Magnetisierungsvorgang	32
9.2. Anisotropie	34
9.3. Superparamagnetismus	35
9.3.1. Magnetisierungsvorgang in Superparamagnetika	35
10. Deutung der Ergebnisse	37
10.1. Abschätzung kritischer Teilchengrößen	37
10.1.1. Allgemeines zur kritischen Teilchengröße	37

	Seite	
10.2.	Berechnung kritischer Teilchengrößen von Magnetit	38
10.3.	Kritische Teilchengröße von Hämatit	41
10.3.1.	Berechnung der kritischen Teilchengröße von Hämatit	43
10.4.	Abschätzung und Vergleich der magnetischen und thermischen Energie	46

Bildanhang

Literaturverzeichnis

Zusammenfassung

Am Beispiel des Magnetits und Hämatits wird der Einfluß eines homogenen Magnetfeldes auf Wachstum und Orientierung untersucht. Die Kristalle wurden mit Hilfe chemischer Transportreaktionen bei 500 °C und Feldstärken von 0 - 4000 Oe gezüchtet. Magnetfelder dieser Stärke üben auf Wachstum und Orientierung beider Mineralien keinen Einfluß aus. Die experimentellen Ergebnisse werden im Hinblick auf das magnetische Verhalten kleiner Teilchen diskutiert. Dabei zeigt sich, daß die Kristallite bereits fest auf eine Unterlage (Quarzglassträger bzw. Ampullenwand) aufgewachsen sind, wenn sie noch superparamagnetisches Verhalten zeigen.

Summary

Exemplarily for magnetite and hematite the influence of a homogeneous magnetic field on growth and orientation was studied. The crystals grow with the support of chemical transport reactions at 500 °C and field strengths of 0 until 4000 Oe. Magnetic fields of such strengths do not give any control to growth and orientation of both of these minerals. The results of the experiments are discussed with regard to the magnetic behaviour of the particles. It turns out that the crystallites are already fixed at a base (quartz-glass carrier or ampoule wall respectively) when they still show a superparamagnetic behaviour.

Sommaire

L'influence d'un champ magnétique sur la croissance et l'orientation est recherchée au cas de magnétite et de sesquioxyde $\text{Fe}_2\text{O}_3-\alpha$ (hematite). Les cristaux sont élevés à l'aide de réactions de transport chimiques. La température est près de 500 °C et l'intensité du champ s'étend de 0 à 4000 oersted. Des champs magnétiques de cette intensité n'ont pas d'influence sur la croissance et l'orientation de ces deux minéraux. Les résultats expérimentaux sont discutés à l'égard de l'attitude des particules petites. À cela il paraît que les cristallites sont déjà fixés sur le fond (porteur de quartz resp. paroi d'ampoule) pendant qu'ils sont encore superparamagnétiques.

Резюме

На примере магнетита и гематита исследуется влияние однородного магнитного поля на рост и ориентацию. Кристалл выращивается химическими реакциями переноса при температурах 500 °C и напряженности поля в 0 - 4000 Oe. Магнитные поля такой напряженности не имеют никакого влияния на ориентацию этих двух минералов. Результаты экспериментов обсуждаются с целью выявления поведения маленьких частиц. При этом оказывается, что кристаллы уже в состоянии сверхмагнитного поведения твердо приращены к подкладке (носитель из кварцевого стекла, стенка ампулы).

1. Einleitung

In den letzten Jahren ist eine relativ junge Wissenschaftsdisziplin - die paläomagnetische Forschung - immer mehr in den Vordergrund getreten. Sie versucht, unsere Erkenntnisse von den magnetischen Eigenschaften der festen Erde vom Gesichtspunkt des Gesteinsmagnetismus aus zu erweitern. Die Klärung dieses außerordentlich komplexen Problems erfordert naturgemäß umfangreiche, bis ins Detail gehende Untersuchungen.

Überprüft man die Fachliteratur insbesondere der letzten Jahre, so ist deutlich die Tendenz zu immer größerer Spezialisierung erkennbar. Neben relativ wenigen, nicht hoch genug einzuschätzenden Überblicksarbeiten [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8] über größere Komplexe erscheinen in jedem Jahr immer mehr Publikationen, die sich mit verhältnismäßig eng umgrenzten Fragestellungen befassen. Ein großer Teil dieser Arbeiten enthält die Beschreibung experimenteller Ergebnisse und deren Sammlung. Entsprechende Versuche zur komplexen Interpretation werden dagegen seltener unternommen.

Die vorliegende Arbeit behandelt einen kleinen Bereich in diesem breiten Spektrum. Unter Berücksichtigung von mineralogischen (kristallographischen und kristallchemischen), strukturphysikalischen und magnetischen Ergebnissen wird der Einfluß eines homogenen Magnetfeldes auf das Wachstum und insbesondere auf die Orientierung von Magnetit (Fe_3O_4) und Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) untersucht. Dabei erwies es sich als notwendig, eine Züchtungsmethode zu benutzen, die es gestattet, einerseits große, gut zu beobachtende Kristalle zu erhalten und andererseits Züchtungstemperaturen zu realisieren, die unterhalb der CURIE- bzw. NEEL-Temperatur liegen. Hinzu kam noch der Wunsch, nach Möglichkeit eine in der Natur vorkommende Entstehungsart der genannten Kristalle labormäßig anzuwenden. Um diese Forderungen zu erfüllen, wurde zur Züchtung der Kristalle die Methode der "chemischen Transportreaktionen" benutzt.

2. Züchtungsmethode

Chemische Transportreaktionen sind dadurch gekennzeichnet, daß ein fester oder flüssiger Stoff A mit Gasen unter Bildung nur gasförmiger Reaktionsprodukte reagiert und anschließend an anderer Stelle des Systems Rückreaktion unter Abscheidung von A stattfindet:



Bei den angewendeten Temperaturen besitzt der Ausgangsstoff A keinen merklichen Sättigungsdruck. Der Bodenkörper wird mit Hilfe chemischer Reaktionen transportiert. Voraussetzungen für das Zustandekommen eines solchen Reaktionsablaufes sind die Reversibilität der heterogenen Reaktion und ein Konzentrationsgefälle. Dies kann erreicht werden durch unterschiedliche Temperaturen im Auflösungs- und Abscheidungsraum, durch Änderung der Druckverhältnisse oder Differenzen in der freien Bildungsenthalpie.

Zerlegt man den gesamten Ablauf der Einkristallsynthese, so kann man im großen und ganzen vier Teilschritte unterscheiden:

1. Die Ausgangssubstanz - sie liegt meist in polykristalliner Form vor - wird in eine disperse Phase hoher Beweglichkeit übergeführt. In diesem Falle handelt es sich um gasförmige Phasen.
2. Um wieder von der mobilen Gasphase in die feste Phase übergehen zu können, muß sich die Gasphase an einem metastabilen Punkt ihres Zustandsdiagramms befinden, woraus ein Unterschied im chemischen Potential beider Phasen resultiert. Dieser im allgemeinen mit Übersättigung bezeichnete Zustand kann mit unterschiedlichen Mitteln erreicht werden.
3. Aus dem unter 2. beschriebenen Vorgang geht der Prozeß der Keimbildung hervor. In der Gasphase entstehen ständig Aggregate der festen Endphase, die sich im allgemeinen wieder auflösen. Erst wenn sie eine überkritische Größe erreicht haben und dadurch energetisch stabil geworden sind, können Keime, wenn Störungen ausbleiben, weiterwachsen und sich zu einem Kristall entwickeln. - Die Keimbildungswahrscheinlichkeit und Wachstumsgeschwindigkeit sind abhängig von der Temperatur und der Übersättigung. Ist die Übersättigung sehr hoch, so setzt spontane Keimbildung ein. Senkt man die Übersättigung sukzessive herab, kommt man schließlich in einen Bereich, in dem bei endlicher Wachstumsgeschwindigkeit noch keine Keimbildung einsetzt. Diesen metastabilen Bereich nennt man OSTWALD-MIERS-Bereich. Gibt man einen Kristallkeim vor und bleibt während des gesamten Wachstumsprozesses in diesem Gebiet, so ist eine der wichtigsten Voraussetzungen für einwandfreies Kristallwachstum erfüllt. Wenn es experimentell nicht möglich (oder nicht erwünscht) ist, einen Impfkristall einzusetzen, dann unterschreitet man den OSTWALD-MIERS-Bereich geringfügig, um die (spontane) Keimbildung einzuleiten. Danach kehrt man wieder in den OSTWALD-MIERS-Bereich zurück und läßt die gebildeten Keime zu Kristallen weiterwachsen. Die letztere Methode wurde bei den zur vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimenten angewendet.
4. Für die Ausbildung großer Einkristalle ist es notwendig, den metastabilen Übersättigungsbereich der dispersen Phase über lange Zeiten aufrechtzuerhalten. Die erforderliche Zeit wird bestimmt durch die Wachstumsgeschwindigkeit der am langsamsten wachsenden Flächen des jeweiligen Kristalls.

Wie schon oben erwähnt, ist Gasbewegung Voraussetzung für den Bodenkörpertransport. Man unterscheidet deshalb zwischen Verfahren, die die Strömung bzw. die Diffusion oder die thermische Konvektion für den Transport anwenden. In der vorliegenden Arbeit wurde die Diffusionsmethode benutzt.

Die Gasbewegung durch Diffusion erfordert geschlossene Systeme. In diesem Falle wurden abgeschmolzene Quarzrohre verwendet. Der Vorteil dieser Verfahren liegt darin, daß mit kleinen Mengen Lösegas sehr reine Kristalle gezüchtet werden können. Verunreinigungen können während des Versuchs nicht eingeschleppt werden. Infolge einer hohen Ausbeute des Ausgangsbodenkörpers ist der Materialbedarf gering.

2.1. Kristallzüchtung im geschlossenen System

Auf die theoretischen Grundlagen wie Thermodynamik, Gasdynamik und Reaktionskinetik soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden. Diese Probleme sind von anderen Autoren (NITSCHKE [9], SCHÄFER [10, 11]) hinreichend diskutiert worden.

Im geschlossenen System sind, nachdem das Reaktionsrohr gefüllt wurde, nur noch die Temperaturen T_1 und T_2 variierbar. Kommt es im wesentlichen auf einen reinen Massentransport an, so sind die Grenzen relativ weit gesteckt. Bei der Kristallzüchtung ist das nicht mehr der Fall, da noch zusätzliche Forderungen hinsichtlich Keimbildung, Wachstumsgeschwindigkeit und Habitus der Kristalle hinzukommen. Geht man davon aus, daß kein Impfkristall in die Wachstumszone eingebracht wurde, wie es bei den hier vorliegenden Experimenten der Fall ist, so liegen folgende Verhältnisse vor (NITSCHKE [9]): Ändert man die Temperatur der Wachstumszone T_2 langsam um ΔT , dann setzt der Transportmechanismus ein. Bei einer kritischen Temperatur ($\Delta T_{\text{krit.}}$), wenn die Übersättigung σ ebenfalls auf $\sigma_{\text{krit.}}$ gestiegen ist, setzt spontane Keimbildung ein. Das bedeutet, daß der OSTWALD-MIERS-Bereich verlassen wird. Betrachtet man nun (vereinfachend) die Wachstumsgeschwindigkeit V einer Kristallfläche F

$$(2) \quad V(\sigma) = dx/dt \quad [\text{cm/s}]$$

als Funktion der Übersättigung, so ergibt sich für die Wachstumsrate des gesamten Kristalls (m_{Kristall})

$$(3) \quad m_{\text{Kristall}} = V \cdot F \cdot \rho$$

mit ρ = Dichte. Bei idealen Verhältnissen, das heißt, wenn der Kristall unter den jeweiligen Bedingungen mit maximaler Geschwindigkeit wächst, sind Materialtransport (oder Materialangebot) m_{Tr} , Kristallwachstumsrate m_{Kr} und maximale Wachstumsrate m_{max} gleich groß. Für den oben angeführten Fall würde das bedeuten, daß zu Beginn des Experiments $m_{\text{Tr}} > m_{\text{Kr max}}$ ist. Sobald aber die Gesamtfläche der Keime so groß ist, daß $m_{\text{Tr}} = m_{\text{Kr}}$, wird die kritische Übersättigung wieder überschritten, man befindet sich wieder im OSTWALD-MIERS-Bereich, und die Keimbildung hört auf. Hinzu kommt noch, daß bei Experimenten, bei denen der Gastransport im wesentlichen durch Diffusion vonstatten geht, das Materialangebot begrenzt bleibt und keine allzu starke Keimbildung einsetzen kann. Man kann hier nach NITSCHKE [9] in gewissen Grenzen von einem System sprechen, das sich selbst in der Weise regelt, daß Überschreitungen von $\sigma_{\text{krit.}}$ nach kurzer Zeit wieder beseitigt werden.

Daraus ergeben sich für die Kristallzüchtung in geschlossenen Systemen folgende Forderungen:

- a) ΔT muß so eingestellt werden, daß die kritische Übersättigung nicht erreicht wird.
- b) Der Gasaustausch muß eine maximale Wachstumsgeschwindigkeit ermöglichen.
- c) Durch genaue Temperaturregelung muß eine optimale Kristallisationstemperatur erreicht werden.

3. Thermodynamische Abschätzung der Versuchsbedingungen

Die Reaktion



ist bereits von SCHÄFER [10] untersucht worden. Die allgemeine Form der Reaktion kann mit



angegeben werden. Die einzige kondensierte Phase ist A. k und l werden voneinander abhängig, wenn zur festen Phase A noch B als Transportgas vorgegeben wird. Dabei gilt die Annahme, daß die Diffusion ohne Änderung der Gleichgewichtsdrücke stattfindet. Das Gleichgewicht der Reaktion (4) ist von SCHÄFER [11] gemessen worden. Danach gilt für die Gleichgewichtskonstante K_p

$$(6) \log K_p = \log \frac{P_{\text{FeCl}_3}^2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^3}{P_{\text{HCl}}^6} = -0,054 - 6411/T.$$

Daraus erhält man K_p für die bei den eigenen Versuchen vorliegenden Temperaturen von 973, 873 und 773 °K zu

$$\log K_{973} \text{ °K} = -6,643,$$

$$\log K_{873} \text{ °K} = -7,629,$$

$$\log K_{773} \text{ °K} = -8,593.$$

Hiermit lassen sich die Partialdrücke des FeCl_3 in Abhängigkeit vom Gesamtdruck berechnen. Die Werte lauten:

$$P_{\text{FeCl}_3} (973) = 8,43 \cdot 10^{-5} \text{ at},$$

$$P_{\text{FeCl}_3} (873) = 5,58 \cdot 10^{-5} \text{ at},$$

$$P_{\text{FeCl}_3} (773) = 2,78 \cdot 10^{-5} \text{ at}.$$

Man benutzt einen mittleren Erfahrungswert des Diffusionskoeffizienten von $D_0 = 0,1 \text{ cm}^2/\text{s}$. Weiterhin setzt man voraus, daß neben Fe_2O_3 wasserfreies HCl-Gas eingesetzt wird. Daraus folgt aus der Stöchiometrie, daß $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,5 P_{\text{FeCl}_3}$ ist.

Mit Hilfe dieser Bedingungen erhält man bei Berechnung nach der Beziehung von HAUPTMANN, SCHMIDT und BANERJEE [12]

$$(7) R_T = \frac{j}{k} M \frac{D_0}{\Sigma P} \left(\frac{T_M}{T_0}\right)^{1,8} \frac{(P_2 - P_1) \cdot q \cdot 3,6 \cdot 10^6}{S P T_M}$$

eine Transportrate von 1,3 mg/h. Es bedeuten:

R_T = Transportrate in mg/h,

$\frac{j}{k}$ = stöchiometrisches Verhältnis aus der Reaktionsgleichung,

M = Molekulargewicht der transportierten Probe,

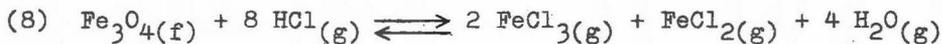
D_0 = Diffusionskoeffizient ($0,1 \text{ cm}^2/\text{s}$),

T_M = mittlere Temperatur in der Ampulle (873 °K),

- ΣP = Gesamtdruck in der Ampulle bei T_M ,
 $\Delta p(P_2 - P_1)$ = Partialdruckdifferenz des FeCl_3 bei T_1 und T_2 ,
 q = Querschnitt der Ampulle ($0,502 \text{ cm}^2$),
 s = Diffusionsstrecke (7 cm),
 R = Gaskonstante.

Der durch das Experiment ermittelte Wert ergab $1,8 \text{ mg/h}$. Im Laufe der Zeit erwies es sich als günstig, mit kleinen Übersättigungen und damit geringer Keimbildung und langsamem Kristallwachstum zu arbeiten, um die Kristallite so lange wie möglich beweglich zu halten (siehe Diskussion). Deshalb wurden die Versuchsbedingungen in entsprechender Weise verändert und Transportraten realisiert, die bei $0,5 \text{ mg/h}$ und darunter lagen.

Die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion



sind bisher nicht bekannt. Aus diesem Grunde ist es auch nicht möglich, Berechnungen über den Transporteffekt anzustellen. Versuche von NOACK [13] und insbesondere von HAUPTMANN [14] zeigten, daß in diesem System beträchtliche Transporteffekte erreichbar sind. So gelingt es, bei den folgenden Bedingungen

- Auflösungstemperatur T_1 = $1000 \text{ }^\circ\text{C}$,
 Abscheidungstemperatur T_2 = $800 \text{ }^\circ\text{C}$,
 Anfangsdruck $P_{\text{HCl}}(298 \text{ }^\circ\text{K})$ = 150 Torr,
 Ampullendurchmesser = 0,8 cm,
 Diffusionsstrecke = 7 cm

einen beachtlichen Stofftransport von $1,7 \text{ mg/h}$ zu erhalten. Senkt man Auflösungs- und Abscheidungstemperatur auf 700 bzw. $500 \text{ }^\circ\text{C}$ und stellt auch die anderen Parameter entsprechend ein, dann sinkt der Transporteffekt, und man muß längere Versuchszeiten in Anspruch nehmen. Die unter diesen Voraussetzungen erreichten Transportraten lagen zwischen $0,1$ und $0,3 \text{ mg/h}$.

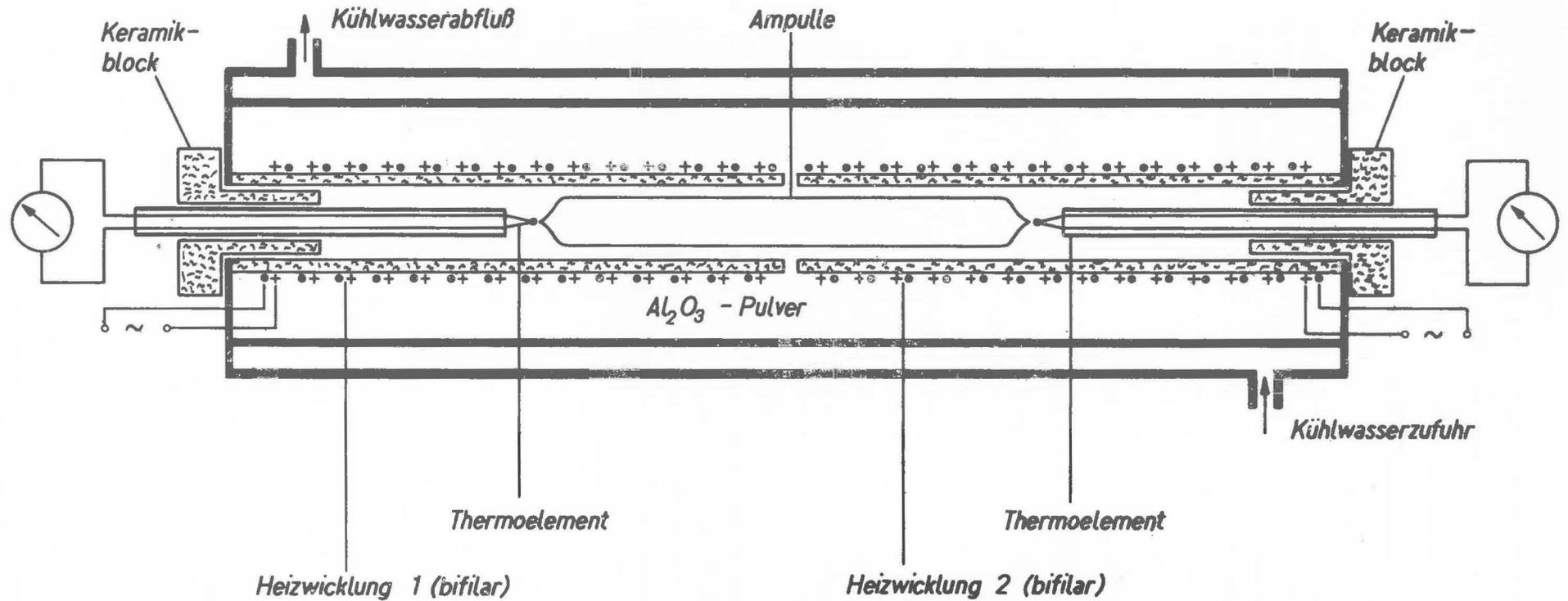


Abb. 1. Schematische Darstellung des Transportofens

4. Apparative Voraussetzungen

4.1. Transportofen

Zur Erzeugung des notwendigen Temperaturgefälles wurde ein speziell für die Kristallzüchtung im Magnetfeld konstruierter Ofen (Abb. 1) verwendet. Der Ofenraum besteht aus zwei Sinterkorund-(Kawenit-S-)Rohren mit einem Innendurchmesser von 20 mm und einer Länge von 180 mm. Die Rohre tragen eine mit einer Steigung von 0,8 mm bifilar gewickelte Heizwendel aus Kanthal A₁ (Durchmesser 0,4 mm). Der Abstand zwischen beiden Heizzonen beträgt 5 mm und ist mit Asbest ausgefüllt. Der gesamte Heizteil wird durch zwei Messingringe mit Hilfe langer Spanschrauben gehalten und von einem doppelwandigen Messingrohr umgeben. Der Raum zwischen Heizteil und Außenverkleidung ist mit Aluminiumoxid ausgefüllt. Diese Wärmeisolierung reichte aber wegen des aus apparativen Gründen (größtmöglicher Abstand der Magnetpole) geforderten Gesamtaußendurchmessers von 100 mm nicht aus, und so mußte der Ofen zusätzlich mit Wasser gekühlt werden. Alle für den Bau der Anlage verwendeten Metallteile bestehen aus hochreinem, eisenfreiem Messing, um ein homogenes Magnetfeld zu garantieren. Der Ofen wurde so zwischen den Polen des Elektromagneten (nach P. WEISS) plaziert, daß sich die Wachstumszone des Reaktionsrohres in der Mitte zwischen beiden Polen befand (Abb. 2). Die beiden Heizwicklungen wurden über zwei Regeltransformatoren gespeist,

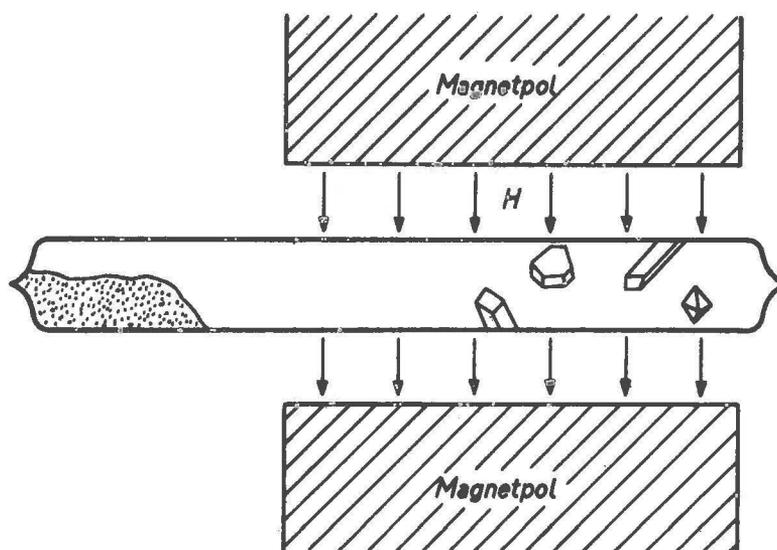


Abb. 2. Lage der Ampulle im Magnetfeld

die wiederum an einen Spannungskonstanthalter angeschlossen waren. Die Temperaturen konnten damit auf etwa ± 5 °C konstant gehalten werden.

4.2. Temperaturmessung und -kontrolle

Alle Temperaturen wurden mit Pt/Pt-Rh-Thermoelementen gemessen. Um Fehler soweit wie möglich auszuschließen, wurden die Thermoelemente mit Hilfe von Verbindungen, deren Schmelzpunkte bekannt sind, geeicht. Während der Transportversuche befanden sich die Meßstellen an den Enden der Ampulle.

Zur Ermittlung des Temperaturgradienten wurde der Temperaturverlauf im gesamten Ofenrohr bei festen Strom- und Spannungswerten mit mehreren Thermoelementen geprüft. Dieser Test fand in regelmäßigen Abständen statt.

4.3. Elektromagnet

Das benötigte homogene Magnetfeld wurde mit Hilfe eines Elektromagneten nach P. WEISS hergestellt. Auf einem U-förmigen Joch befinden sich die beiden Spulen mit den Polkernen. Die Polkerne lassen sich in horizontaler Richtung mit Hilfe zweier Handräder bewegen. Die Feldstärke ist über einen Schiebewiderstand kontinuierlich regelbar. Benutzt man kegelförmige Polkerne und ist der Abstand zwischen beiden Polen nicht groß (etwa 1 cm), so kann man Feldstärken bis 15 kOe erreichen. Eine solche Anordnung war jedoch bei den zu dieser Arbeit durchgeführten Experimenten nicht möglich. Um über einen größeren Bereich homogene Felder zu erzeugen, müssen zylindrische Polkerne (10 cm Durchmesser) verwendet werden. Ihr Abstand beträgt 10 cm, wenn der Transportofen dazwischengesetzt wird. Der Vorteil der zylindrischen Polkerne besteht darin, daß man im eigentlichen Ofenraum über einen Bereich von etwa 5 cm ein homogenes Feld erzeugen kann. Nachteilig wirkt sich diese Anordnung auf die Feldstärke aus, denn bei voller Belastung des Elektromagneten wird im geheizten Ofen eine maximale Feldstärke von etwa 6 kOe erreicht. Da jedoch für die Orientierungsuntersuchungen nur ein wesentlich geringerer Feldstärkebereich erforderlich ist, war diese Anordnung die optimale apparative Lösung.

5. Durchführung der Experimente

Die Versuche wurden in der Weise vorgenommen, wie sie bei SCHÄFER [15], NOACK [13] und NITSCHKE [9] beschrieben sind. Alle Transportreaktionen fanden in Quarzampullen mit einem inneren Durchmesser von 8 mm und einer Länge von 100 mm statt. Die Ampullen wurden vorher gereinigt und danach mehrere Stunden mit Wasserdampf behandelt. Nach dem Anschmelzen eines Schliffs und Füllen mit der entsprechenden Menge pulverisierter Ausgangssubstanz (Fe_3O_4 bzw. Fe_2O_3) wurde der zu transportierende Bodenkörper im Rohr unter einem Vakuum von 10^{-5} bis 10^{-4} Torr bei 800°C über längere Zeit ausgeheizt, um flüchtige Beimengungen zu vertreiben. Anschließend wurde die Ampulle an eine Gasentwicklungsanlage angeschlossen, mit dem Reaktionsgas gefüllt und an einer vorbereiteten Kapillare abgeschmolzen.

Das Transportgas - in beiden Fällen wurde HCl verwendet - entsteht durch die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf festes Natriumchlorid. Mit Hilfe einer Vakuumpumpe (zweistufige Wasserstrahlpumpe) wird das HCl-Gas so lange durch die gesamte Apparatur gesaugt, bis man annehmen kann, daß nur noch vernachlässigbar kleine Luftmengen vorhanden sind. Während dieses Vorganges wird das Gas mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Das Reaktionsrohr wird dann mit HCl gefüllt und die überschüssige Menge bis zu dem am Hg-Manometer ablesbaren gewünschten Druck wieder abgesaugt. Das (wie schon beschrieben) abgeschmolzene Rohr wird danach in den Ofen eingeführt und an der durch den vorher festgelegten Temperaturgradienten bestimmten Stelle plaziert (Abb. 3). Nach Beendigung des Versuchs wurden die Ampullen im kalten Wasser abgeschreckt.

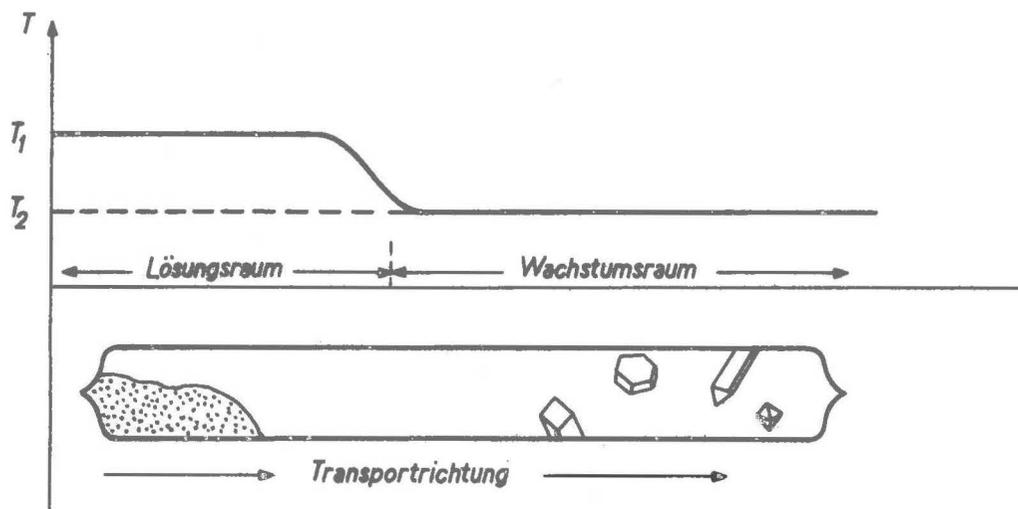


Abb. 3. Kristallzüchtung mit Hilfe chemischer Transportreaktionen in geschlossener Quarzampulle

5.1. Apparative Voraussetzungen für die Untersuchung der Ausgangs- und Endsubstanzen

5.1.1. Goniometrische Vermessungen

Die Untersuchungen der gezüchteten Magnetit- und Hämatitkristalle hinsichtlich ihrer Wachstumsformen (Tracht, Habitus) und der Orientierung erfolgte an einem ROW-Zweikreisgoniometer. Da die Kristalle zum Teil relativ klein waren (Kantenlänge zwischen 0,1 und 3 mm), wurde das Beobachtungsfernrohr durch ein Mikroskop ersetzt. Nachteilig wirkt sich bei dieser Anordnung die hohe Apertur des Systems aus. Dadurch reflektiert die jeweils auszumessende Fläche innerhalb eines größeren Bereichs. Man erhält aber hinreichend genaue Meßwerte, wenn zur Berechnung die gesamte Breite, innerhalb deren Reflexion auftritt, herangezogen wird.

5.1.2. Röntgenographische Untersuchungen

Zur genaueren Identifizierung der Ausgangs- und Endprodukte wurden DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen angefertigt.

5.1.3. Mikroskopische Untersuchungen

Ebenfalls für die Untersuchung der Orientierung der Kristalle wurde ein Binokular mit schwenkbarem Präparattisch benutzt. Die mikroskopische Beobachtung genügte, da die Kristalle hinreichend groß waren. Dagegen hätte die Anwendung röntgenographischer Methoden erhebliche Schwierigkeiten bereitet, weil die Abstände zwischen den einzelnen Kristallen zu groß waren, um bei der Untersuchung ein repräsentatives Bild zu erhalten.

6. Verwendete Substanzen

6.1. Magnetit

Als Ausgangssubstanz wurde für die eine Versuchsreihe Magnetit von alpinen Klüften (Kristalle) und von Kiruna verwendet. Die Entstehung in der Natur ist sehr verschiedenartig. In der Hauptsache wird er bei höheren Temperaturen gebildet. Teils primär, teils sekundär kann er bei der Metamorphose anderer Eisenminerale entstehen. Im einzelnen wird Magnetit magmatisch und kontaktpneumatolytisch, durch Regionalmetamorphose aus anderen Eisenminerale, durch Kontaktmetamorphose an Erguß- oder Tiefengesteinen, weniger in hoch temperiert gebildeten Gängen und auf alpinen Klüften und sehr selten primär in Sedimenten gebildet. Der Kirunamagnetit ist eine primär magmatische Bildung. Er wurde schmelzflüssig angereichert und als gesondertes Erzmagma unter Mitwirkung von vielen leichtflüchtigen Bestandteilen auch gesondert intrudiert [49]. - Geht man von der Stöchiometrie aus, enthält Fe_3O_4 71,4 % Fe. Durch diadoche Substitution kommen aber in wechselnden Verhältnissen und Mengen Mg, Mn, Ni, Zn, Al, Ti und V vor.

6.1.1. Vorbehandlung des Magnetits

Das kristalline Material (alpiner Magnetit) wurde nach dem Zerkleinern mit dem Mörser und der Behandlung im ARDENNE-Vibrator zu noch kleineren Kornfraktionen im Hochvakuum bei 800 °C mehrere Stunden ausgeheizt.

Um den Kirunamagnetit für Transportversuche benutzen zu können, waren wesentlich umfangreichere Vorbereitungen nötig. Die Magnetitkörner in diesem Erz sind sehr klein. Eine exakte Trennung von anderen Mineralien setzt deshalb eine Zerkleinerung unter eine kritische Korngröße voraus. Das hat zur Folge, daß die Adhäsion der Körner sehr groß und eine Trennung schwierig wird. Hinzu kommt, daß eventuell Verwachsungen mit anderen Mineralien möglich sind. Da aber für Transportversuche sehr reines Material erforderlich ist, wurde die Separationsmethode nach SCHREITER und VOLLSTÄDT [16] angewendet. Sie soll hier kurz beschrieben werden.

Das Erz wird mit einem Balancier bis zu einer Korngröße von etwa 1 mm zerkleinert. Anschließend erreicht man durch mehrstündiges Mahlen in einer Achatmühle (Retschmühle) eine Korngröße von 250 μm , und nach der Behandlung in einer Laborschwingmühle mit Hartporzellantöpfen haben die Körner eine Größe von 10 - 30 μm . Die jetzt folgende magnetische Grobseparation - das Gesteinspulver wird in Wasser aufgeschlämmt, und in die durch Rührer bewegte Flüssigkeit werden Ferritmagnete getaucht, an denen das magnetische Material haftet - erbringt ein Konzentrat mit 50 - 60 % Magnetit. Eine höhere Anreicherung erreicht man mit Hilfe von Elektromagneten (220 V, 0,5 A), und zwar ist eine Reinheit bis zu 90 % möglich.

Die Feinreinigung beginnt mit Hilfe des ARDENNE-Vibrators. Die hiermit erreichbare Korngröße liegt bei 1 μm . Man erfaßt auch die Verwachsungen, eine mikroskopische Untersuchung bestätigt das. Danach kann man durch Schwereretrennung mit einer CLERICI-Lösung (Dichte: 4,2 g/cm^3) durch mehrstündiges Zentrifugieren eine Reinheit von 99 % erreichen. - Die so gewonnene Ausgangssubstanz wird ebenfalls im Hochvakuum ausgeheizt.

Für die Versuche wurde zum größten Teil alpiner Magnetit verwendet. Der Kirunamagnetit diente nur bei einigen Experimenten als Vergleichssubstanz. Unterschiede in den Ergebnissen resultierten daraus allerdings nicht.

Die kristalline Substanz wurde im 2. Institut für Experimentalphysik der TU Dresden am Mikroanalysator quantitativ untersucht. Dabei ergab sich folgendes Bild:

Element	Fe	Ti	Cr	Mn	Ni	Co	V	Mg	Al
Masse-%	70,1	0,07	0,08	-	0,03	-	0,1	-	-

Die Elemente Mn, Co, Mg und Al konnten nicht nachgewiesen werden.

6.2. Hämatit

Auch hier wurde natürliches Material, und zwar Eisenglanz aus Elba, verwendet. Hämatit ist ein weitverbreitetes Eisenerz und kann auf mannigfache Art und Weise entstehen. Am wichtigsten sind hydrothermale und pneumatolytische Bildungen in Gängen, metasomatische an Kalken, vulkanische durch die Reaktion von Eisenchlorid und Wasserdampf. Häufig geht Fe_2O_3 auch aus der Umwandlung anderer Eisenminerale hervor, insbesondere durch Regionalmetamorphose sowie durch Entwässerung aus Limonit.

Der Eisenglanz aus Elba ist in Kontaktöfen bei nicht allzu hohen Temperaturen entstanden. Er ist sehr rein, kann aber durch diadoche Substitution etwas FeTiO_3 , MgTiO_3 u. a. enthalten.

6.2.1. Vorbehandlung des Hämatits

Für die Transportversuche wurden die Kristalle im Mörser grob zerkleinert und anschließend in der FRITSCH-Pulverisette mehrere Stunden zu Pulver zermahlen. Danach erfolgte die weitere Behandlung durch Ausheizen im Hochvakuum über längere Zeit bei 800°C , um Verunreinigungen und flüchtige Verbindungen zu beseitigen. Der als Ausgangsmaterial verwendete Hämatit wurde am Mikroanalysator des Stahlwerkes Hennigsdorf auf Verunreinigungen untersucht. Dabei ergaben sich für die Elemente Mn, Co, Ti, Ni, Cr, Zn und Al Anteile, die jeweils unter 0,1 Masse-% lagen.

6.3. Magnetische Untersuchung beider Ausgangssubstanzen

An beiden Substanzen - Magnetit und Hämatit - wurde die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Temperatur mit Hilfe der Thermomagnetwaage untersucht. Der dazu aufgenommene Kurvenverlauf ist in den Abb. 4 und 5 dargestellt. An beiden Kurven wird deutlich, daß die Magnetisierung am CURIE- bzw. NÉEL-Punkt Null wird. Das deutet ebenfalls darauf hin, daß beide Substanzen nur in sehr geringem Maße "verunreinigt" sein können.

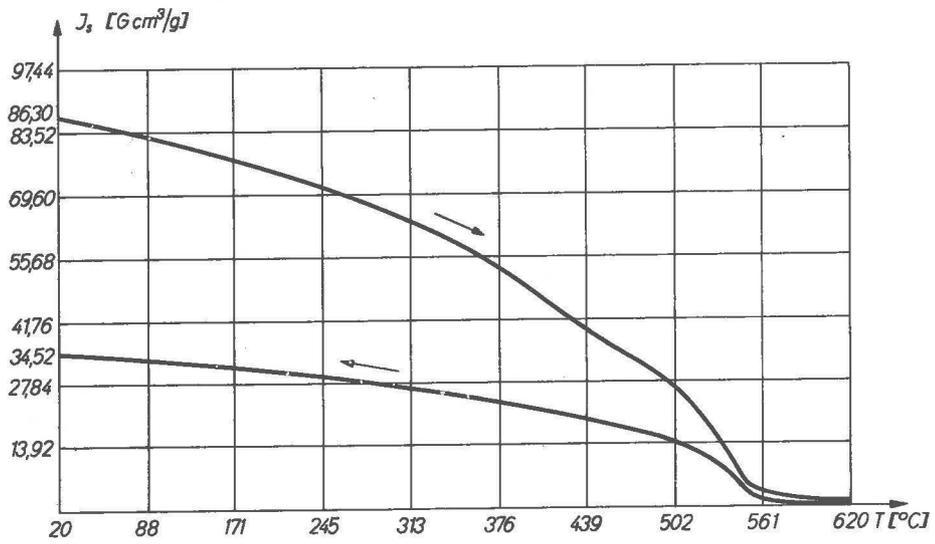


Abb. 4. Thermische Entmagnetisierung des Magnetits

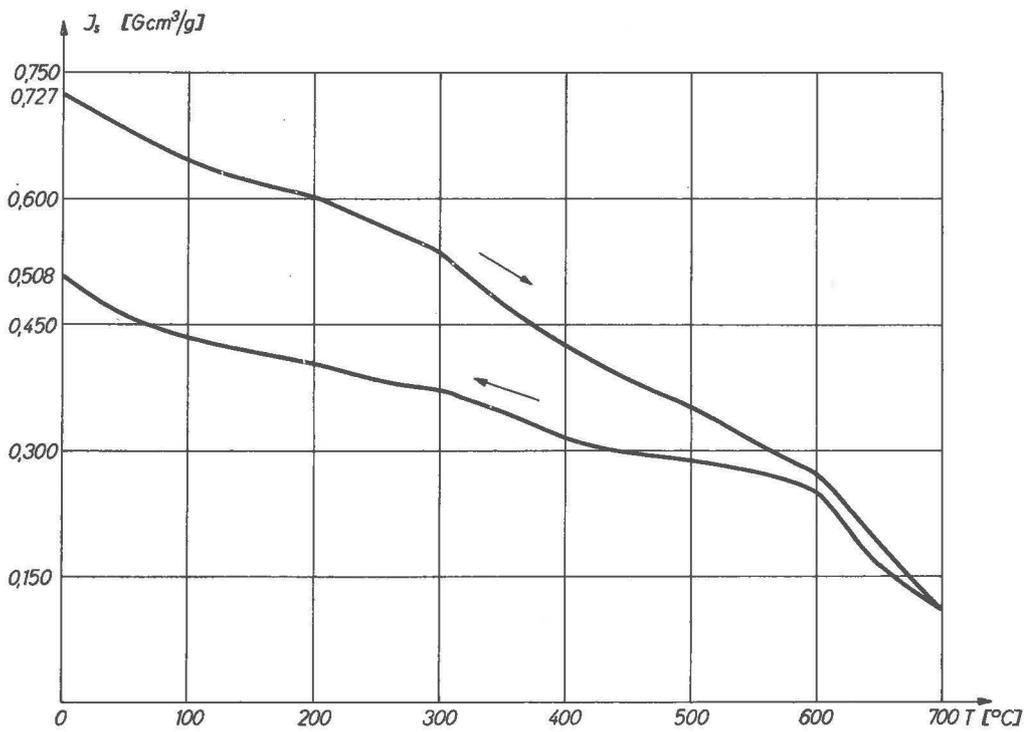


Abb. 5. Thermische Entmagnetisierung des Hämatits

7. Ergebnisse bei der Einkristallzüchtung von Magnetit und Hämatit im Magnetfeld

7.1. Wachstumsformen

Die in den Quarzampullen gezüchteten Magnetiteinkristalle unterscheiden sich in den auftretenden Formen nicht wesentlich von natürlichen Kristallen. Ein Unterschied besteht lediglich darin, daß in der Natur das Oktaeder $\{111\}$ die am häufigsten vorkommende Form ist, während bei den hier durchgeführten Experimenten das Rhombendodekaeder $\{110\}$ vorherrscht, was auch bei der Züchtung ohne Magnetfeld der Fall ist. Daneben treten sehr selten Oktaeder und Kombinationen von Oktaeder und Rhombendodekaeder auf. Die vorkommenden Formen sind in Abb. 6 schematisch dargestellt. Ebenfalls in nur geringer Anzahl waren Zwillingsverwachsungen, und zwar nach dem Spinellgesetz entstandene, zu finden. Die bei unterschiedlichen Feldstärken gezüchteten Kristalle werden in Bild 1 - 8 des Bildanhanges gezeigt.

Die gezüchteten Hämatitkristalle sind in ihren Formen sehr mannigfaltig. Die Kristalle sind gut ausgebildet und zeigen eine sehr wechselnde Tracht. Am häufigsten sind dipyramidale Kristalle mit $\{22\bar{4}3\}$ als Hauptform oder rhomboedrisch dick- und dünn tafelige Kristalle mit $\{10\bar{1}1\}$ als Hauptform. Seltener kommen würfelähnlich-rhomboidrische Kristalle und Kombinationen zwischen den genannten Formen vor. Die Grundtypen sind in Abb. 7 schematisch dargestellt. Die Bild 9 - 18 des Bildanhanges zeigen die gezüchteten Kristalle.

Die tafeligen Kristalle sind häufig nach $(10\bar{1}1)$ verzwillingt. Wie beim Wachstum des Magnetits ergibt sich auch hier keine Abhängigkeit der Kristallformen von den angewendeten Magnetfeldstärken. Die Kristalle besitzen den gleichen Habitus und die gleiche Tracht wie bei der Züchtung ohne Magnetfeld.

7.2. Orientierung

Um für die Untersuchung einer eventuellen Orientierung der Magnetit- und Hämatitkristalle bezüglich der Richtung des homogenen Magnetfeldes definierte Bedingungen zu erhalten, wurden in die Wachstumszone der Quarzampullen Trägerblättchen aus Quarzglas eingebracht. Sie wurden in unterschiedlicher Lage zur Richtung des Magnetfeldes orientiert, um Vergleiche über die Wirkung dieser Unterlage ziehen zu können (siehe Abb. 8). Hinzu kommt noch eine weitere Vergleichsmöglichkeit, denn die Kristalle wachsen außer auf dem Trägerblättchen sehr zahlreich auf der Ampullenwand auf, und hier ist ja von vornherein eine kontinuierliche Änderung der Lage des Trägers zur Magnetfeldrichtung gegeben.

Die Züchtungsversuche für Magnetit wurden bei Feldern zwischen 50 und 400 Oe durchgeführt. Schwächere und auch stärkere Felder sind nicht nötig, da die Unterschiede in der Magnetisierung zwischen "schwerer" und "leichter" Richtung (siehe Abschnitt 7.6.) bei Feldern unter 50 Oe zu gering sind und bei Feldern über 400 Oe alle Richtungen nahezu in gleichem Maße magnetisiert werden.

Die für alle Experimente repräsentativen Ergebnisse sind in Bild 1 - 8 des Bildanhanges dargestellt. Die Kristalle sind im gesamten Bereich von 50 bis 400 Oe in

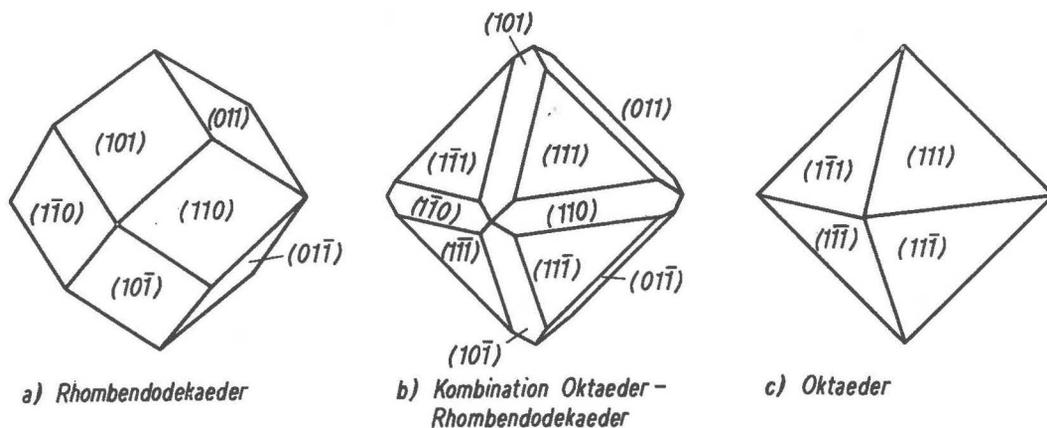


Abb. 6. Wachstumsformen des Magnetits

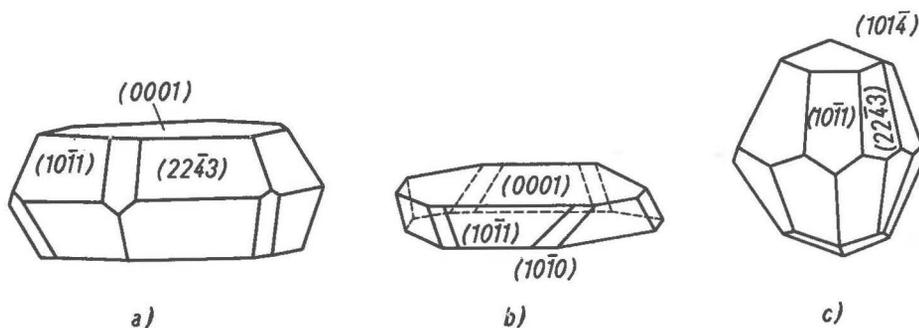


Abb. 7. Wachstumsformen des Hämatits

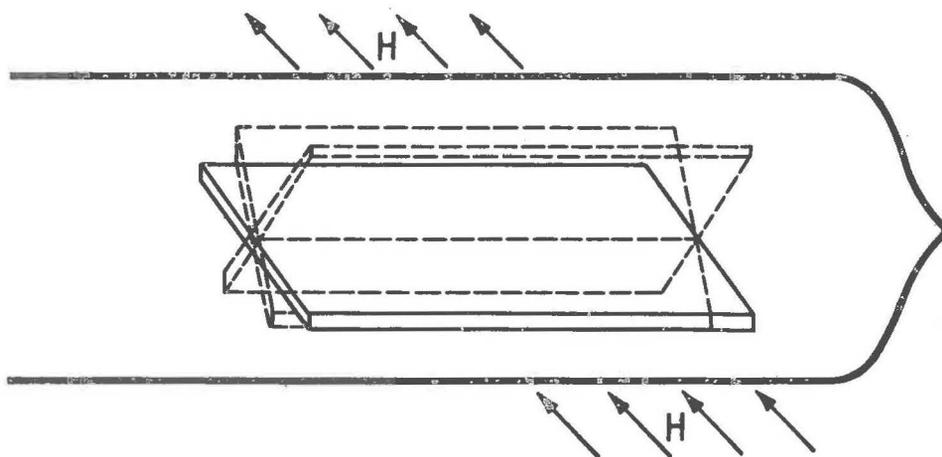


Abb. 8. Schematische Darstellung unterschiedlicher Lagen des Trägerblättchens in der Wachstumszone der Ampulle

keiner charakteristischen Weise zur Feldrichtung orientiert. Es ergibt sich ein Bild vollständiger Textur. Auch die unterschiedliche Lage des Trägerblättchens und der Ampullenwand übt auf eine eventuelle Orientierung keinen Einfluß aus.

Bei der Züchtung von Hämatiteinkristallen wurde die Stärke des magnetischen Feldes von Versuch zu Versuch kontinuierlich von 0 bis auf 4000 Oe gesteigert. Die Ergebnisse bei 0, 500, 1000, 2000, 3000 und 4000 Oe zeigen Bild 9 - 18 im Bildanhang. Auch hier ergab sich bei den angewendeten Feldstärken keine Orientierung. Die Stellung der Unterlage zur Feldrichtung war ebenfalls bedeutungslos.

Da die theoretische Behandlung und Diskussion vornehmlich auf Grund der magnetischen Eigenschaften und des Einflusses des Magnetfeldes erfolgen wird, sei in diesem Zusammenhang auf ein kristallographisches Phänomen hingewiesen, das sich bei der Züchtung von Magnetit und Hämatit gleichermaßen einstellte. Ein relativ großer Teil der Kristalle wuchs mit einer Fläche, deren Symmetrie trigonal ist, auf dem Träger auf. Die Lage des Trägers bezüglich der Magnetfeldrichtung spielte dabei keine Rolle. Eine Erklärung dieses Effektes läßt sich eventuell wie folgt geben. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß im Quarzglas, dessen Struktur pauschal amorph sein sollte, Inseln aus kristallisiertem Quarz vorhanden sind. Weiterhin kann man annehmen, daß sich bei einigen dieser Quarzkristallite eine Fläche mit trigonaler Symmetrie an der und parallel zur Oberfläche des Trägers befindet. Beginnt nun das Wachstum eines Magnetit- oder Hämatitkristalls auf einer solchen Fläche, dann ist die Möglichkeit eines parallelen Aufwachsens von Kristallen mit ähnlicher Symmetrie einiger seiner Flächen gegeben. Es kann sich hierbei, nach den eben dargelegten Phänomenen, eventuell um einen Epitaxieeffekt handeln.

Da die Versuchsdauer durchschnittlich 90 h betrug, waren die gezüchteten Kristalle im allgemeinen so groß, daß die Untersuchungen zur Ermittlung von Tracht und Habitus sowie der Orientierung im Lichtmikroskop und Binokular durchgeführt werden konnten. Für eine exakte Vermessung der Kristalle wurde ein Zweikreis-Reflexionsgoniometer mit Mikroskopaufsatz verwendet. Die erhaltenen Winkelwerte wurden in der Weise korrigiert, daß jeweils mit einem Mittelwert gearbeitet wurde, der sich aus den Werten für die Reflexion am rechten und am linken Flächenrand zusammensetzt. Eine derartige Korrektur erwies sich als notwendig, da bei der entsprechenden Winkeleinstellung oftmals nur Teile einer Fläche reflektierten.

Die Orientierung wurde ebenfalls am Goniometer untersucht. Da die Richtung des Magnetfeldes bezüglich der Quarzglassträgeroberfläche festliegt, läßt sich diese mit einzelnen bevorzugten Richtungen in den Kristallen vergleichen. Als markante (kristallographische und magnetische) Bezugsrichtungen wurden beim Magnetit die $[111]$ -Richtung und beim Hämatit ebenfalls die $[111]$ -Richtung (bei rhomboedrischer Aufstellung) verwendet. Bei der Untersuchung aller auf den Trägern festgewachsenen Kristalle ergab sich eine vollständig statistische Verteilung der oben genannten Kristallrichtungen hinsichtlich des Magnetfeldes, auch bei Berücksichtigung verschiedener Trägerorientierungen. Zu den gleichen Ergebnissen gelangt man bei der Untersuchung der Orientierung von Kristallen, die auf der Ampullenwand aufgewachsen sind.

8. Kristallographische und magnetische Eigenschaften von Magnetit und Hämatit

8.1. Kristallographische Struktur des Magnetits

Magnetit kristallisiert in der kubischen Klasse $m\bar{3}m$ (Raumgruppe: $Fd\bar{3}m$; $a_0 = 8,40 \text{ \AA}$) und gehört zu den Spinellen. Die allgemeine Formel der Spinelle ist $A_m B_n O_p$. Charakteristisch für diesen zu den einfachen ternären U-P-Resonanzstrukturen zählenden Strukturtyp (KLEBER [17]) ist die Koordination zweier verschiedener Arten von Kationen mit 4 bzw. 6 Sauerstoffionen.

In der normalen Spinellstruktur, wie sie beim $MgAl_2O_4$ vorliegt, besetzen die A-Kationen die Ecken und Flächenmitten der kubischen Elementarzelle sowie alternierend die Mittelpunkte der Achtelwürfel und bilden damit für sich - geometrisch - eine Diamantstruktur. Die restlichen Achtelwürfel enthalten je 4 B-Kationen in Tetraederstellung. Ebenfalls Tetraeder bilden die Sauerstoffionen; die Zentren dieser O-Tetraeder sind mit B-Kationen besetzt (Abb. 9). Daraus ergeben sich pro Elementarzelle 32 Sauerstoff-, 8 A- und 16 B-Kationen. Die A-Kationen (Fe^{3+}) sind von 4 Sauerstoffionen tetraedrisch und die B-Kationen (Fe^{3+} und Fe^{2+}) von 6 Sauerstoffionen oktaedrisch umgeben.

Kürzeste Verbindungslinien liegen in der Spinellstruktur in den $[110]$ -Richtungen, die am dichtesten mit B-Ionen und Sauerstoffionen besetzt sind. Hieraus leiten sich auch die morphologische Hauptzone $[110]$ sowie $\{110\}$ und $\{111\}$ als Hauptformen ab. (111) ist unvollkommene Spaltfläche und Zwillingsene (Spinellgesetz).

Zum gleichen Ergebnis gelangt man mit der folgenden Betrachtungsweise (GORTER [18, 19], HAFNER [20], KLEBER [21]). Die Sauerstoffionen bilden eine nahezu dichteste kubische Packung. Im Idealfall sind von den tetraedrischen Lücken 8 und von den oktaedrischen Lücken 16 auf folgende Weise mit Kationen besetzt:

Tetraedrische Lücken:

In $[100]$ ist alternierend entweder jede vierte oder keine Lücke besetzt.

In $[110]$ ist jede zweite oder keine Lücke besetzt.

In $[111]$ ist jede erste und zweite, fünfte und sechste, neunte und zehnte usw. oder keine Lücke besetzt.

Oktaedrische Lücken:

In $[100]$ ist stets jede zweite Lücke besetzt.

In $[110]$ ist alternierend jede oder keine Lücke besetzt.

In $[111]$ ist stets jede zweite Lücke besetzt.

Die Spinellsymmetrie ist aber auch dann erfüllt, wenn die Hälfte der B-Kationen die 8 A-Lagen und die andere Hälfte gemeinsam mit den A-Kationen die 16 B-Lagen besetzen (BARTH und POSNJAK [22]). VERWEY und HEILMANN [23] bezeichnen diese Anordnung als "inverse" Spinellstruktur. Die allgemeine Formel für "inverse" Spinelle würde dann $B(AB)O_4$ lauten und bei Anwendung auf den zu diesen "inversen" Spinellen gehörenden Magnetit mit $Fe^{3+}(Fe^{2+}, Fe^{3+})O_4$ angegeben werden.

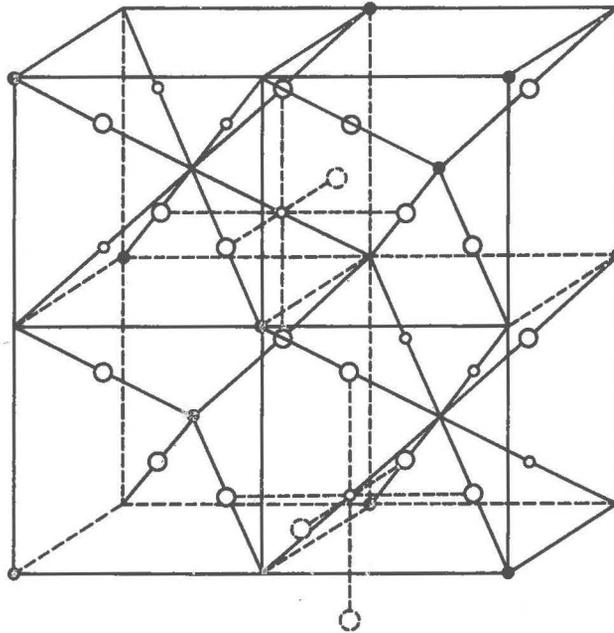


Abb. 9. 4 Oktanten der Spinellelementarzelle

- Sauerstoffionen
- ◐ } Eisenionen in oktaedrischer [6]-Koordination
- ◑ } (B-Lage) und in tetraedrischer [4]-Koordination
- } (A-Lage)

8.2. Kristallographische Struktur des Hämatits

Die kristallographische Struktur des Hämatits wurde von PAULING und HENDRICKS [24] bestimmt. Die Elementarzelle ist ein Rhomboeder mit $a = 5,420 \text{ \AA}$ und $\alpha = 55^\circ 17'$. Hämatit kristallisiert in der Klasse $\bar{3}m$ (Raumgruppe $R\bar{3}c$). Ausgezeichnete Richtung ist $[111]$. Jedes Eisenion wird von sechs Sauerstoffionen umgeben. Diese Sauerstoffionen bilden ein unregelmäßiges Oktaeder, drei der sechs O^{2-} -Ionen liegen näher am zentralen Fe^{3+} -Kation. Jedes Sauerstoffion wird von vier Eisenionen in Form eines unregelmäßigen Tetraeders umgeben, auch hier liegt die Hälfte der umgebenden Kationen näher am Zentralanion.

Für die Behandlung der magnetischen Struktur und Eigenschaften erweist es sich als günstig, das Gitter in hexagonaler Aufstellung zu betrachten, da in diesem Falle eine Schichtenstruktur sichtbar wird, in der Schichten aus Fe^{3+} -Ionen mit Schichten von O^{2-} -Ionen abwechseln. Beide Möglichkeiten der Aufstellung sind in Abb. 10 dargestellt.

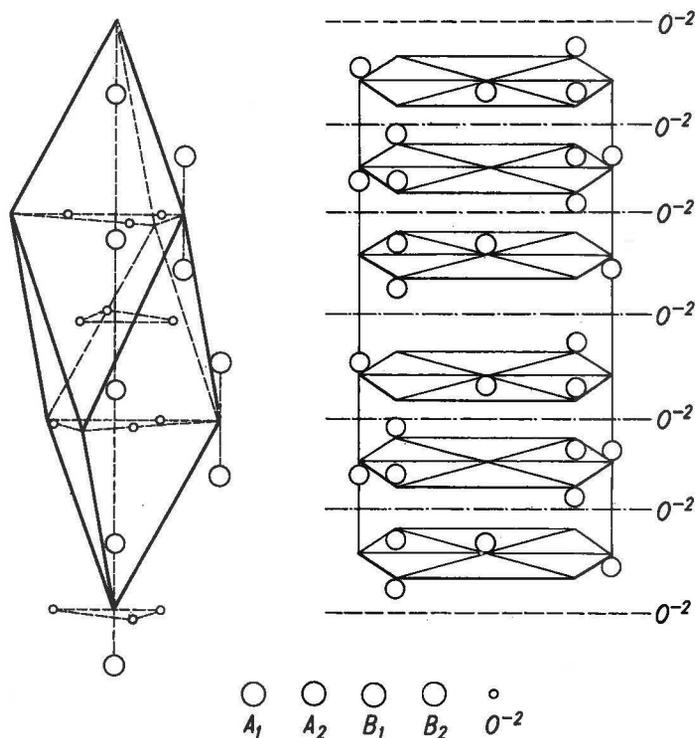


Abb. 10. Rhomboedrische und hexagonale Elementarzelle von Hämatit

8.3. Magnetokristalline Anisotropie

Die Kristallanisotropie ist für die makroskopischen magnetischen Eigenschaften von wesentlicher Bedeutung. Das trifft ebenso für den gesamten Magnetisierungsvorgang zu. Die Kristallanisotropie hängt stark von der Gittersymmetrie und offenbar auch von der chemischen Zusammensetzung und von Verunreinigungen ab, die einen Einfluß auf die Temperaturabhängigkeit der Kristallanisotropie ausüben.

Unter dem Begriff der Kristallanisotropie versteht man die Abhängigkeit der freien Energie F eines ungestörten Kristalls von der Richtung der spontanen Magnetisierung M_s bezüglich der Kristallachsen. Diese Erscheinung kommt unmittelbar zum Ausdruck in einer Orientierungsabhängigkeit der Magnetisierungsarbeit. In den Richtungen kleinster freier Energie ist auch die Magnetisierungsarbeit am kleinsten. Diese Richtungen werden als Vorzugs- oder einfach als "leichte" Richtungen bezeichnet, und sie sind stets niedrig indiziert. Bei Abwesenheit eines äußeren Feldes stellt sich die spontane Magnetisierung eines Kristalls in diesen Richtungen ein. Auch die Richtungen größter Magnetisierungsarbeit (schwere Richtungen) sind niedrig indiziert.

Diese Definition der Kristallanisotropie kann nach PERTHEL [25] auch auf ferri- und antiferromagnetische Substanzen angewendet werden. Danach hängt der Ursprung der Anisotropie von der Größe und Richtung der magnetischen Momente M in den einzelnen

Untergittern ab. Wenn die gesamte freie Energie F als Summe über die Untergitter ausgedrückt wird durch die Beziehung

$$(9) \quad F = \sum_{i,j} F_i(\vec{M}_i, \vec{M}_j),$$

hängt jede Untergitter-Anisotropiefunktion F_i von der lokalen Symmetrie des i -ten Gitterplatzes ab. Die Kristallenergie F_K des gesamten Kristalls wird durch die Gesamtgitterstruktur bestimmt. Davon geht man bei der Betrachtung der Gesamtanisotropie aus.

Aus einer Reihenentwicklung für F , das sich aus den einzelnen F_i zusammensetzt, erhält man nach PERTHEL [26] und WOLF [27] für kubische Kristalle

$$(10) \quad F_K = \text{const} + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2,$$

wobei $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ die Richtungskosinus von \vec{M} in bezug auf die Kristallachsen und K_1 und K_2 die Anisotropiekonstanten sind. Glieder höherer Ordnung sind zur Beschreibung nicht notwendig.

Wenn nur K_1 von Bedeutung ist, ergibt sich die "leichte" Richtung aus dem Wert von K_1 . Ist $K_1 > 0$, dann ist [100] "leichte" Richtung. Bei $K_1 < 0$ ist [111] "leichteste" Richtung. Sind dagegen K_1 und K_2 etwa gleich groß, dann können je nach Vorzeichen und Größenordnung auch die [110]-Richtungen "leichte" Richtungen sein (KNELLER [4]). Dazu stellte BOZORTH [28, 29, 30] folgendes Schema auf:

Tab. 1. Abhängigkeit der Magnetisierungsrichtung von K

	1	2	3	4	5	6
K_1	+	+	+	-	-	-
K_2	$+\infty$ bis $-9/4 K_1$	$-9/4 K_1$ bis $-9 K_1$	$-9 K_1$ bis $-\infty$	$-\infty$ bis $9/4 K_1 $	$9/4 K_1 $ bis $9 K_1 $	$9 K_1 $ bis $+\infty$
Richtungen:						
leichteste	[100]	[100]	[111]	[111]	[110]	[110]
mittlere	[110]	[111]	[100]	[110]	[111]	[100]
schwerste	[111]	[110]	[110]	[100]	[100]	[111]

Beim Magnetit liegt Fall 4 vor. [111] ist "leichteste" und [100] "schwerste" Richtung, dazwischen liegt als "mittlere" Richtung [110]. In Abb. 11 ist die Magnetisierungsarbeit verschiedener kristallographischer Richtungen für Magnetit dargestellt. Weitere Untersuchungen zur Kristallanisotropie in kubischen Ferrimagnetika sind von RADO und FOLEN an verschiedenen Magnesiumferriten durchgeführt worden. Durch unterschiedliche Wärmebehandlung ändert sich die Anzahl der magnetischen Ionen auf den A- und B-Plätzen. Dadurch ergeben sich dann unterschiedliche Beiträge zur Gesamtanisotropie, und man kann auf diese Weise die Anisotropie aus den Anteilen einzelner Ionen

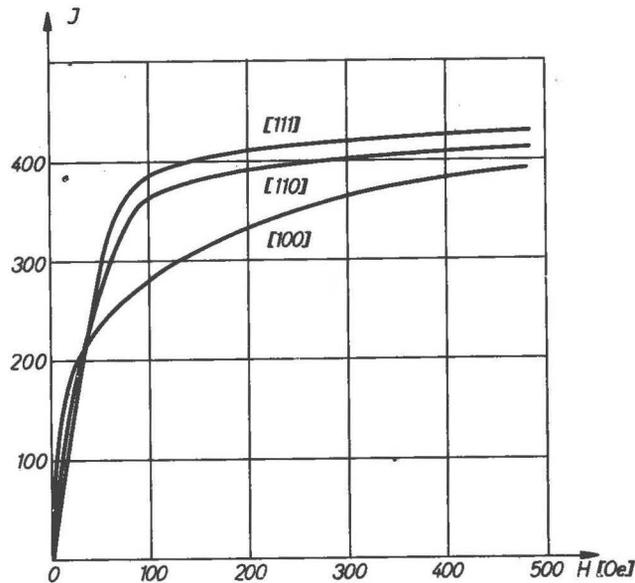


Abb. 11. Magnetisierungskurven des Magnetits in den Richtungen [111], [110] u. [100] nach Nagata [62]

darstellen. Aus den Untersuchungen von RADO und FOLEN geht weiterhin hervor, daß die Anisotropien der Untergitter weitgehend voneinander unabhängig sind. Das bedeutet nach STILLER [2], daß die Kristallanisotropie zum größten Teil aus der Wechselwirkung einzelner magnetischer Ionen mit ihrer unmagnetischen Umgebung entspringt.

Mit Hilfe dieses sogenannten "Einionenmodells" ist es möglich, aus der chemischen Zusammensetzung des Ferrimagnetikums und der Kationenverteilung im Gitter gewisse Aussagen über die Änderung der Kristallanisotropie zu treffen. So vergrößert sich beim Magnetit die Anisotropie, wenn Mangan- und Titananteile vorhanden sind. Einen ähnlichen Effekt verursachen nach FRÖLICH und STILLER [31] und nach FRÖLICH [32, 33] Magnesiumionen.

Für Kristalle mit hexagonaler Symmetrie ergibt sich nach MASON [34] für die Kristallanisotropie der Ausdruck

$$(11) \quad F_K = \text{const} + K_1 \sin^2 \varphi + K_2 \sin^4 \varphi + K_3 \sin^6 \varphi + K_4 \sin^6 \varphi \cos^6 \psi .$$

Hierbei ist φ der Winkel zwischen Magnetisierung und der hexagonalen Achse und ψ der Winkel zwischen Magnetisierung und einer anderen Achse. Die hexagonale Achse ist dann "leichte" Richtung, wenn $K_1 + K_2 > 0$ ist. Bei $K_1 + K_2 < 0$ liegt die "leichte" Richtung in der Basisebene.

8.3.1. Temperaturabhängigkeit der Kristallanisotropie

Die Kristallanisotropie nimmt mit Steigerung der Temperatur ab und wird in der Nähe der CURIE-Temperatur (bzw. NÉEL-Temperatur) verschwindend gering. Nach ZENER [35] kann die Temperaturabhängigkeit der Anisotropie in Abhängigkeit von der spontanen Magnetisierung (M_s) in der Form

$$(12) \quad \frac{K_n(T)}{K_n(0)} = \left[\frac{M_s(T)}{M_s(0)} \right]^{n(2n+1)}$$

dargestellt werden. Diese Beziehung stimmt in vielen Fällen gut mit experimentellen Ergebnissen überein. In Abb. 12 sind K_1 und K_2 in Abhängigkeit von der Temperatur für Magnetit dargestellt.

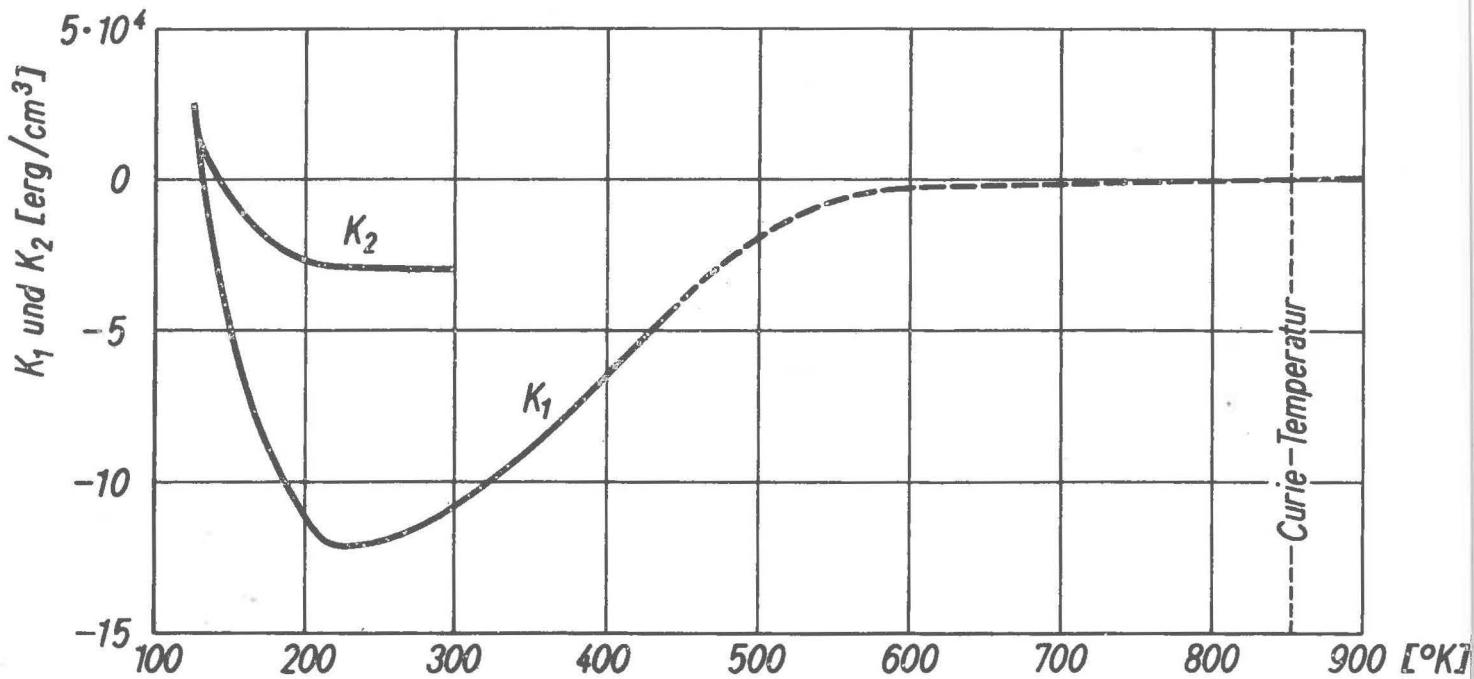


Abb. 12. $K_1(T)$ und $K_2(T)$ von Fe_3O_4 oberhalb des Umwandlungspunktes

Beim Hämatit beträgt das Anisotropiefeld (oberhalb des MORIN-Überganges) in der [111]-Richtung (bei rhomboedrischer Aufstellung der Elementarzelle) 30 000 Oe und in der (111)-Ebene 60 Oe. Dadurch wird die Magnetisierung in die Basisebene gezwungen.

8.4. Übersicht über die wichtigsten strukturellen und magnetischen Eigenschaften von Magnetit und Hämatit

Alle Werte beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf Raumtemperatur.

Magnetit:

Chemische Formel:	Fe_3O_4
Kristallstruktur:	Spinelltyp (invers) Kristallsystem - kubisch Kristallklasse - $m\bar{3}m$ Raumgruppe - $Fd\bar{3}m$ Gitterkonstante - $a_0 = 8,431 \text{ \AA}$ für reinen Magnetit und $a_0 = 8,36 - 8,42 \text{ \AA}$ für natürlichen Magnetit
Magnetische Struktur:	ferrimagnetisch
Anisotropie:	schwach Richtung leichtester Magnetisierung ist $[111]$, und Richtung schwerster Magnetisierung ist $[100]$ Anisotropieenergie - $K_1 \approx -1,1 \cdot 10^5 \text{ [erg/cm}^3\text{]}$
CURIE-Temperatur:	$T_C \approx 580 \text{ }^\circ\text{C}$
Sättigungsmagnetisierung:	$J_S = 92 - 93 \text{ Gcm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
Koerzitivkraft:	$H_C \approx 20 \text{ Oe}$ (natürlicher Magnetit) Im System $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$ wird bei Fe_3O_4 J_S ein Maximum und H_C ein Minimum
Permeabilität:	$\mu_0 \approx 10 \text{ emu}$ (natürlicher Magnetit) μ_0 zeigt zwei Maxima: bei Temperaturen kurz unter der CURIE-Temperatur mit $\mu_0 = 500 \text{ emu}$ und bei $-138 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $\mu_0 = 275 \text{ emu}$
Molares magnetisches Moment:	$\mu_B \approx 4,08$ (experimenteller Wert) $\mu_B = 4,00$ (theoretischer Wert)

Hämatit:

Chemische Formel:	Fe_2O_3
Kristallstruktur:	Korundtyp Kristallsystem - trigonal Kristallklasse - $\bar{3}m$ Raumgruppe - $R\bar{3}c$ (rhomboedrisch) Entsprechend der Elementarzelle des Rhomboeders $\{4041\}$ erhält man für die Gitterparameter $a = 5,413 \text{ \AA}$ und $\alpha = 55^\circ 17'$

Magnetische Struktur:	antiferromagnetisch
Anisotropie:	stark Zwischen NÉEL-Temperatur und MORIN-Übergang liegen die Momente in der (111)-Ebene, unterhalb des MORIN-Überganges parallel zur [111]-Richtung (jeweils für rhomboidrische Aufstellung) $K_1 \approx -1 \cdot 10^4$ [erg/g] bei 0 °C
NÉEL-Temperatur:	$T_N \approx 675$ °C
MORIN-Übergang:	bei etwa -25 °C
Sättigungsmagnetisierung:	$J_s \approx 0,5$ emu/g
Koerzitivkraft:	$H_c \approx 7600$ Oe

Beim Hämatit treten noch zusätzlich einige Besonderheiten in den magnetischen Eigenschaften auf, was im folgenden kurz beschrieben werden soll.

Dem Antiferromagnetismus ist beim Hämatit ein schwacher, parasitärer Ferrimagnetismus überlagert. Dieser schwache Ferrimagnetismus existiert im Temperaturbereich von ~ 950 °K (NÉEL-Temperatur) bis ~ 250 °K (MORIN-Übergang). Unterhalb des MORIN-Überganges verschwindet er (LIN [36]).

Nach Untersuchungen von LIN [36], MORIN [37], NÉEL [38], CHEVALIER [39], SCHUELE und DEETRSCEEK [40] u. a. ergibt sich für den Hämatit bei Temperaturen zwischen 0 und 675 °C folgendes Bild. Für die Magnetisierung σ von Hämatit ergibt sich

$$(13) \quad \sigma(H, T) = \sigma_0(T) + \chi(T) H$$

mit dem spontanen magnetischen Moment

$$(14) \quad \sigma_0 = \sigma_i + \sigma_a .$$

χ ist die Massenssuszeptibilität, die für den angegebenen Temperaturbereich isotrop ist. σ_i stellt eine isotrope und σ_a eine anisotrope Komponente dar. Beide werden am NÉEL-Punkt Null. σ_i kann sich durch Oxydation bzw. Reduktion stark ändern und ist damit auch ein Maß für die Stöchiometrie der Verbindung. Das magnetische Moment σ_0 beträgt etwa $0,015 \text{ G cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Es geht verloren bei Teilchen, die kleiner als 10^{-4} cm (1 u) sind.

Bei der NÉEL-Temperatur verschwindet mit dem Antiferromagnetismus auch der parasitäre Ferrimagnetismus. Die Diskussionen um den Ursprung des parasitären Ferrimagnetismus sind noch nicht abgeschlossen, es lassen sich aber folgende Tendenzen erkennen: NÉEL [38] macht geringe Magnetitanteile und Abweichungen von der Stöchiometrie sowie Gitterfehlstellen für den parasitären Ferrimagnetismus verantwortlich. LI [41] sowie JACOBS und BEAN [42] nehmen an, daß in den BLOCH-Wänden unkompenzierte magnetische Momente auftreten können. Nach MORIYA [43, 44] existieren zusätzlich zu den schon vorhandenen Superaustauschwechselwirkungen anisotrope Wechselwirkungen, die ein ferrimagnetisches Moment hervorrufen können.

9. Magnetische Struktur und Eigenschaften kleiner Teilchen

Zur Erklärung der in der vorliegenden Arbeit erhaltenen experimentellen Ergebnisse ist es notwendig, zwei Aspekte eingehender zu betrachten. Es handelt sich um die magnetische Struktur und die Eigenschaften kleiner Teilchen und - im Zusammenhang damit - um die Abschätzung der sogenannten kritischen Größe kleiner magnetischer Teilchen. Diese Fragestellungen sind deshalb so wichtig, weil eine Orientierung der Magnetit- und Hämatitkristalle im homogenen Magnetfeld nur möglich wäre, solange sie selbst noch beweglich sind. Das ist aber nur während oder kurz nach dem Keimbildungsstadium der Fall.

Unterhalb einer bestimmten kritischen Größe eines Kristalls, die wesentlich von der Kristallform abhängt, wird die Gesamtenergie durch eine Unterteilung in Bezirke nicht mehr erniedrigt, sondern erhöht. Dieses Verhalten beruht darauf, daß bei einer bestimmten Kristallgröße der relative Anteil der BLOCH-Wand-Energie an der Gesamtenergie zunimmt, so daß im Bereich der kritischen Größe die Gesamtenergie durch die Bildung einer Wand erhöht werden würde. Dann kann sich aber im thermodynamischen Gleichgewicht keine Bezirksstruktur mehr ausbilden. Der Kristall besteht aus einem WEISSschen Bezirk und ist insgesamt homogen spontan magnetisiert. Nach einigen Versuchen zur Abschätzung der kritischen Größe gelang es KITTEL [45] als erstem, größenordnungsmäßig richtige Werte zu erhalten, obwohl neueste Untersuchungen, die später beschrieben werden sollen, zeigen, daß er bei seinen Berechnungen teilweise von zu ungenauen Voraussetzungen ausgegangen ist. Abschätzungen ähnlicher Art folgten später von NÉEL [46] und von STONER und WOHLFARTH [47].

Eine Theorie magnetischer Einbereichsteilchen wurde von NÉEL [38, 48] entwickelt. Er ging davon aus, daß das Teilchen nur aus einem WEISSschen Bezirk bestehen soll und damit einen bestimmten kritischen Durchmesser nicht überschreiten darf. Weiterhin darf sich die Magnetisierung nur durch Drehung des magnetischen Moments ändern. Zu den Drehungen im äußeren Feld kommen noch spontane Drehungen, die durch eine thermische Aktivierung entgegen den verschiedenen Anisotropiearten verursacht werden. NÉEL setzte weiter voraus, daß das Teilchen eine einachsige Anisotropie hat.

In einem starken äußeren Feld erhalten die Einbereichspartikel die remanente Magnetisierung J_0 . Nach Ausschalten des Feldes ändert sich J_0 in einer bestimmten Zeit t zu J nach der Beziehung

$$(15) \quad J = J_0 e^{-t/\tau_0}.$$

Hierbei ist τ_0 die Relaxationszeit. τ_0 hängt vom Einfluß der Wärmebewegung auf die spontane Magnetisierung und vom Verhältnis Volumen/Temperatur ab.

Nach STILLER [2] wird das Teilchen durch die thermische Agitation deformiert, und es verliert dadurch seine vorausgesetzte Symmetrie. Infolge eines magnetoelastischen Effekts und des Entmagnetisierungsfeldes kann sich nun die Richtung der spontanen Magnetisierung verändern. NÉEL zeigt weiter, daß in einem äußeren Feld für jedes Teilchen zwei Relaxationszeiten, und zwar für Magnetisierungen parallel und antiparallel zum Feld, angegeben werden sollten. Das magnetische Verhalten kleiner Teilchen ist abhängig von der zur Messung benötigten Zeit t_0 und der Relaxationszeit. Ist $\tau_0/t_0 < 1$, dann erhält man immer den thermodynamischen Gleichgewichtswert der resul-

tierenden Magnetisierung eines Teilchens. Eine Gruppe solcher Teilchen verhält sich paramagnetisch, wenn das resultierende magnetische Moment und damit auch die Koerzitivkraft gleich Null sind. Für $\tau_0/t_0 > 1$ ist die Magnetisierungsrichtung eines Teilchens stabil. Es gibt eine zeitlich konstante Remanenz.

Aus den weiter oben angegebenen Abhängigkeiten von τ_0 ergibt sich, daß ein kritischer Teilchenradius existiert, der sich folgendermaßen auswirkt: Bei Teilchen mit einem größeren Radius als dem kritischen wird das spontane magnetische Moment auch durch ein äußeres schwaches Feld nicht in seiner Richtung verändert. Liegt der Radius dagegen unter dem kritischen, so wird das thermodynamische Gleichgewicht sehr schnell erreicht, und das magnetische Moment kann sich beliebig, entsprechend den jeweiligen Bedingungen, ändern. Hieraus ist zu schließen, daß bei unterkritischen Teilchengrößen Verhältnisse vorliegen, die denen des Paramagnetismus entsprechen.

Ähnlich der kritischen Teilchengröße gibt es auch eine kritische Temperatur ("blocking temperature"). Bei Abkühlung von einer höheren Temperatur setzt spontane Magnetisierung an der CURIE-Temperatur ein, was eine Gleichgewichtsmagnetisierung in Anwesenheit eines Feldes voraussetzt (IRVING [49]). Bei der "blocking temperature" vergrößert sich die Relaxationszeit rapide, die Gleichgewichtsmagnetisierung wird eingefroren, und danach folgende Änderungen der Feldrichtung können die Richtung der spontanen Magnetisierung nicht mehr ändern. Das ist die thermoremanente Magnetisierung.

Neben der spontanen Magnetisierung und deren Temperaturabhängigkeit ergeben sich auch Veränderungen der Kristallenergie und der Magnetostraktion, wenn die Kristallabmessungen in die Größenordnung der Gitterkonstanten kommen. Gleichzeitig wird auch die Definition der CURIE-Temperatur schwierig; denn nur bei einem dreidimensional großen Kristall ergibt sich ein scharf ausgeprägter Phasenübergang.

9.1. Magnetisierungsvorgang

Nach KNELLER [4] ergibt sich eine Abhängigkeit der Magnetisierungskurve von den Teilchenabmessungen aus folgenden Gründen. Wie schon weiter oben dargelegt, sind Richtungsänderungen der Magnetisierung durch thermische Anregung möglich. Das ist insbesondere der Fall, wenn die Anisotropieenergie $K V$ (K = Anisotropiekonstante, V = Volumen) die Größenordnung von $k T$ (k = BOLTZMANN-Konstante) erreicht. Dabei verschwindet die Hysterese, und die Magnetisierungskurve entspricht der des Paramagnetismus (Abb. 13 a). Danach verhält sich ein System von Teilchen, für das bei $t/\tau > 0$ immer der thermodynamische Gleichgewichtswert der Magnetisierung gemessen wird, wie ein paramagnetisches Gas mit dem Moment $V M_g$ pro Teilchen. Dieses Verhalten bezeichnet man als Superparamagnetismus (BEAN [50]). Eines der wichtigsten Charakteristika von Superparamagnetismus ist das Fehlen der Hysterese. Für Hysterese wären metastabile Zustände Voraussetzung. Das kritische Volumen (V_p) eines kleinen Teilchens für eine bestimmte Temperatur ergibt sich nach KNELLER [4] aus der Beziehung

$$(16) \quad V_p = \ln(2 t f_0) k T / K .$$

Dabei ist f_0 die LARMOR-Frequenz im Anisotropiefeld. Diese Beziehung ist in Abb. 14

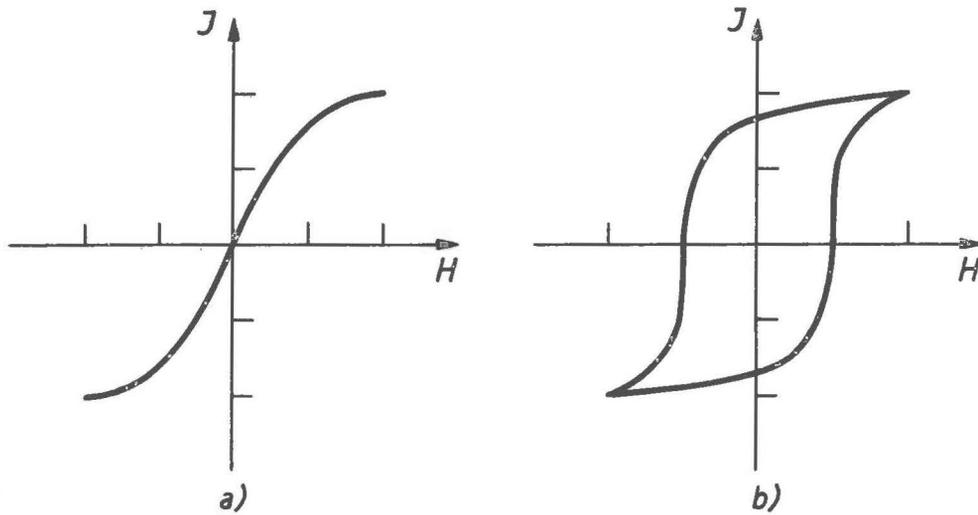


Abb. 13. Schematische Darstellung der Magnetisierungskurven
 für a) Paramagnetismus
 b) Ferromagnetismus (Ferrimagnetismus)

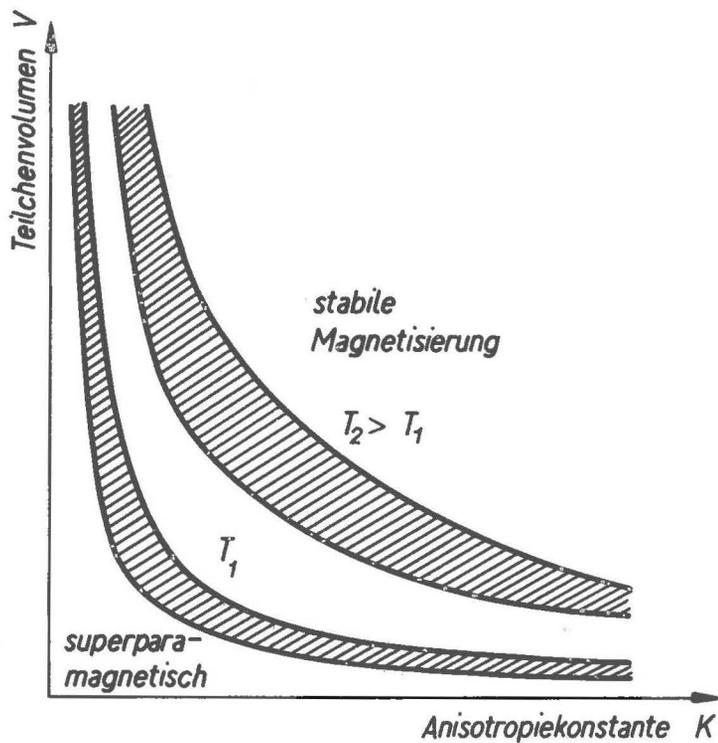


Abb. 14. Zum kritischen Volumen
kleiner Teilchen

für zwei Temperaturen anschaulich dargestellt. Liegen die Teilchen (im Koordinatensystem K, V) links von einem schraffierten Gebiet, so sind sie bei der betreffenden Temperatur superparamagnetisch. Liegen sie dagegen rechts, haben sie eine zeitlich stabile Remanenz. In den schraffierten Gebieten besteht das sogenannte "magnetische Kriechen".

Als nächstes spielen Oberflächeneffekte eine wichtige Rolle. Betrachtet man einen kubisch flächenzentrierten Würfel mit einer Kantenlänge von 10 Gitterkonstanten, dann liegt etwa $1/3$ aller Atome an der Oberfläche. Das führt zu abweichenden Symmetrieverhältnissen in der Nähe der Oberfläche und damit zu anderen Anisotropieeigenschaften (Oberflächenanisotropie). Einige experimentelle Untersuchungen deuten jedoch darauf hin, daß sich $M_S(T)$ bis hinunter zu Abmessungen von 20 \AA nicht wesentlich von denen für große Kristalle unterscheidet.

Auch die Verhältnisse bei den Ummagnetisierungsprozessen sind von der Teilchenform und den Abmessungen abhängig. Die Form der Hysteresisschleife bleibt die gleiche wie für große Kristalle, aber die Breite der Schleife, d. h. die Koerzitivkraft (H_C), nimmt mit abnehmender Teilchengröße zu.

9.2. Anisotropie

Die Beziehungen für die Kristallenergiedichte sind schon in Abschnitt 7.6. sowohl für kubische als auch für hexagonale Symmetrie dargestellt worden.

Ist eine Kristallanisotropie vorhanden, dann hängt sowohl die Koerzitivkraft als auch das Verhältnis K_0/M_S von der Temperatur ab. Nach WOHLFARTH [51] ist für die Kristallanisotropie Voraussetzung, daß $K_0/M_S^2 \gg 1$ ist, da kleine Teilchen immer eine Formanisotropie zeigen. Hinzu kommt die für kleine Teilchen wachsende Bedeutung der Oberflächenanisotropie. Sie kann in extrem langen Kristallen (und auch dünnen Schichten) die Größenordnung der Kristall- und Formanisotropie erreichen.

Infolge der starken Formanisotropie gewinnen magnetostatische Effekte an Bedeutung. Setzt man nach KNELLER [4] ein allgemeines Ellipsoid mit den Achsen $a > b > c$ als Teilchenform an, so erhält man für die magnetostatische Energiedichte F_M den Ausdruck

$$(17) \quad F_M = (1/2) M_S^2 (N_a \alpha_a^2 + N_b \alpha_b^2 + N_c \alpha_c^2) .$$

N_a, N_b, N_c sind die Entmagnetisierungsfaktoren in Richtung der Halbachsen und $\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c$ die Richtungskosinus der spontanen Magnetisierung M_S bezüglich der Halbachsen. Für ein langgestrecktes Ellipsoid - quasi für einachsige Symmetrie - gilt dann

$$(18) \quad F_M = (1/2) M_S^2 (N_a \cos^2 \Phi + N_b \sin^2 \Phi) .$$

Hierbei ist Φ der Winkel zwischen M_S und der langen Halbachse des Ellipsoids. BROWN und MORRISH [52] haben gezeigt, daß sich jedes Teilchen im homogenen Feld etwa wie ein ideales allgemeines Ellipsoid verhält, wenn seine Form nicht allzu stark von der des Ellipsoids abweicht. Das gilt aber nur, wenn das Teilchen sehr klein ist und damit die Energie der Austauschkräfte die Magnetisierung homogen erhält.

9.3. Superparamagnetismus

Der Superparamagnetismus ist nach KNELLER [4] folgendermaßen definiert: Ein Teilchensystem verhält sich superparamagnetisch, wenn seine Magnetisierung M zur Zeit t_0 der Messung nach einer beliebigen Feldänderung ihren thermodynamischen Gleichgewichtswert angenommen hat. Es fehlt die Hysterese, und die Eigenschaften der Magnetisierungskurve hängen unter anderem von den Symmetrieeigenschaften des Systems und der Teilchen ab.

Ein Gleichgewicht kann sich bei fest eingebetteten Teilchen durch Schwankungen von M_s der einzelnen Teilchen infolge thermischer Anregung einstellen. Bei nicht fest eingebetteten oder aufgewachsenen Teilchen besteht für die Gleichgewichtseinstellung die Möglichkeit der Rotation durch BROWNSche Bewegung. Hier hängt dann die Relaxationszeit τ_0 auch von der Viskosität des Mediums ab, in dem die Kristalle "schwimmen". Der Superparamagnetismus wurde erstmals (1938) von ELMORE an kolloidalen Suspensionen von Magnetit gefunden. Die weitere experimentelle und theoretische Behandlung dieses Phänomens wurde fast ausschließlich an geometrisch festgelegten Teilchensystemen durchgeführt.

Superparamagnetismus ist auch an kleinen antiferromagnetischen Teilchen unterhalb ihrer NÉEL-Temperatur (z. B. an NiO , Cr_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) von CREER [53], COHEN et al. [54], SRIVASTAVE [55] sowie von SCHUELE und DEETRSCREEK [40] beobachtet worden.

9.3.1. Magnetisierungsvorgang in Superparamagnetika

Betrachtet man ein System voneinander unabhängiger Teilchen, dann hat jedes ein magnetisches Moment $\mu = V M_s$ im Feld H . Die potentielle Energie eines superparamagnetischen Einbereichsteilchens beträgt

$$(19) \quad E_H = - M H \cos \varphi .$$

Für die potentielle Energie eines homogen magnetisierten Dauermagneten im homogenen Feld H gilt

$$(20) \quad E_H = - V M_s H \cos \varphi .$$

Hierbei ist φ der Winkel zwischen Magnetisierungs- und Feldrichtung. Bei sehr kleiner Anisotropie ($K V \ll k T$) ergibt sich im thermodynamischen Gleichgewicht für die Winkel φ einer Gruppe von Einbereichsteilchen eine BOLTZMANN-Verteilung. Die Magnetisierungskurve eines Ensembles solcher Teilchen ist dann nach KNELLER [4] gegeben auf der Grundlage der klassischen LANGEVIN-Theorie für Paramagnetismus mit

$$(21) \quad M/M_s = \text{ctg } \alpha - 1/\alpha$$

mit $\alpha = \mu H/kT = V M_s H/kT$. Für schwache Felder erhält man mit $\alpha \ll 1$

$$(22) \quad M/M_s = V M_s H/3 k T$$

und für starke Felder mit $\alpha \gg 1$

$$(23) \quad M/M_s = 1 - k T/V M_s H .$$

Dabei existiert für eine starke Anisotropie ($K V \gg k T$) eine andere Winkelverteilung

als für sehr kleine Anisotropie ($K V \ll k T$). Liegt eine starke Anisotropie vor mit $K V \gg k T$ und $K > 0$, dann nähert sich bei einem zu den Teilchenachsen parallelen Feld H der Gl. (22) für $\alpha \ll 1 \cdot V M_g H/k T$, während umgekehrt für $\alpha \gg 1$ die Gl. (23) für alle Anisotropiewerte Gültigkeit hat. Sind die Teilchen und damit auch ihre Achsen statistisch verteilt, so sind beide Näherungen - Gl. (22) und (23) - gültig. Das ist auch der Fall bei kubischer Anisotropieverteilung für alle Feldrichtungen und alle Anisotropiewerte.

Nach THOMAS [55a] wird bei superparamagnetischen Teilchen die genaue Definition der CURIE-Temperatur problematisch. Ein scharfer Phasenübergang ist nur bei einem dreidimensional unendlich ausgedehnten Kristall vorhanden, denn nur unter diesen Voraussetzungen ist bei endlicher Temperatur und im Feld $H = 0$ eine exakte Fernordnung der magnetischen Momente gegeben. Die Temperatur des Phasenüberganges (CURIE-Temperatur) ist unter anderem auch dadurch definiert, daß bei ihrem Erreichen die Suszeptibilität unendlich groß wird. Bei endlich ausgedehnten (superparamagnetischen) Kristallen ist das erst bei $T = 0$ der Fall. Daraus kann man schließen, daß der Phasenübergang über einen großen Temperaturbereich "verschmiert" ist. Es hat sich aber bei entsprechenden Untersuchungen gezeigt, daß Abweichungen von den Eigenschaften großer Kristalle unter Umständen erst bei sehr kleinen Abmessungen vorkommen. KNELLER [4] weist darauf hin, daß bei einem würfelförmigen Kristall merkliche Abweichungen z. B. in der CURIE-Temperatur erst bei Kantenlängen unter 10 \AA zu erwarten sein sollten.

10. Deutung der Ergebnisse

Zur Erklärung der Ergebnisse hinsichtlich der Orientierung der Magnetit- und Hämatitkristalle im Magnetfeld ist es notwendig, eine Abschätzung der kritischen Größe kleiner magnetischer Teilchen vorzunehmen. Haben die Kristallite, nachdem sie auf der Unterlage (Quarzglasträger bzw. Ampullenwand) aufgewachsen sind, die kritischen Abmessungen für superparamagnetisches Verhalten noch nicht überschritten, dann ist der Magnetisierungsvektor im Kristallit noch nicht an bestimmte kristallographische Richtungen gebunden. Die Richtung der Magnetisierung stellt sich willkürlich entsprechend den herrschenden thermodynamischen Bedingungen und unabhängig von den jeweiligen "leichten" oder "schweren" Richtungen ein. Deshalb kann sich ein Kristallit dieser Größenordnung auch nicht in einem äußeren magnetischen Feld durch die Parallelstellung des Kristallmoments mit der Feldrichtung in charakteristischer Weise orientieren.

10.1. Abschätzung kritischer Teilchengrößen

10.1.1. Allgemeines zur kritischen Teilchengröße

In allen bekannten Fällen nimmt die Koerzitivkraft H_c zu, wenn der Teilchendurchmesser kleiner wird. Bei einer linearen Ausdehnung von etwa 100 \AA durchläuft H_c ein Maximum und sinkt danach bei etwa 10 \AA auf Null ab. Das Wiederabsinken von H_c zu kleineren Teilchendurchmessern hin ist wahrscheinlich bedingt durch die Zunahme thermisch aktivierter Magnetisierungsprozesse. Die Lage des Maximums hängt vom kritischen Durchmesser und damit vom Einsetzen des Eindomänenverhaltens ab. Die Koerzitivkraft wird Null, wenn das Teilchen die Größe erreicht hat, bei der superparamagnetisches Verhalten beginnt.

Die Umkehr der Magnetisierung verläuft in großen Kristallen inhomogen. Im Bereich der Koerzitivkraft ändert sich die (inhomogene) Magnetisierung im wesentlichen durch die Verschiebung von BLOCH-Wänden. Die dabei zu überschreitenden Energieschwellen sind, auch für irreversible Wandverschiebungen, relativ niedrig. Bei homogener Magnetisierungsumkehr (Drehung um 180°) würde die Koerzitivkraft rapide ansteigen und Werte von $10\ 000 \text{ Oe}$ und mehr erreichen.

Betrachtet man nun hinsichtlich dieses Verhaltens Eindomänenteilchen, so wird klar, daß die Teilchenabmessungen sehr wichtig sind. KNELLER [4] stellt dazu folgende energetische Überlegung an: Durch die Austauschenergie wird eine Parallelstellung der Magnetisierung im ganzen Kristall begünstigt. Dagegen wirkt die magnetostatische Energie auf möglichst wenig freie Magnetpole hin, also auf einen inhomogenen Magnetisierungsvorgang. Da die Austauschkräfte kurzreichender sind als die magnetostatischen Kräfte, überwiegen erstere in hinreichend kleinen Kristallen. Daraus läßt sich schließen, daß ein kleiner Kristall immer homogen magnetisiert bleibt und eine Richtungsänderung der Magnetisierung nur durch homogene Drehung möglich ist.

Quantitative Bestimmungen kritischer Teilchengrößen sind in einigen Fällen bereits durchgeführt worden, und zwar für Körper mit überwiegender Formanisotropie ($M_s^2 \gg K_0$). Die Bestimmung bei überwiegender Kristallanisotropie ($M_s^2 \ll K_0$) ist weit-

aus schwieriger. Es ist relativ oft versucht worden, die kritische Teilchengröße durch einen Vergleich der freien Energien verschiedener Magnetisierungskonfigurationen abzuschätzen. In diesem Zusammenhang sei auf die Arbeiten von KITTEL [45, 56] sowie von KITTEL und GALT [57] hingewiesen. Aber erst durch BROWN [58] und FREI, SHTRIKMAN und TREVES [59] konnte dieses Problem für ideale Ellipsoide mit vorherrschender Formanisotropie $M_s^2 \gg K_0$ streng gelöst werden.

10.2. Berechnung kritischer Teilchengrößen von Magnetit

Eine Berechnung der kritischen Teilchengröße ist kürzlich von PETER [60] für einige ferrimagnetische Oxide, die im Spinelltyp kristallisieren, durchgeführt worden - so auch für Magnetit.

Zur Berechnung der kritischen Teilchengröße benötigt man die Austauschkonstante A. PETER benutzte dafür das Modell nach KITTEL [56] und ersetzte dabei die Spinoperatoren (\hat{S}_i, \hat{S}_j) durch normale Vektoren. Für die Austauschenergie erhielt er damit

$$(24) \quad E_a = -2 \sum_{i < j} J_{ij} S^2 \cdot \cos \varphi_{ij}(x) .$$

Dabei sind J_{ij} das Austauschintegral zwischen den benachbarten Spins S_i und S_j und φ_{ij} der Winkel zwischen den Spins. J_{ij} hängt vom Abstand der Atome ab. Wird der Abstand der Atome so groß, daß eine Überlappung der Elektronenfunktionen nicht mehr vorhanden ist, so wird $J_{ij} = 0$. Bei Parallelstellung der Spins (Ferromagnetismus) ist $J_{ij} > 0$, bei Antiparallelstellung (Ferrimagnetismus) ist $J_{ij} < 0$.

Die Beziehung für E_a gilt nur für kleine φ_{ij} . Für die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn erhält man

$$(25) \quad E_a = -2 J S^2 \sum_{(nN)} \cos \varphi_{ij}(x) .$$

nN ist die Anzahl der Atome (Ionen), die in einer Baugruppe (Cluster) mit Zentralatom an den Wechselwirkungen beteiligt sind. Hierbei gilt $J = J_{ij} = |J_{AB}|$, wobei J_{AB} das Austauschintegral für zwei Fe^{3+} -Kationen auf einer A- und B-Lage darstellt.

PETER errechnete in einer sehr groben Näherung für ein kubisches P-Gitter mit $n = 6$ und den entsprechenden Daten des Magnetits - CURIE-Temperatur = 853 °K und $S = 5/2$ - für Fe^{3+}

$$(26) \quad J_{AB} = - 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ eV} .$$

Einen größenordnungsmäßig ähnlichen Wert erhielten MORRISH und YU [61] mit

$$(27) \quad J_{AB} = - 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ eV} .$$

Hierbei verwendeten sie für J_{AB} eine Beziehung von STONER und WOHLFARTH [47]. Sie lautet

$$(28) \quad J_{AB} = (k T_c/n) \cdot (M_s/M_{SO})^2$$

mit

M_s = Sättigungsmagnetisierung bei der Temperatur T ,
 M_{so} = absolute Sättigungsmagnetisierung,
 n = 12 (Zahl der nächsten Nachbarn).

Für den Energiebeitrag eines Fe^{3+} -Ions in Tetraederlage ergibt sich mit der Voraussetzung einer ringförmigen Spinanordnung und daß zwei Spins mit dem Abstand a_1 in [100]-Richtung den Winkel φ einschließen

$$(29) \quad E_A = - 2 S^2 J \sum_{n_B} \cos \varphi_{AB}$$

oder

$$(30) \quad E_A = - 2 S^2 J (2 \cos 0^\circ + 6 \cos \varphi + 4 \cos 2 \varphi) .$$

Werden nun die einzelnen Energiebeiträge (von der A- bzw. B-Lage) bezüglich der dominierenden $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ -Konfiguration berücksichtigt, so erhält man für die Austauschenergie eines Moleküls Fe_3O_4

$$(31) \quad E_{Mol.} = 11 S^2 J \frac{2}{a_1} \left(\frac{d\Phi}{dn} \right)^2 .$$

Die Energiedichte f_a beträgt

$$(32) \quad f_a = E_a/V = E_{Mol.}/(a_0/2)^3 .$$

Die Austauschkonstante A kann aus der Beziehung

$$(33) \quad f_a = A \left(\frac{d\Phi}{dn} \right)^2$$

berechnet werden.

Bei Verwendung von $S = 5/2$, $a_0 = 8,394 \text{ \AA}$ und $J = -2,5 \cdot 10^{-3} \text{ eV} = -4,0 \cdot 10^{-15} \text{ erg}$ erhält man für A aus dem Ansatz

$$(34) \quad \begin{cases} A = (11/4) (S^2 J/a_0) \\ A = 0,82 \cdot 10^{-6} \text{ erg/cm} . \end{cases}$$

Dieses Ergebnis stimmt gut mit den Werten von KITTEL und GALT [57] sowie von MORRISH und YU [61] überein.

Mit Hilfe dieser Austauschkonstanten berechnete PETER [60] die kritische Teilchengröße von Magnetit. Die kritische Teilchengröße läßt sich aus der magnetostatischen (f_m) und der Austauschenergie (f_a) bestimmen. Sind beide Energien gleich groß, so hat das Teilchen seine kritischen Abmessungen erreicht. Als Modellkörper wurde ein homogen magnetisiertes, langgestrecktes Rotationsellipsoid verwendet. Die magnetostatische Energie (f_m) ist definiert als

$$(35) \quad f_m = 1/2 N_a M_s^2 .$$

N_a ist der Entmagnetisierungsfaktor, und $N_a + N_b + N_c = 4\pi$. Die Austauschenergie ergibt sich zu

$$(36) \quad f_a = (3 A/b^2) [\ln(2 b/a'_0) - 1]$$

mit

A = Austauschkonstante,

b = kritische kurze Halbachse (a = kritische lange Halbachse),

a'_0 = "Gitterkonstante" eines Moleküls.

Durch Gleichsetzen von f_a und f_m erhält man

$$(37) \begin{cases} (3 A/b^2) [\ln (2 b/a'_0) - 1] = 1/2 N_a M_S^2, \\ \ln (2 b_k/a'_0) - 1 = N_a M_S^2 b_k^2 / 6 A; \end{cases}$$

b_k = kritische lineare Abmessung der kleinen Halbachse. Da Magnetit nur eine schwache Kristallanisotropie aufweist, gilt $K_1 \ll M_S^2$.

Aus den bekannten Daten für Magnetit wie

$$M_S = 485 \text{ G},$$

$$A = 0,82 \cdot 10^{-6} \text{ erg/cm},$$

$$a'_0 = 8,394/2 = 4,197 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

lassen sich nun die kritischen Abmessungen berechnen. Der Entmagnetisierungsfaktor N_a wurde dem Werk von NAGATA [62] entnommen.

Die von PETER [60] errechneten kritischen Abmessungen sind in Tab. 2 angegeben. Darin bedeuten b/a das reziproke Achsenverhältnis und N_a den Entmagnetisierungsfaktor nach NAGATA [62].

Tab. 2. Kritische Teilchenabmessungen von Magnetit (nach PETER [60])

b/a	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
N_a	4,19	3,77	3,43	3,05	2,63	2,22	1,74	1,26	0,71	0,25
$\frac{10^6 b_k}{\text{cm}}$	4,7	5,0	5,3	5,6	6,1	6,7	7,7	9,2	12,7	22,4
$\frac{10^6 a_k}{\text{cm}}$	4,7	5,6	6,6	8,1	10,2	13,4	19,3	30,7	63,3	224

Die Werte, die von MORRISH und YU [61] errechnet wurden (Tab. 3), unterscheiden sich von den von PETER berechneten.

Tab. 3. Kritische Teilchenabmessungen von MORRISH und YU [61]

b/a	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
$\frac{10^6 b_k}{\text{cm}}$	2,3	2,5	2,6	2,8	3,1	3,4	3,9	4,7	6,4	11,5
$\frac{10^6 a_k}{\text{cm}}$	2,3	2,8	3,3	4,0	5,1	6,7	9,7	15,5	32,1	115

Die auftretenden Unterschiede rühren daher, daß bei der Berechnung der Austauschkonstanten A von unterschiedlichen Voraussetzungen ausgegangen wurde: MORRISH und YU verwendeten die Molekularfeldnäherung, PETER die BETHE-PEIERIS-WEISS-Methode, also eine höhere Näherung. PETER berücksichtigt ferner außer den $\text{Fe}_A^3\text{-O}^{2-}\text{-Fe}_B^3$ -Kopplungen die $\text{Fe}_A^3\text{-O}^{2-}\text{-Fe}_B^2$ -Wechselwirkungen. Weiterhin ersetzt er $S = 1/2$ durch $S = 5/2$ bzw. $S = 4/2$ für Ferri- bzw. Ferroktionen.

Für superparamagnetisches Verhalten wurde unter Berücksichtigung der kubischen Anisotropie des Magnetits für kugelförmige Teilchen ein kritischer Radius R_p berechnet. Der Zahlenwert lautet

$$R_p = 2,97 \cdot 10^{-6} \text{ cm .}$$

Der Berechnung der kritischen Teilchengröße legte PETER die Bildungsenergie einer BLOCH-Wand zugrunde. Unterhalb der von ihm errechneten Werte für die Halbachsen des Ellipsoids ist die Bildung einer BLOCH-Wand nicht mehr möglich. In die Berechnungen für die kritischen Abmessungen für superparamagnetisches Verhalten geht das Verhältnis $K V$ zu $k T$ ein, und der oben angegebene Wert für R_p gilt für die Voraussetzung $K V \approx k T$.

Liegen die Teilchenabmessungen zwischen R_p und der kritischen Größe für Einbereiche, dann kann die Richtung der spontanen Magnetisierung durch ein stärkeres äußeres Magnetfeld gegen die Anisotropieenergie verändert werden. Bei Abmessungen unterhalb R_p herrscht superparamagnetisches Verhalten vor.

10.3. Kritische Teilchengröße von Hämatit

Eine derartige Abschätzung der linearen Abmessungen für Eindomänen- und superparamagnetisches Verhalten ist noch nicht durchgeführt worden. KÜNDIG [63] hat aber ferri- und superparamagnetisches Verhalten eines Ensembles von kleinen Hämatitteilchen in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Partikeldurchmesser untersucht. Das Ergebnis seiner Untersuchungen ist in Abb. 15 und 16 dargestellt. Die von ihm ermittelten Werte, sowohl für Magnetit als auch für Hämatit, werden den Untersuchungen über das nicht orientierte Wachstum beider Kristallarten zugrunde gelegt.

Wie schon weiter oben des öfteren dargestellt, setzt superparamagnetisches Verhalten ein, wenn die Anisotropieenergie $K V$ in die Größenordnung von $k T$ kommt. Die Anisotropiekonstanten sind aber für die hier angewendeten Versuchstemperaturen nicht bekannt. Sie sollen deshalb im folgenden abgeschätzt werden.

Die Abhängigkeit der Anisotropiekonstanten des Magnetits von der Temperatur ist aus Abb. 12 abzulesen. Mit steigender Temperatur nimmt die Anisotropiekonstante (wenn man von $T = 273 \text{ }^\circ\text{K}$ ausgeht) ab und wird bei der CURIE-Temperatur Null. Aus der Beziehung

$$(38) \quad K V [\text{erg}] = k T [\text{erg}]$$

kann K für die Versuchstemperatur $T = 773 \text{ }^\circ\text{K}$ annähernd richtig bestimmt werden, da $k = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/}^\circ\text{K}$ und das Volumen bekannt sind.

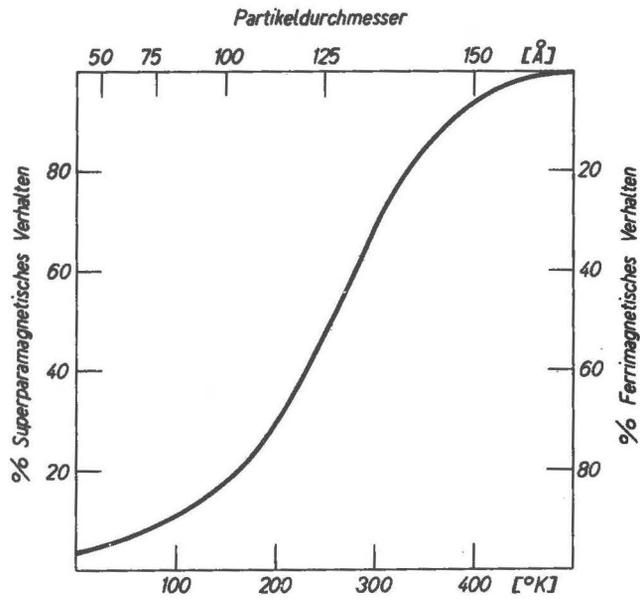


Abb. 15. Abhängigkeit für superparamagnetisches und ferrimagnetisches Verhalten vom Partikeldurchmesser und der Temperatur (nach Kündig et.al. [63])

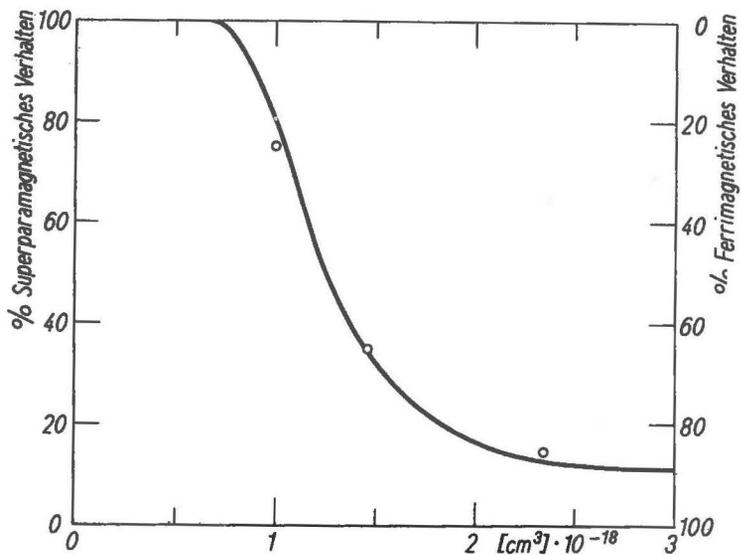


Abb. 16. Abhängigkeit des magnetischen Verhaltens vom Partikelvolumen für Hämatit (nach Kündig et.al. [63])

Aus den Abmessungen für Einbereiche, die von PETER [60] (Volumen V_1) und von MORRISH und YU [61] (Volumen V_2) bestimmt wurden, ergibt sich

$$V_1 = 4,35 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3$$

und

$$V_2 = 5,11 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 .$$

Aus den Abmessungen für superparamagnetisches Verhalten ergibt sich dieses Volumen V_3 zu

$$V_3 = 1,09 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 .$$

Die dazugehörigen Anisotropiekonstanten lauten dann

$$|K_{11}| = 0,024 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^3 ,$$

$$|K_{12}| = 0,21 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^3 ,$$

$$|K_{13}| = 0,09 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^3 .$$

Verfolgt man die Abhängigkeit von K_1 für Magnetit von $T = 273 \text{ }^\circ\text{K}$ bis zur Versuchstemperatur weiter (siehe Abb. 12), erscheinen diese Werte näherungsweise durchaus als zutreffend.

Werden die so gewonnenen Anisotropiekonstanten und Volumina für den Vergleich von $K V$ mit $k T$ eingesetzt, so erhält man folgendes Ergebnis:

$$K_1 V_1 = 1,04 \cdot 10^{-13} \text{ erg} ,$$

$$K_2 V_2 = 1,07 \cdot 10^{-13} \text{ erg} ,$$

$$K_3 V_3 = 0,98 \cdot 10^{-13} \text{ erg} .$$

Für $k T$ ergibt sich mit $k = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/}^\circ\text{K}$ und $T = 7,73 \cdot 10^2 \text{ }^\circ\text{K}$ ein Wert von $1,07 \cdot 10^{-13} \text{ erg}$. Der Vergleich zeigt, daß in diesen Fällen die Anisotropieenergie die gleiche Größenordnung hat wie $k T$.

10.3.1. Berechnung der kritischen Teilchengröße von Hämatit

Die Teilchenabmessungen des Hämatits für superparamagnetisches Verhalten können aus Abb. 15 nach KÜNDIG et.al. [63] durch Abschätzung eines möglichen oberen und eines unteren Grenzwertes entnommen werden. Der obere Partikeldurchmesser wurde mit 200 \AA , der untere mit 175 \AA angenommen. Daraus ergeben sich die entsprechenden Volumina unter Berücksichtigung eines tafeligen Habitus, wenn ein Verhältnis Tafeldurchmesser/Tafelstärke von $5 : 1$ angenommen wird, zu

$$V_o = 1,25 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 ,$$

$$V_u = 0,7 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 .$$

Diese Werte stimmen gut überein mit den Volumina für superparamagnetisches Verhalten, die in Abb. 16 dargestellt sind. Das scheinbar gegenläufige Verhalten der Kurven in Abb. 15 und 16 ist durchaus plausibel. Der Partikeldurchmesser für superparamagnetisches Verhalten steigt mit der Temperatur an. Das Volumen (und damit auch der Partikeldurchmesser) nimmt mit der Temperatur ab. Der superparamagnetische Bereich in Abb. 14 schrumpft mit abnehmender Temperatur ebenfalls, und bei $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$ existiert praktisch nur noch stabile Magnetisierung.

Weder eine Berechnung noch eine experimentelle Ermittlung der Anisotropiekonstante ist bisher für die hier angewendeten Versuchstemperaturen durchgeführt worden. Es soll versucht werden, mit Hilfe bekannter Werte und Abhängigkeiten der Anisotropiekonstante und der Anisotropieenergie, die unterhalb der MORIN-Temperatur gewonnen wurden, eine Erklärung der experimentellen Ergebnisse zu geben.

Die Temperaturabhängigkeit der Anisotropiekonstante von Hämatit ist von KACZER [64] für einen Temperaturbereich von 100°K bis 300°K berechnet worden. Der Kurvenverlauf ist in Abb. 17 dargestellt. Setzt man diesen für einachsige Anisotropie be-

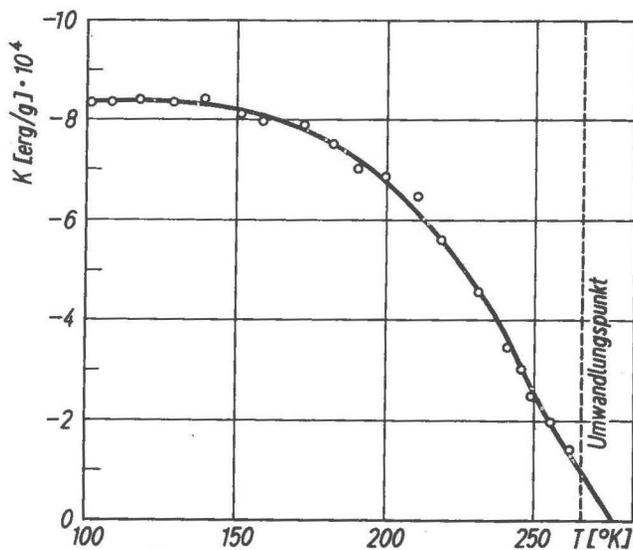


Abb. 17 Temperaturabhängigkeit der Anisotropiekonstante von Hämatit (nach Kaczer [64])

rechneten Wert, und zwar den größten Wert von $K = -8,0 \cdot 10^4$ erg/g (für 100°K), in den Vergleich von $K V$ mit $k T$ ein, ergibt sich daraus

$$(39) \text{ für } V_1 \quad \overset{K V}{1 \cdot 10^{-13} \text{ [erg]}} \approx \overset{k T}{1,07 \cdot 10^{-13} \text{ [erg]}} ,$$

$$(40) \text{ für } V_2 \quad 0,56 \cdot 10^{-13} \text{ [erg]} \approx 1,07 \cdot 10^{-13} \text{ [erg]} .$$

Für diese Volumina und Anisotropiekonstanten erreicht die Anisotropieenergie die Größenordnung von kT , und somit zeigen Kriställchen dieser Größenordnung superparamagnetisches Verhalten. Die für den oben angegebenen Vergleich benutzten Anisotropieenergien sind aber bei einer Temperatur von $773\text{ }^{\circ}\text{K}$ (Versuchstemperatur) erheblich kleiner, was aus einer Darstellung der Temperaturabhängigkeit der einachsigen Anisotropieenergie von YAMAMOTO [65] (Abb. 18) hervorgeht. Deshalb sollte ein Vergleich von KV mit kT unter der Voraussetzung $T = 773\text{ }^{\circ}\text{K}$ noch wesentlich ungünstiger in bezug auf die Anisotropieenergie ausfallen. Diese Verhältnisse werden sich auch dann nicht wesentlich ändern, wenn man berücksichtigt, daß die Richtung der magnetischen Momente oberhalb der MORIN-Temperatur in der (111)-Ebene (rhomboedrische Aufstellung) liegt.

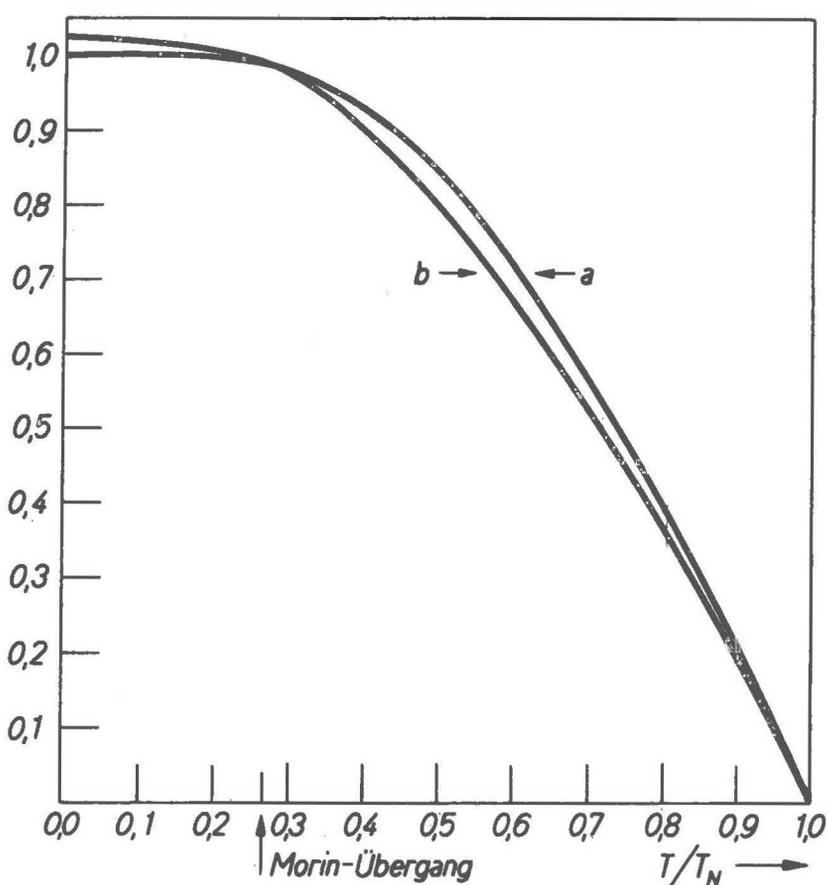


Abb. 18. Temperaturabhängigkeit der einachsigen Anisotropieenergie
Kurve a repräsentiert die magnetische dipolare Energie
Kurve b repräsentiert die „Einionenenergie“ (nach Yamamoto [65])

10.4. Abschätzung und Vergleich der magnetischen und thermischen Energie

Ein anderer Gesichtspunkt, der für beide Substanzen gleichermaßen von Bedeutung ist, ergibt sich aus einem Vergleich zwischen thermischer und magnetischer Energie. Voraussetzung für diese Abschätzung ist der Gleichgewichtszustand eines angenommenen Gases aus Magnetit- bzw. Hämatitmolekülen im Augenblick vor der Anlagerung an einen schon vorhandenen Kristallkeim. Die Wechselwirkung zwischen einzelnen Molekülen wird vernachlässigt. Man kann dann eine BOLTZMANN-Verteilung der Form

$$(41) \quad e^{-\frac{\mu_0 H^2}{NkT}}$$

ansetzen. Hierbei ist

$$\mu_0 = \text{Permeabilitätskonstante } (4 \pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{V} \cdot \text{s}}{\text{A} \cdot \text{m}}),$$

$$k = \text{BOLTZMANN-Konstante } (1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{W} \cdot \text{s}}{\text{°K}}),$$

$$N = \text{Teilchenzahl pro m}^3,$$

$$H = \text{Magnetfeld},$$

$$T = \text{Temperatur}.$$

In diesem Ansatz stellen $\mu_0 H^2$ die magnetische und $N k T$ die thermische Energiedichte dar. Bei der Gegenüberstellung beider Energien erhält man folgendes Resultat:

$$(42) \quad \begin{cases} \mu_0 H^2 \hat{=} N k T, \\ 4 \pi \cdot 10^{-7} [\frac{\text{V} \cdot \text{s}}{\text{A} \cdot \text{m}}] H^2 \hat{=} 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 10^{25} [\frac{\text{W} \cdot \text{s}}{\text{m}}] T. \end{cases}$$

Für die Abschätzung der Teilchenzahl wurde die Beziehung

$$N = \frac{P}{k T}$$

herangezogen. Mit $p \approx 1 \text{ at}$ erhält man dann

$$(43) \quad N \approx \frac{10^5}{1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 900} = 10^{25} [\frac{\text{Nm}^{-2}}{\text{W s}}]$$

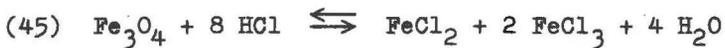
bei $T \approx 900 \text{ °K}$. Wenn T in °K und H in Oe gemessen werden, ergibt sich

$$(44) \quad \begin{cases} \frac{4\pi \cdot 10^{-7} \cdot (4\pi)^2}{10^6} H^2 \hat{=} 10^{25} \cdot 1,4 \cdot 10^{-23} T, \\ 1,9 \cdot 10^{-10} H^2 \hat{=} 1,4 \cdot 10^2 T, \\ H^2 \hat{=} 10^{12} T. \end{cases}$$

Bei der gesamten Abschätzung wurde mit auf- und abgerundeten Werten gearbeitet, da es nur auf einen Vergleich von Größenordnungen ankam und die Voraussetzungen auch keine größere Genauigkeit zulassen. Man kann damit aber feststellen, daß die Energie des magnetischen Feldes um etwa 6 Größenordnungen kleiner ist als die thermische Energie. Ihr dominierender Einfluß spiegelt sich in erster Linie in den erreichten Ergebnissen der Experimente wider.

Nachstehend sind die wichtigsten in diesem Kapitel genannten Gesichtspunkte für das Verhalten von Magnetit und Hämatit bei ihrer Züchtung mit chemischen Transportreaktionen unter dem Einfluß eines Magnetfeldes zusammengefaßt.

Ausgehend vom Keimbildungsmechanismus für einkristallines Wachstum beider Substanzen, ergibt sich folgendes Bild: Die Keimbildung erfolgte auf artfremder Unterlage. Dieser Vorgang wird als heterogene Keimbildung bezeichnet. Durch zufällige Dichteschwankungen in der Gasphase entstehen ständig größere Baueinheiten der festen Phase, die sich im allgemeinen wieder auflösen. Hat eine dieser Baueinheiten eine bestimmte kritische Größe erreicht, so ist sie energetisch stabil geworden. Es entsteht ein Kristallkeim, der zum großen Kristall weiterwachsen kann. Die kritische Größe stabiler Kristallkeime ist von der Übersättigung abhängig. Am Beginn der Reaktion wird die Übersättigung im Wachstumsraum sehr groß sein. Das führt zur Bildung sehr vieler kleiner Keime. Mit zunehmend entstehendem Bodenkörper nimmt die Übersättigung infolge der Gleichgewichtseinstellung der Reaktionen



und



wieder ab. Es bilden sich keine neuen Keime mehr, da jetzt das gesamte ankommende Material von den schon vorhandenen Kristalliten für ihr weiteres Wachstum benötigt wird.

Nach den bisher auf dem Gebiet der Keimbildung gewonnenen Erfahrungen sind Kristallite unter den hier beschriebenen Bedingungen mit der Unterlage (Quarzglas) verbunden, wenn sie die linearen Abmessungen erreicht haben, die weiter oben als kritische Dimensionen für superparamagnetisches Verhalten abgeschätzt wurden. Eine Orientierung der Kristallite durch das äußere Magnetfeld wäre nur so lange möglich, wie sie selbst beweglich sind. Bei einem Durchmesser von mehr als 500 Å dürfte das aber nicht mehr der Fall sein. Des weiteren müßten die noch beweglichen Kristallite bereits die typischen Eigenschaften (u. a. Anisotropie) großer ferri- bzw. antiferromagnetischer Kristalle haben, denn nur dann könnten sich die Kristallite durch Parallelstellung ihres resultierenden magnetischen Moments mit der Richtung des äußeren Feldes charakteristisch orientieren. Bei den zu diesen Experimenten herrschenden Bedingungen ist jedoch mit Sicherheit festzustellen, daß Kristallite dieser Größenordnung noch superparamagnetisch sind und eine Orientierung durch das äußere Magnetfeld demzufolge nicht möglich ist.

Andere Möglichkeiten zur Erreichung eines orientierten Wachstums wie z. B. eine nachträgliche mechanische Umorientierung oder über eine Differenzierung in der thermodynamischen Stabilität der einzelnen Kristallkeime sind in diesem Fall sicher nicht vorhanden. Die während der Versuche angelegten Magnetfelder mit einer Stärke von 0 bis 5000 Oe sind unter diesen Bedingungen wirkungslos, was noch dadurch bekräftigt wird, daß die thermische Energie um Größenordnungen höher ist als die magnetische.

Literatur

- [1] STACY, F.D. Physical theory of rock magnetism. Adv. Phys. 12 (1963), S. 46 ff.
- [2] STILLER, H. Die thermoremanente Magnetisierung von Ergußgesteinen. Berlin: Akademie-Verlag 1967, Abhandlung Nr. 39
- [3] FRÖLICH, F. Der physikalische Zustand der Gesteine und seine Auswirkungen auf das magnetische Verhalten der Erdkruste. Berlin: Akademie-Verlag 1964, Abhandlung Nr. 34
- [4] KNELLER, E. Theorie der Magnetisierungskurve kleiner Kristalle. In: Handbuch der Physik, Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag 1962, S. 438 ff.
- [5] RADO, T.; SUHL, H. Magnetism. New York, London: Academic Press 1963
- [6] MARTIN, D.H. Magnetism in solids. Cambridge, Mass.: M.I.T. Press 1967
- [7] KNELLER, E. Ferromagnetism. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag 1962
- [8] BECKER, R.; DÖRING, W. Ferromagnetismus. Berlin: Springer-Verlag 1939
- [9] NITSCHKE, R. Kristallzucht aus der Gasphase durch chemische Transportreaktionen. Fortschr. Mineral. 44 (1967), S. 231 - 283
- [10] SCHÄFER, H.; JACOB, H.; ETZEL, K. Chemische Transportreaktionen. I. Über den Transport des Bodenkörpers im Temperaturgefälle mit Hilfe heterogener Reaktionen. II. Die Verwendung der Zerfallsgleichgewichte der Eisen-(II)- und Nickel-(II)-halogenide zum Metalltransport im Temperaturgefälle. Z. anorg. allg. Chem. 286 (1956), S. 27 - 65
- [11] SCHÄFER, H. Untersuchungen am System $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeCl}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$. I. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf α -Eisenoxyd und die Ausweitung der Reaktionsgleichgewichte. Z. anorg. allg. Chem. 259 (1949), S. 53 - 62
- [12] HAUPTMANN, Z.; SCHMIDT, D.; BANERJEE, S.K. The growth of crustals by chemical transport of material. Coll. czech. chem. Comm. 32 (1967), S. 2421 ff.

- [13] NOACK, J. Dissertation.
Berlin 1964
- [14] HAUPTMANN, H. The growth of crystals by the chemical transport of
material.
I. A new method of preparing magnetite single crystals.
Czech. J. Phys. 12 (1962), S. 148 - 153
- [15] SCHÄFER, H. Chemische Transportreaktionen (Monographie).
Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie 1962
- [16] SCHREITER, P.; VOLLSTÄDT, H. Zur Abtrennung von Titanomagnetit aus basalti-
schen Gesteinen.
Mber. dt. Akad. Wiss. Berlin 6 (1964), S. 811 - 814
- [17] KLEBER, W. Einführung in die Kristallographie.
Berlin: Verlag Technik 1967
- [18] GORTER, E.W. Chemistry and magnetic properties of some ferrimagnetic
oxides like those occurring in nature.
Adv. Phys. 6 (1957), S. 336 - 378
- [19] GORTER, E.W. Saturation magnetization and crystal chemistry of fer-
rimagnetic oxides.
Philips Res. Rep. 9 (1954), S. 295 - 304
- [20] HAFNER, S. Metalloxyde mit Spinellstruktur.
Schweiz. mineral. u. petrogr. Mitt. 40 (1964), S. 207
bis 215
- [21] KLEBER, W. Kristallchemie.
Leipzig: B. G. Teubner Verlagsgesellschaft 1963
- [22] BARTH, W.T.F.; POSNJAK, E. Spinell structures with and without variate atom
equipoints.
Z. Kristallogr. 82 (1932), S. 325 - 327
- [23] VERWEY, E.J.W.; HEILMANN, E.L. Physical properties and cation arrangement of
oxides with spinel structures.
J. chem. Phys. 15 (1947), S. 174 ff.
- [24] PAULING, L.; HENDRICKS, S.B. The crystal structures of hematite and corundum.
J. amer. chem. Soc. 47 (1925), S. 781 - 796
- [25] PERTHEL, R. Über das magnetisch anisotrope Verhalten ferrimagne-
tischer Spinelle.
In: Magnetismus.
Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie
1967

- [26] PERTHEL, R. Über die Feldabhängigkeit der Magnetisierung in kubischen Ferrimagnetika.
Mber. dt. Akad. Wiss. Berlin 6 (1964), S. 499 - 511
- [27] WOLF, W.P. Ferrimagnetism.
Rep. Progr. Phys. 24 (1961), S. 243 - 286
- [28] BOZORTH, P.M. Ferromagnetism.
Toronto, New York, London: Van Nostrand 1953
- [29] BOZORTH, P.M. Determination of molecular field coefficients in ferrimagnets.
J. appl. Phys. 31 (1960), S. 62 - 65
- [30] BOZORTH, P.M. Magnetocrystalline anisotropy of Mg-Fe Ferrites.
J. appl. Phys. 29 (1958), S. 438 - 447
- [31] FRÖLICH, F.; STILLER, H. The nature of chemical bond of magnetite and consequences.
Geofis. pura e appl. 55 (1963/II), S. 91 - 99
- [32] FRÖLICH, F. Zur Frage des Bindungs- und Leitungsmechanismus der Spinelltyp-Eisenoxyde.
Abh. geomagnet. Inst. Potsdam Nr. 19, Berlin 1956, S. 27 ff.
- [33] FRÖLICH, F. Bauprinzipien spinellsymmetrischer Strukturen.
Gerlands Beitr. Geophysik 66 (1957), S. 143 - 150
- [34] MASON, W.P. Derivations of magnetostriction and anisotropy energies for hexagonal, tetragonal and orthorhombic crystals.
Phys. Rev. 96 (1954), S. 302 - 306
- [35] ZENER, C. Classical theory of the temperature dependence of magnetic anisotropy energy.
Phys. Rev. 96 (1954), S. 1335 - 1339
- [36] LIN, S.T. Remanent magnetization of a synthetic hematite single crystal.
J. appl. Phys. 32 (1961), S. 394 - 397
- [37] MORIN, F.J. Magnetic susceptibility of α -Fe₂O₃ and γ -Fe₂O₃ with added titanium.
Phys. Rev. 78 (1950), S. 819 - 828
- [38] NEEL, L. Some new results on antiferromagnetism and ferromagnetism.
Rev. mod. Phys. 25 (1953), S. 58 - 73

- [39] CHEVALIER, R. Propriétés magnétiques de l'oxyde ferrique rhomboédrique ($\text{Fe}_2\text{O}_3-\alpha$).
J. Phys. Radium 12 (1951), S. 172
- [40] SCHUELE, W.J.; DEETRSCEEK, V.D. Appearance of a weak ferromagnetism in fine particles of antiferromagnetic materials.
J. appl. Phys. 33 (1962), S. 1136
- [41] LI, Y.Y. Superexchange interactions and magnetic lattices of the rhombohedral sesquioxides of the transition elements and their solid solutions.
Phys. Rev. 102 (1956), S. 1015 - 1021
- [42] JACOBS, J.S.; BEAN, C.P. An approach to elongated fine-particle magnets.
Phys. Rev. 100 (1955), S. 1060 - 1063
- [43] MORIYA, T. New mechanism of anisotropic superexchange interaction.
Phys. Rev. Letters 4 (1960), S. 228 - 231
- [44] MORIYA, T. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism.
Phys. Rev. 120 (1960), S. 91 - 96
- [45] KITTEL, C. Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles.
Phys. Rev. 70 (1946), S. 965
- [46] NÉEL, L. Propriétés d'un ferromagnétique cubique en grains fins.
C. R. Acad. Sci. Paris 224 (1947), S. 1488 - 1499
- [47] STONER, E.C.; WOHLFARTH, E.P. Interpretation of high coercivity in ferromagnetic materials.
Nature 160 (1947), S. 650 - 656
- [48] NÉEL, L. Thermoremanent magnetization of fine powders.
Rev. mod. Phys. 25 (1953), S. 293 - 298
- [49] IRVING, E. Paleomagnetism.
New York: John Wiley 1964
- [50] BEAN, C.P. Hysteresis loops of mixtures of ferromagnetic micro-powders.
J. appl. Phys. 26 (1955), S. 1381 - 1384
- [51] WOHLFARTH, E.P. Hard magnetic materials.
Adv. Phys. 8 (1959), S. 87
- [52] BROWN, W.F.; MORRISH, A.H. Effect of a cavity on a single-domain magnetic particle.
Phys. Rev. 105 (1957), S. 1198 - 1206

- [53] CREER, K.M. Superparamagnetism in red sandstones.
Geophys. J. 5 (1961), S. 16 ff.
- [54] COHEN, J.; et al. Propriétés magnétiques des substances antiferromagnétiques en grains fins.
J. phys. Soc. Jap. 17 (1962), S. 685
- [55] SRIVASTAVE, K.G. Propriétés magnétiques des grains fins antiferromagnétiques d'oxyde de chrome Cr_2O_3 .
C. R. Acad. Sci. Paris 253 (1961), S. 2887 - 2892
- [55a] THOMAS, H. Paramagnetisches Verhalten dünner ferromagnetischer Schichten oberhalb des CURIE-Punktes.
Z. angew. Phys. 15 (1963), S. 201
- [56] KITTEL, C. Physical theory of ferromagnetic domains.
Rev. mod. Phys. 21 (1949), S. 544 - 558
- [57] KITTEL, C.; GALT, J.K. Ferromagnetic domain theory.
Solid State Phys. 3 (1961), S. 437 - 443
- [58] BROWN, W.F. Criterion for uniform micromagnetization.
Phys. Rev. 105 (1957), S. 1479 - 1483
- [59] FREI, E.H.; SHTRIKMAN, S.; TREVES, D. Critical size and nucleation field of ideal ferromagnetic particles.
Phys. Rev. 106 (1957), S. 446 - 452
- [60] PETER, J. Dissertation.
Leipzig 1969
- [61] MORRISH, A.H.; YU, S.P. Dependence of the coercive force on the density of some iron oxide powders.
J. appl. Phys. 26 (1955), S. 1049 - 1056
- [62] NAGATA, T. Rock magnetism.
Tokyo: Maruzen 1953, S. 81 - 82
- [63] KÜNDIG, W.; et al. Some properties of supported small $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles determined with the Mössbauer effect.
Phys. Rev. 142 (1966), S. 327 - 331
- [64] KACZER, J. Schwache Ferromagnetika.
In: Magnetismus.
Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1967
- [65] YAMAMOTO, N. The shift of the spin flip temperature of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fine particles.
J. phys. Soc. Jap. 24 (1968), S. 23

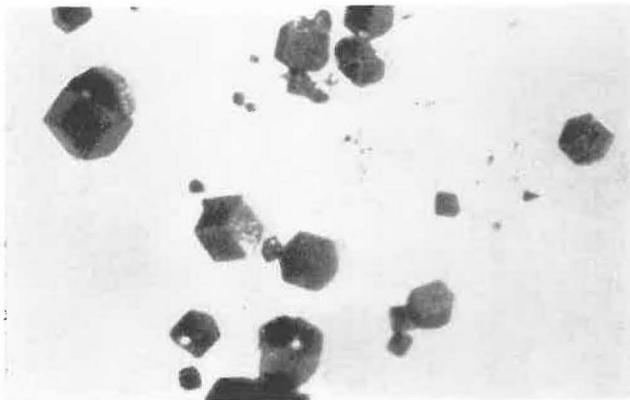


Abb. 1.
Magnetit
Versuchsdauer 92,5 h
bei 50 Oe
Vergr.: 30 : 1

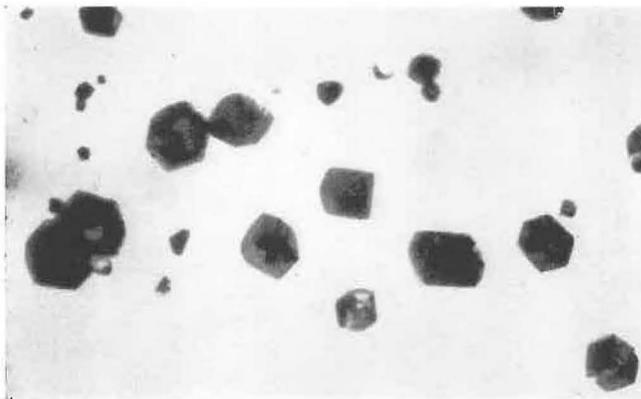


Abb. 2.
Magnetit
Versuchsdauer 94,3 h
bei 100 Oe
Vergr.: 30 : 1

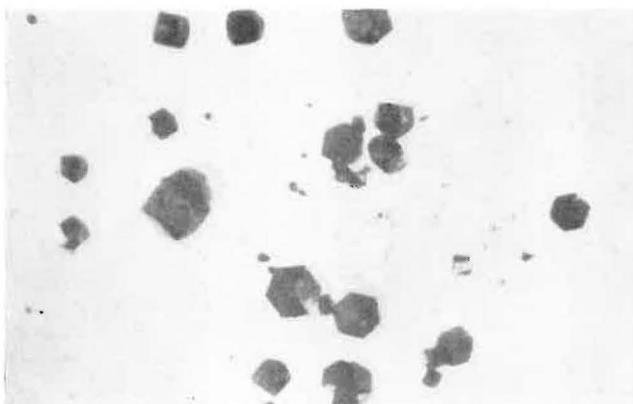


Abb. 3.
Magnetit
Versuchsdauer 89,2 h
bei 150 Oe
Vergr.: 30 : 1

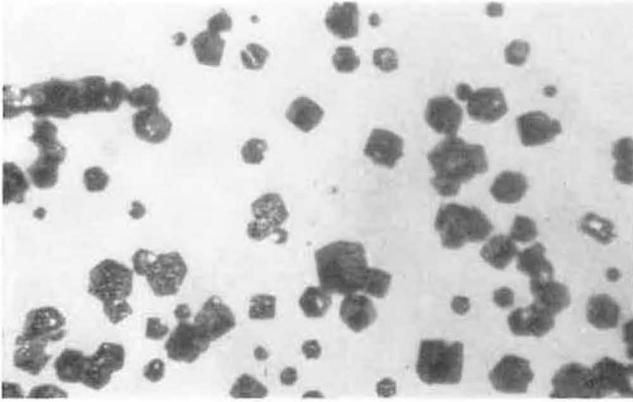


Abb. 4.
Magnetit
Versuchsdauer 96,0 h
bei 200 Oe
Vergr.: 30 : 1

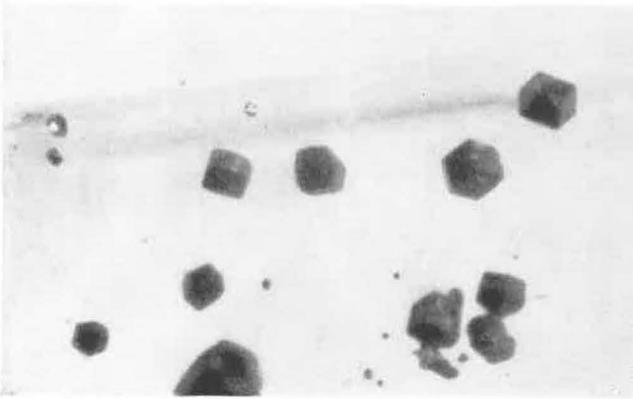


Abb. 5.
Magnetit
Versuchsdauer 90,8 h
bei 250 Oe
Vergr.: 30 : 1

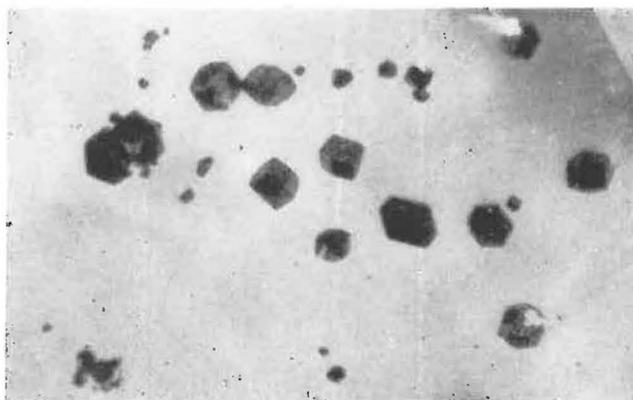


Abb. 6.
Magnetit
Versuchsdauer 96,2 h
bei 300 Oe
Vergr.: 30 : 1

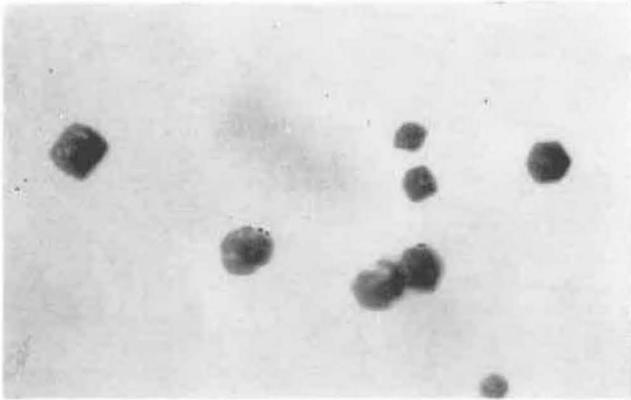


Abb. 7.
Magnetit
Versuchsdauer 88,0 h
bei 350 Oe
Vergr.: 30 : 1

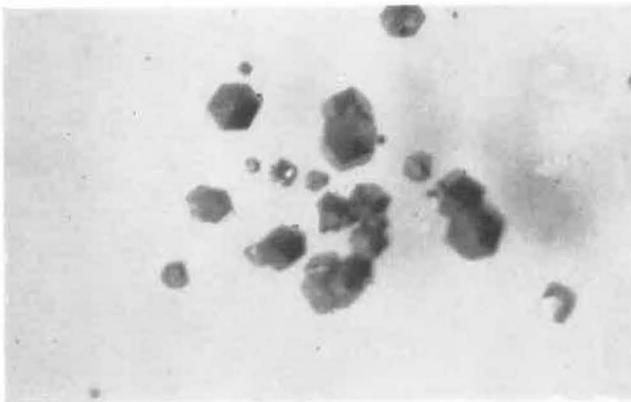


Abb. 8.
Magnetit
Versuchsdauer 93,0 h
bei 400 Oe
Vergr.: 30 : 1

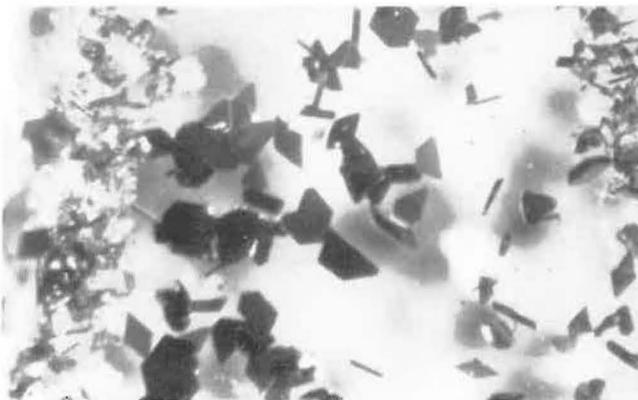


Abb. 9.
Hämatit
Versuchsdauer 91,2 h
bei 0 Oe
Vergr.: 30 : 1

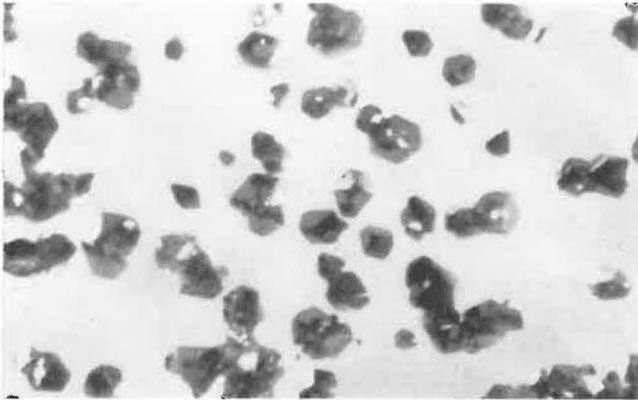


Abb. 10.
Hämatit
Versuchsdauer 90,1 h
bei 500 Oe
Vergr.: 30 : 1



Abb. 11.
Hämatit
Versuchsdauer 90,3 h
bei 1000 Oe
Vergr.: 30 : 1

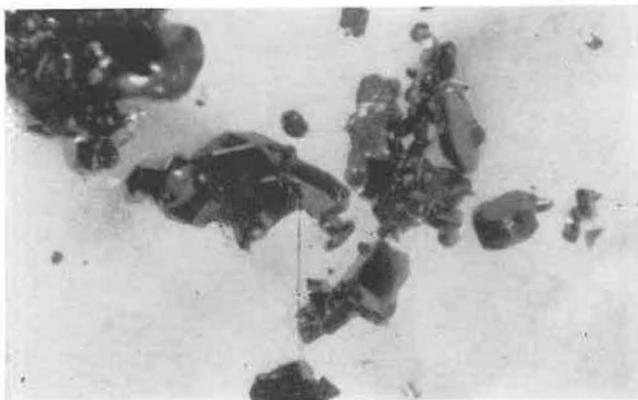


Abb. 12.
Hämatit
Versuchsdauer 93,1 h
bei 2000 Oe
Vergr.: 20 : 1

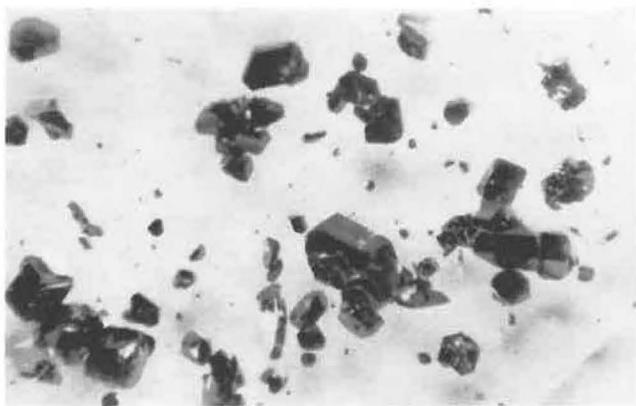


Abb. 13.
Hämatit
Versuchsdauer 91,7 h
bei 3000 Oe
Vergr.: 20 : 1

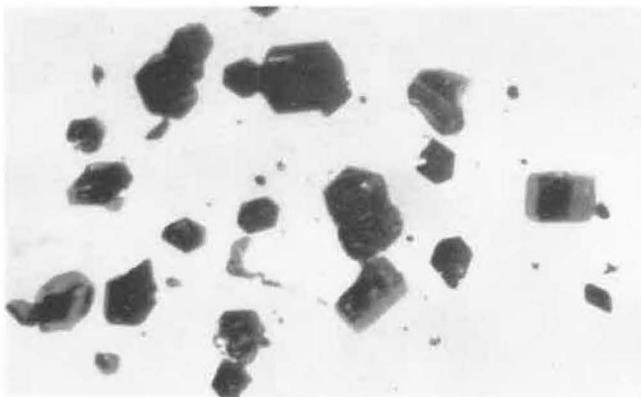


Abb. 14.
Hämatit
Versuchsdauer 90,4 h
bei 4000 Oe
Vergr.: 20 : 1



Abb. 15.
Hämatit
(verzwillingt nach
(10 $\bar{1}$ 1))
Vergr.: 7 : 1

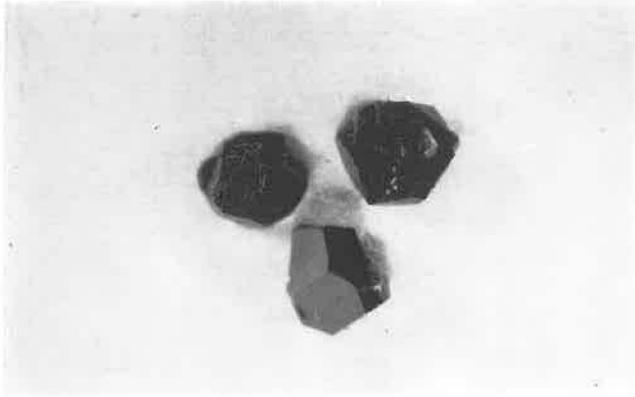


Abb. 16.
Hämatit
Vergr.: 7 : 1

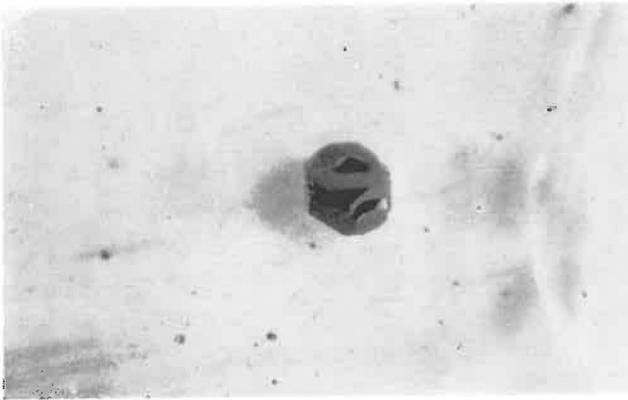


Abb. 17.
Hämatit
Vergr.: 7 : 1

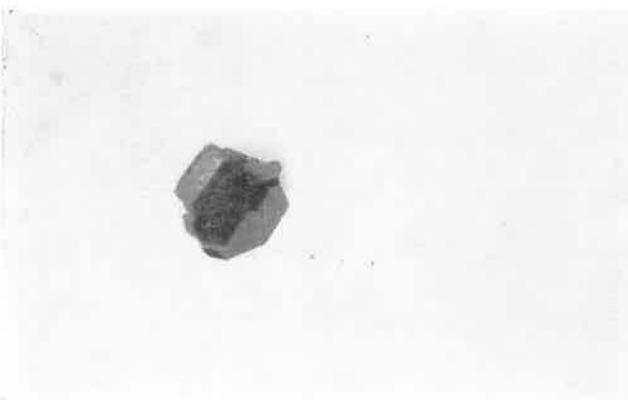


Abb. 18.
Hämatit
Vergr.: 7 : 1