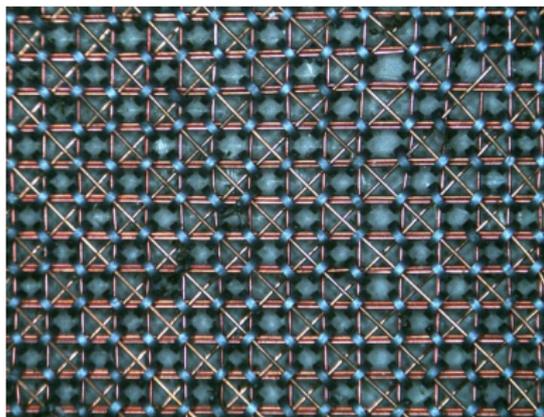


Magnetmaterialien

3. Themenbereich: Magnetismus und Ladungstransport



AGP-Begleit'vorlesung' (AC-III)

13. November 2024

① Allgemeine Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

② Grundlagen des Magnetismus

Physikalische Grundlagen

Atomarer/molekularer Magnetismus

Kollektiver Magnetismus

③ Messung magnetischer Eigenschaften*

'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)

Mößbauerspektroskopie

Spinstrukturen mittels n -Beugung

④ Materialien

Metalle und Legierungen

Oxide

⑤ Anwendungen von Magnetmaterialien

⑥ Zusammenfassung und Literatur

① Allgemeine Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

② Grundlagen des Magnetismus

Physikalische Grundlagen

Atomarer/molekularer Magnetismus

Kollektiver Magnetismus

③ Messung magnetischer Eigenschaften*

'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)

Mößbauerspektroskopie

Spinstrukturen mittels n -Beugung

④ Materialien

Metalle und Legierungen

Oxide

⑤ Anwendungen von Magnetmaterialien

⑥ Zusammenfassung und Literatur

Ursache: Änderung äußerer Parameter/Feldgröße (Zustandsvariable¹)

① Polarisations-Effekte

- ▶ statischer Response, Gleichgewicht
- ▶ ∞ -hoher Transport-Widerstand
- ▶ \mapsto Änderung in einer Mengen/Zustandsgröße² (Wirkung)
- ▶ Beispiele:

direkt: \vec{B} -Feld ? Änderung der Magnetisierung \vec{M} ? \mapsto Magnetismus

indirekt: T -Änderung ? Änderung der Magnetisierung \vec{M} ? \mapsto pyromagnetischer Effekt

② Transport-Effekte

- ▶ dynamischer Response, Abweichung vom Gleichgewicht
- ▶ kein/geringer Transport-Widerstand
- ▶ \mapsto Fluß von Teilchen, Ladungsträgern, ... usw. (Wirkung)
- ▶ Beispiele:

direkt: \vec{E} -Feld ? Ladungstransport ? \mapsto Elektrodynamik

indirekt: \vec{E} -Feld ? Wärmeleitung ? \mapsto PELTIER-Effekt

¹Zustandsvariable: T , p , n , Magnetfeld \vec{H} , elektrische Feld \vec{E} , ...; ²Zustandsgrößen: V , ρ , innere Energie U , Enthalpie H , S , F , dielektrische Polarisation \vec{P} , Magnetisierung \vec{M} , ...

① Polarisations-Effekte: Prinzip

- ▶ Änderung der Zustandsvariablen (Feldgröße X) \mapsto
- ▶ Änderung der Zustandsgröße/Materialeigenschaft (Mengengröße Y)
- ▶ allgemein:

$$\chi^{YX} = \frac{\delta Y}{\delta X} \text{ bzw. } \delta Y = \chi^{YX} \delta X$$

- ▶ Proportionalitäts'konstante' $\chi^{X,Y}$ (Suszeptibilität)
 - Material'konstante' für X/Y
bei linearem Zusammenhang (erfüllt bei kleiner, langsamer Änderung)
z.B. Mechanik: Spannung \leftrightarrow Dehnung: HOOK'sches Gesetz
 - je nach $X/Y \mapsto$ unterschiedliche Namen
 - X/Y richtungsabhängig (Vektoren, Tensoren) $\mapsto \chi$ Tensoren höherer Stufe
- ▶ $\chi^{X,Y}$ häufig nicht 'konstant'
 - abhängig von Vorbehandlung des Materials (Hysterese) \mapsto ferroische Eigenschaften
 - frequenzabhängig (komplexe Größen), \mapsto optische Eigenschaften, Elektronik

Übersicht: Polarisations-Effekte¹

Mengen größe $Y \downarrow$	Feldgröße X			
	Temperatur T [K]	elektrisches Feld E_i [V/m]	Magnetfeld H_i [Vs/m ²]	mechanische Spannung $\sigma_{i,j}$ [N/m ²]
Entropie S [J/m ² s]	Wärmekapazität $\chi^{ST} = c_p = \frac{\delta S}{\delta T} T$	elektrokalo- rischer Effekt $\chi_i^{SE} = \frac{\delta S}{\delta E}$	magnetokalo- rischer Ef- fekt $\chi_i^{SH} = \frac{\delta S}{\delta H}$	$\chi_{i,j}^{S\sigma} = \frac{\delta S}{\delta \sigma}$
elektrische Polarisation P_k [As/m ²]	pyroelektrischer Effekt $\chi_k^{PT} = \frac{\delta P}{\delta T}$	elektrische Suszeptibi- lität $\chi_{i,k}^{PE} = \frac{\delta P}{\delta E}$	magneto- elektrischer Effekt $\chi_{i,k}^{PH} = \frac{\delta P}{\delta H}$	piezoelektrischer Effekt $\chi_{i,j,k}^{P\sigma} = \frac{\delta P}{\delta \sigma}$ piezoelektrische Moduln
Magneti- sierung M_k [A/m]	pyromagnetischer Effekt $\chi_k^{MT} = \frac{\delta M}{\delta T}$	elektromagnetischer Ef- fekt $\chi_{i,k}^{ME} = \frac{\delta M}{\delta E}$	magnetische Suszepti- bilität $\chi_{i,k}^{MH} = \frac{\chi}{\mu} = \frac{\delta M}{\delta H}$	piezomagnetischer Effekt $\chi_{i,j,k}^{M\sigma} = \frac{\delta P}{\delta \sigma}$ piezomagnetische Mo- duln
mechanische Deformation $\epsilon_{k,l}$	thermische Aus- dehnung $\chi_{k,l}^{\epsilon T} = \alpha_{k,l} = \frac{\delta \epsilon}{\delta T}$	reziproker piezoelektri- scher Effekt (Elektro- striktion) $\chi_{i,k,l}^{\epsilon E} = \frac{\delta \epsilon}{\delta E}$	reziproker piezomagne- tischer Effekt $\chi_{i,k,l}^{\epsilon H} = \frac{\chi}{\mu} = \frac{\delta \epsilon}{\delta H}$	Spannungs-Dehnungs- Verhalten $\chi_{i,j,k,l}^{\epsilon \sigma} = \frac{\delta \epsilon}{\delta \sigma}$ Elastizitätsmoduln, YOUNG-Moduln

¹ thermodynamische Klassifizierung phänomenologischer Materialkonstanten

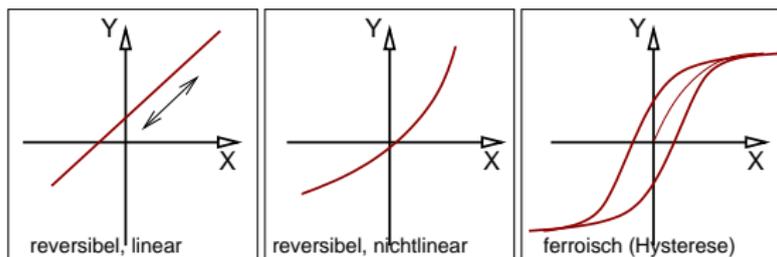
Diagonalelemente:

- ▶ direkte Eigenschaftsänderungen
- ▶ Linearität \mapsto einfacher 'Normalfall' der Physik

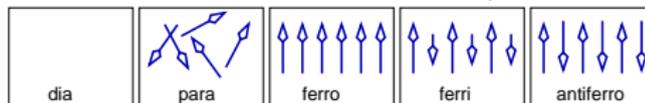
Nebendiagonalen:

- ▶ zunächst 'unerwartete' Sekundäreffekte
- ▶ für Anwendungen interessant
- ▶ Umwandlung von Energien
 - pyroelektrischer Effekt: Wärme \Rightarrow elektrische Spannung
 - piezoelektrischer Effekt: E -Feld \Rightarrow mechanische Deformation

Abweichungen von der Linearität \mapsto Ferroische Eigenschaften



- ▶ praktisch interessant vor allem für Hauptdiagonale (direkte Effekte)
- ▶ nur für Spalten 2-4 (beide Größen richtungsabhängig)



- ▶ jeweils für elektrische, magnetische und mechanische Felder
 - **dia:** keine Polarisation möglich (M: diamagnetische Stoffe wie NaCl)
 - **para:** Polarisation möglich, aber nicht vorhanden
 - ...elektrisch: alle Dipole statistisch verteilt
 - ...magnetisch: alle Spins (Ionen) statistisch verteilt
 - Hochtemperaturform-Formen ($> T_{C,N}$) aller weiteren Ausrichtungen \downarrow
 - **ferro:** Polarisation vorhanden, umkehrbar, mit Hysterese
 - **antiferro:** durch Kopplung der Polarisationen gegenseitige Ausrichtung
 - keine resultierende Gesamtpolarisation, keine Hysterese
 - **ferri:** gegenseitige Ausrichtung, aber unterschiedlich große Polarisation

① Allgemeine Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

② Grundlagen des Magnetismus

Physikalische Grundlagen

Atomarer/molekularer Magnetismus

Kollektiver Magnetismus

③ Messung magnetischer Eigenschaften*

'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)

Mößbauerspektroskopie

Spinstrukturen mittels n -Beugung

④ Materialien

Metalle und Legierungen

Oxide

⑤ Anwendungen von Magnetmaterialien

⑥ Zusammenfassung und Literatur

① Allgemeine Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

② Grundlagen des Magnetismus

Physikalische Grundlagen

Atomarer/molekularer Magnetismus

Kollektiver Magnetismus

③ Messung magnetischer Eigenschaften*

'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)

Mößbauerspektroskopie

Spinstrukturen mittels n -Beugung

④ Materialien

Metalle und Legierungen

Oxide

⑤ Anwendungen von Magnetmaterialien

⑥ Zusammenfassung und Literatur

► im Vakuum

- magnetische Feldstärke (Erregung): H (in [A/m])
- \mapsto magnetische Induktion (Flußdichte): B (in [T = Vs/m²])
- $B = \mu_0 H$ ❶ mit der magnetischen Feldkonstante $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{Vs/Am}$

► mit Materie (im homogenen Magnetfeld)

- statt $B = B_{\text{ausßen}}$ ist im Innern des Stoffes: $B_{\text{innen}} = \mu_r B_{\text{ausßen}}$ ❷
- $\mu_r = \frac{B_{\text{innen}}}{B_{\text{ausßen}}}$ (dimensionslos) = **Permeabilität** = 'Durchlässigkeit' (1)
- **magnetische Polarisation J** = im Stoff hinzukommende/wegfallende Induktion:

$$J = B_{\text{innen}} - B_{\text{ausßen}} \quad \text{❸}$$

- ❷ in ❸ einsetzen: $J = (\mu_r - 1)B_{\text{ausßen}}$ ❹
- J (in [T]) $\propto B_{\text{ausßen}}$: $J = \chi_V B_{\text{ausßen}}$ ❺
- Proportionalitätsfaktor χ = **magn. Suzeptibilität** = 'Aufnahmefähigkeit' (0)
- durch Vergleich von ❹ und ❺ folgt $\chi_V = \mu_r - 1$ ❻
- für J folgt insgesamt:

$$J = B_{\text{innen}} - B_{\text{ausßen}} = (\mu_r - 1)B_{\text{ausßen}} = \chi_V B_{\text{ausßen}} = \chi_V \mu_0 H$$

- **Magnetisierung M** [A/m] (Bezug zum äußeren Feld): $M = \frac{J}{\mu_0} = \chi_m H$

... je nach

- ▶ Größe/Vorzeichen von μ (1) und χ (0)
- ▶ Temperatur-Abhängigkeit dieser Größen \mapsto

... verschiedene Substanzgruppen/Arten des Magnetismus \Downarrow

- ▶ atomarer/molekularer Magnetismus
 - diamagnetisch
 - paramagnetisch
- ▶ kollektiver Magnetismus (kooperativ, Festkörper-Eigenschaft)
 - ferromagnetisch
 - antiferromagnetisch
 - ferrimagnetisch
 - komplexere magnetische Ordnungen

① Allgemeine Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

② Grundlagen des Magnetismus

Physikalische Grundlagen

Atomarer/molekularer Magnetismus

Kollektiver Magnetismus

③ Messung magnetischer Eigenschaften*

'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)

Mößbauerspektroskopie

Spinstrukturen mittels n -Beugung

④ Materialien

Metalle und Legierungen

Oxide

⑤ Anwendungen von Magnetmaterialien

⑥ Zusammenfassung und Literatur

▶ Eigenschaft aller Substanzen

▶ Prinzip

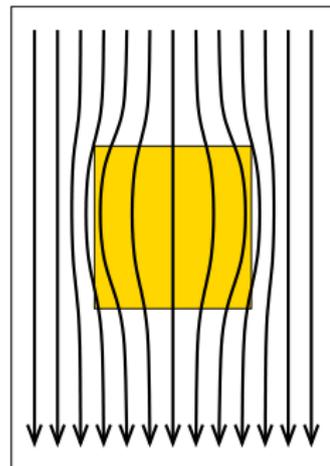
- angelegtes äußeres Magnetfeld H
- induziert zusätzliche Elektronenbewegung = Magnetfeld in allen Atomen
- nach LENZ'scher Regel entgegengesetzt zum angelegten Feld
- Größe = f(Abstand der e^- vom Kern)
- Resultat: Feldliniendichte im Materialinneren geringer
- Feld wird aus Material herausgedrängt
- Material wird vom Magnetfeld abgestossen

▶ $\chi < 0$ bzw. $\mu < 1$

▶ sehr schwacher Effekt: $\chi_V = -10^{-5}$ bis -10^{-6}

▶ temperaturunabhängig

▶ Feld-unabhängig



▶ Substanzen mit ungepaarten Elektronen

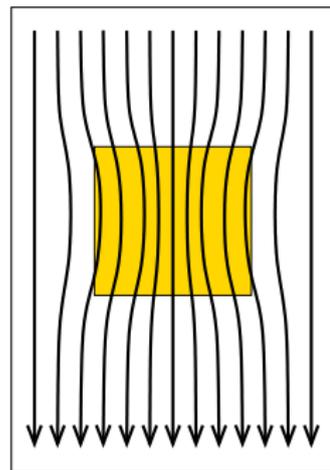
- Radikale
- Übergangsmetall- und Lanthanoid-Verbindungen
- elementare Metalle (PAULI-Paramagnetismus)

▶ Prinzip:

- Ausrichtung von Elementarmagneten (e^- -Spin/Bahn) im äußeren Feld
- Verstärkung der Feldlinien im Materialinneren
- Feld wird in Material hineingezogen
- Material wird in Feld hineingezogen

▶ $\chi > 0$ bzw. $\mu > 1$

▶ schwacher Effekt: $\chi_V = +10^{-5}$ bis $+10^{-3}$



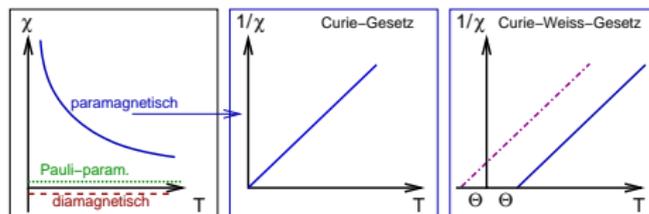
.....
... und etwas Interaktives dazu ...

- ▶ **Diamagnetismus und Paramagnetismus** (von NationalMAGLAB)
- ▶ **Vektorfelder** (Falstad)

Paramagnetismus von Übergangsmetall-Ionen

- ▶ kleinste Einheit: $1 \text{ BM} = \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$
- ▶ Spinanteil: $\mu_S = g\sqrt{S(S+1)}$ ($g = 2$; $S = \text{Gesamtspin}$)
(z.B. für $1e^-$: $2\sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)} = 1.73 \mu_B$)
- ▶ Bahnanteil: $\mu_L = \sqrt{L(L+1)}$
- ▶ bei 3d-Metallen praktisch nur Spinanteil wichtig ('Spin-only'-Werte)
- ▶ Faustregel: μ_S in $\mu_B = \text{Zahl ungepaarter } e^- + 1$
- ▶ passend für frühe 3d-Metalle, ab d^6 leichte Abweichungen
- ▶ für alle kooperativen Effekte (s.u.) genaue Werte nicht wichtig
- ▶ die wichtigsten Ionen für ferroische Materialien \Downarrow

Ion	e^- -Konfiguration	Grundterm	μ_S/μ_B berechn.	μ_S/μ_B exp.
V^{4+}	d^1	${}^2D_{\frac{3}{2}}$	1.73	1.8
V^{3+}	d^2	3F_2	2.83	2.8
V^{2+} , Cr^{3+}	d^3	${}^4F_{\frac{3}{2}}$	3.87	3.8
Mn^{3+} , Cr^{2+}	HS- d^4	5D_0	4.9	4.9
Mn^{2+} , Fe^{3+}	HS- d^5	${}^6S_{\frac{5}{2}}$	5.92	5.9
Fe^{2+}	HS- d^6	5D_4	4.90	5.4



- ▶ ohne Wechselwirkung zwischen den Spins
 - mit fallendem T steigt χ (weniger thermisch bedingte Unordnung)
 - CURIE-Gesetz: $\chi_{\text{para}} = \frac{C}{T}$
- ▶ mit paralleler/antiparalleler Wechselwirkung der Spins (s.u.)
 - CURIE-WEISS-Gesetz $\chi_{\text{para}} = \frac{C}{T-\theta}$
 - θ : paramagnetische CURIE-Temperatur
 - \oplus bei paralleler Wechselwirkung ($\uparrow\uparrow$)
 - \ominus bei antiparalleler Wechselwirkung ($\uparrow\downarrow$)
- ▶ elementare Metalle \mapsto PAULI-Paramagnetismus
 - χ schwach positiv (nur wenige e^- bei E_F ungepaart)
 - χ unabhängig von T

① Allgemeine Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

② Grundlagen des Magnetismus

Physikalische Grundlagen

Atomarer/molekularer Magnetismus

Kollektiver Magnetismus

③ Messung magnetischer Eigenschaften*

'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)

Mößbauerspektroskopie

Spinstrukturen mittels n -Beugung

④ Materialien

Metalle und Legierungen

Oxide

⑤ Anwendungen von Magnetmaterialien

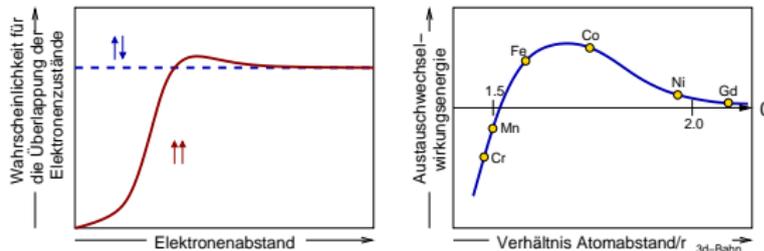
⑥ Zusammenfassung und Literatur

- ▶ $< T_{C/N}$ (CURIE/NÉEL-Temperatur) \mapsto Wechselwirkung der magnetischen Momente benachbarter Teilchen im Festkörper

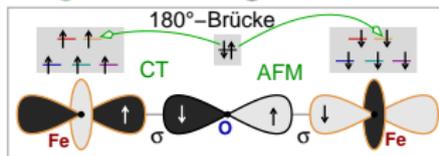
▶ zwei Mechanismen

① direkte Wechselwirkung der Spins benachbarter Teilchen

- ferromagnetisch
- Wahrscheinlichkeit für Überlappung von Ψ besser bei antiparallelem Spin
- wichtig: hohe DOS bei E_F \mapsto mittlere 3d-Elemente



② indirekte Wechselwirkung über diamagnetische Brücken (Superaustausch)



- meist antiferro-, gelegentlich aber auch ferro-magnetisch
- abhängig von $d-e^-$ -Konfiguration und Winkel in Brücke (GKA-Regeln*)

* GOODENOUGH-KANAMORI-ANDERSON-Regeln

Ferromagnetismus (kooperativ) ↑↑↑↑

- ▶ parallele Ausrichtung benachbarter Spins

- ▶ **Materialien:**

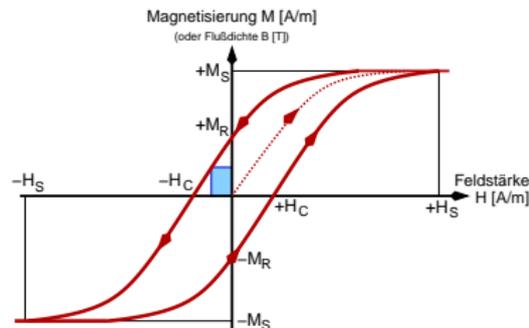
- Übergangsmetalle: Fe, Co, Ni
- Seltene Erden: Tb, Dy, Gd
- diverse Oxide, z.B. CrO_2 , Ferrite

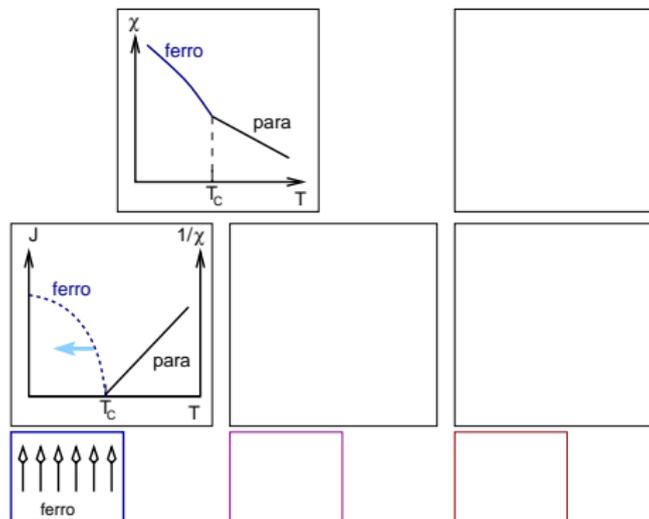
- ▶ **Prinzip:** Wirkung der magnetischen Feldstärke $H \leftrightarrow$ auf Magnetisierung M [A/m]: **Hysterese**

- Anlegen äußerer Felder H (Neukurve)
- parallele Ausrichtung der Spins innerhalb WEISS'scher Bezirke
- Anwachsen von M mit H bis zur Sättigungsmagnetisierung M_s [A/m]:
 - anfangs: Verschiebung von BLOCH-Wänden
 - bei großem H : Umklappen kompletter Domänen (Korn = Domäne \mapsto hart!)

- !! M gelegentlich auch als Flußdichte B [T]

- ▶
 - Entfernung von H : Remanenz-Magnetisierung M_R bleibt (Stoff wird Permanent-Magnet)
 - Umpolung: Koerzitiv-Feld
 - Fläche innerhalb der Kurve \propto Energie, die zur Umkehr nötig ist
 - Kenngröße $(BH)_{\max}$ (blaues Rechteck)

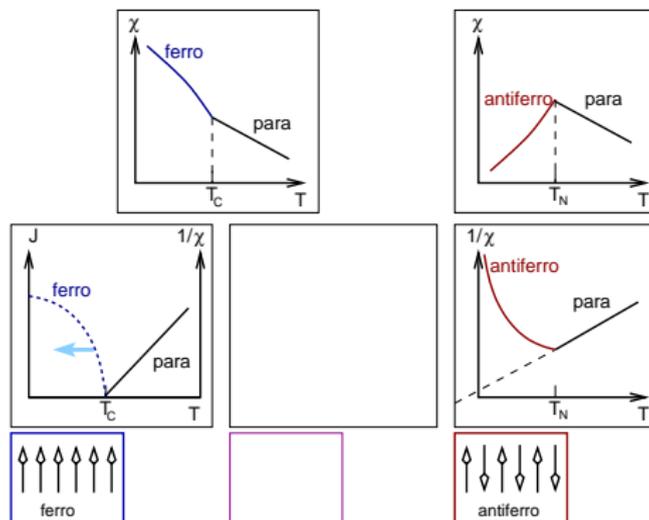




- ▶ T_C : ferromagnetische CURIE-Temperatur
- ▶ $< T_C$: χ fällt mit steigender Temperatur \mapsto Unordnung durch thermische Bewegung
- ▶ $> T_C$: paramagnetisch \mapsto χ fällt mit steigender Temperatur

- ▶ $< T_N$ (NÉEL-Temperatur) \mapsto antiparallele Spinausrichtung durch Superaustausch
- ▶ **Materialien** (T_N in K)
 - Mn (95)
 - Cr (313)
 - MnO (120)
 - CoO (292)
 - NiO (523)
 - α -Fe₂O₃, Hämatit (953)
 - FeF₂ (80)
- ▶ keine Hysterese \mapsto keine Anwendung

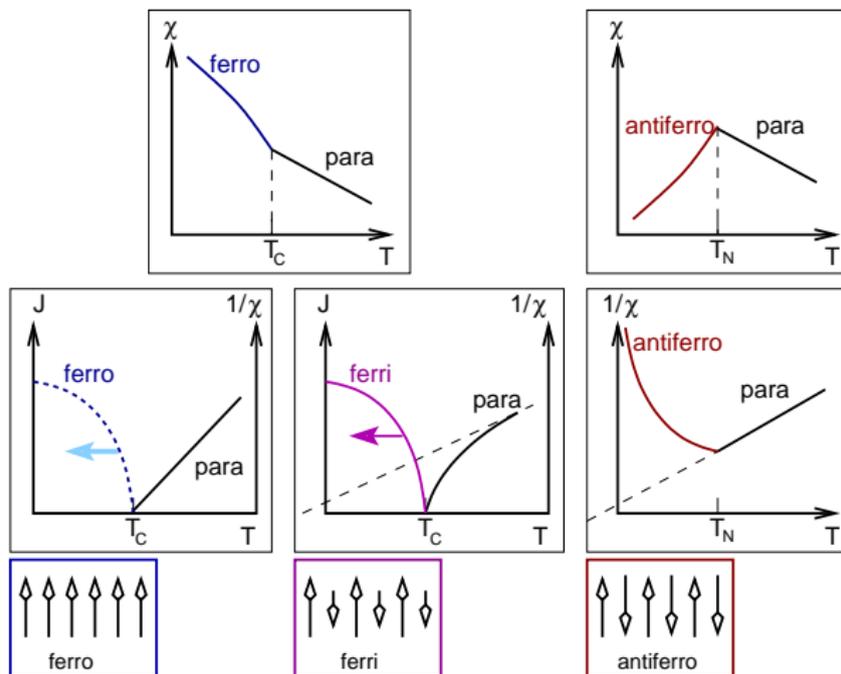
Antiferromagnetismus: T -Abhängigkeit



- ▶ T_N : NÉEL-Temperatur
- ▶ $< T_N$: χ steigt mit steigender der Temperatur \mapsto Unordnung führt zu resultierendem Moment d.h. stört Gleichverteilung
- ▶ $> T_N$: paramagnetisch $\mapsto \chi$ fällt mit steigender Temperatur

- ▶ antiparallele Ausrichtung, aber mit ungleicher e^- -Zahl oder Richtung
- ▶ relativ häufig in komplexeren Verbindungen
- ▶ wichtigste **Materialien**: 'Ferrite' (div. Fe-Oxide)
 - $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ (kubische Spinell-Struktur, weichmagnetisch)
 - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maghemit)
 - $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (hexagonaler Ba-Ferrit, hartmagnetisch)
 - Granate ('YIG')
- ▶ Hysterese wie Ferromagnetika, daher gleiche Anwendungen
- ▶ Vorteil: meist Oxide usw., d.h. kein Wirbelstromverlust durch induzierte Ströme

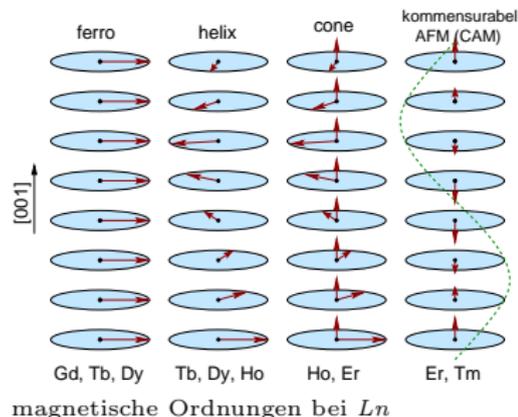
Ferrimagnetismus: T -Abhängigkeit



- ▶ analog Ferromagnetismus
- ▶ i.A. negative DEBYE-Temperatur Θ

Andere Ordnungsmöglichkeiten der Spins (kooperativ)

- ▶ \uparrow kollineare Spinordnung
- ▶ nicht kollinear:
 - AFM verkantet: FeF_3 , FeBO_3 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei $T > 23^\circ\text{C}$)
 - spiralförmig: einige späte L_n -Elemente \rightarrow
 - magnetische Frustration
- ▶ weitere interessante Eigenschaften/Materialien
 - Frequenzabhängige Eigenschaften (z.B. FARADAY-Effekt)
 - Ferrofluide
 - Nanopartikel, z.B. hart/weich Kern/Schale-Partikel etc.



① Allgemeine Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

② Grundlagen des Magnetismus

Physikalische Grundlagen

Atomarer/molekularer Magnetismus

Kollektiver Magnetismus

③ Messung magnetischer Eigenschaften*

'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)

Mößbauerspektroskopie

Spinstrukturen mittels n -Beugung

④ Materialien

Metalle und Legierungen

Oxide

⑤ Anwendungen von Magnetmaterialien

⑥ Zusammenfassung und Literatur

nur einige Links:

- ▶ [SQUID-Magnetometer, Fa. Quantum-Design](#)
- ▶ [Präsentation Mössbauerspektroskopie \(PDF\)](#)
- ▶ [Präsentation: Neutronenbeugung \(PDF\)](#)

① Allgemeine Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

② Grundlagen des Magnetismus

Physikalische Grundlagen

Atomarer/molekularer Magnetismus

Kollektiver Magnetismus

③ Messung magnetischer Eigenschaften*

'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)

Mößbauerspektroskopie

Spinstrukturen mittels n -Beugung

④ Materialien

Metalle und Legierungen

Oxide

⑤ Anwendungen von Magnetmaterialien

⑥ Zusammenfassung und Literatur

① Allgemeine Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

② Grundlagen des Magnetismus

Physikalische Grundlagen

Atomarer/molekularer Magnetismus

Kollektiver Magnetismus

③ Messung magnetischer Eigenschaften*

'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)

Mößbauerspektroskopie

Spinstrukturen mittels n -Beugung

④ Materialien

Metalle und Legierungen

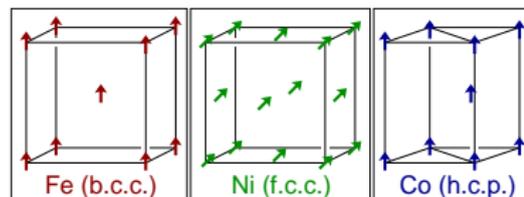
Oxide

⑤ Anwendungen von Magnetmaterialien

⑥ Zusammenfassung und Literatur

3d-Metalle

- ▶ Fe, Co, Ni \mapsto ferromagnetisch, unterschiedliche Spinstruktur \Rightarrow
- ▶ Cr, Mn \mapsto bei niedrigen Temperaturen antiferromagnetisch (Cr: b.c.c. mit antiparalleler Orientierung entlang einer Achse)
- ▶ übrige 3d-Metalle \mapsto PAULI-Paramagnete (kein kollektiver Magnetismus)
- ▶ vereinfachte Begründung:
 - mittlere Elemente der d -Reihe \mapsto viele ungepaarte e^-
 - Cr, Mn: kleine Atomabstände \mapsto direkte d - d -Wechselwirkungen (antiparallel)
 - Fe, Co, Ni: größere Abstände \mapsto parallele WW



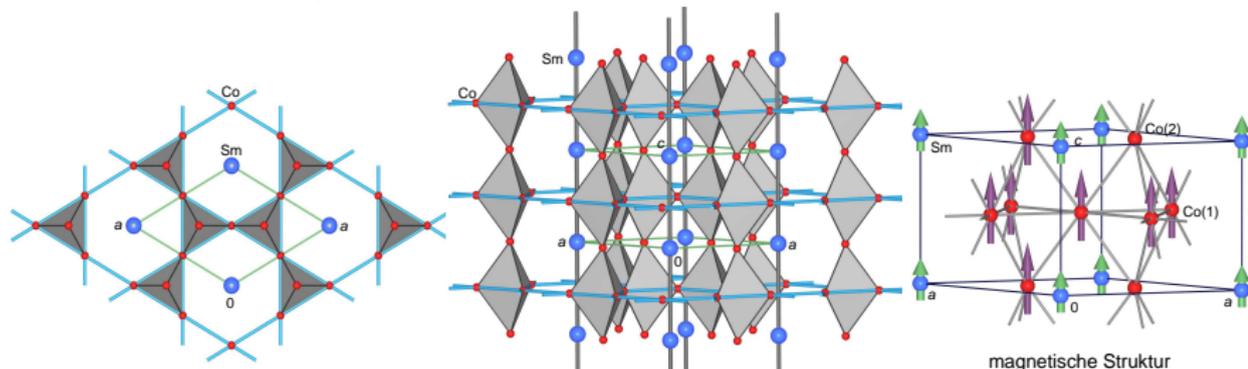
	$T_{C/N}$ [K]	FM	AFM
Fe	1043	x	
Ni	631	x	
Co	1404	x	
Nd ₂ Fe ₁₄ B	583	x	
SmCo ₅	998	x	
Mn	95		x
Cr	313		x

Seltene Erden

- ▶ viele ungepaarte Spins
- ▶ z.T. T -abhängig Wechsel des Magnetismus, sehr komplexe magnetische Strukturen

Legierungen (besonders starke Dauermagnete)

① SmCo_5 (CaCu₅-Typ)



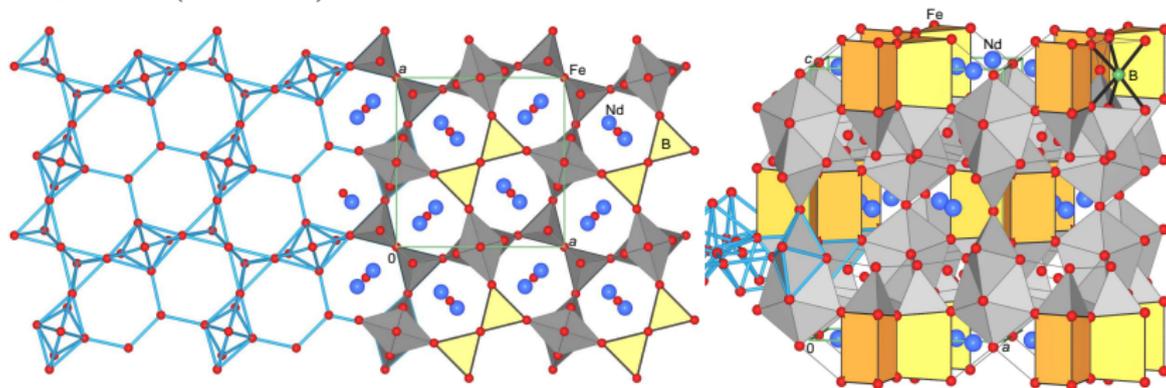
- magnetische Momente bei 5 K: Sm $1 \mu_B$; Co(1,2): $2.2 \mu_B$
- $H_C = 760 \text{ kA/m}$, $(B \cdot H)_{\text{max}} = 200\,000 \text{ TA/m}$

② $\text{Ln}_2\text{Co}_{17}$ (Th₂Zn₁₇-Typ)

③ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Legierungen (besonders starke Dauermagnete)

- 1 SmCo_5
- 2 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (Th₂Zn₁₇-Typ)
- 3 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Struktur)



- extrem starker Dauermagnet: $H_C = 880 \text{ kA/m}$, $(B \cdot H)_{\text{max}} = 360\,000 \text{ TA/m}$
- $T_C = 310 \text{ }^\circ\text{C}$

① Allgemeine Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

② Grundlagen des Magnetismus

Physikalische Grundlagen

Atomarer/molekularer Magnetismus

Kollektiver Magnetismus

③ Messung magnetischer Eigenschaften*

'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)

Mößbauerspektroskopie

Spinstrukturen mittels n -Beugung

④ Materialien

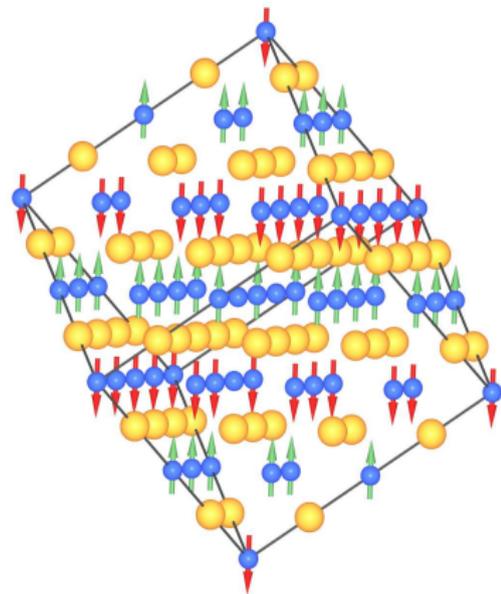
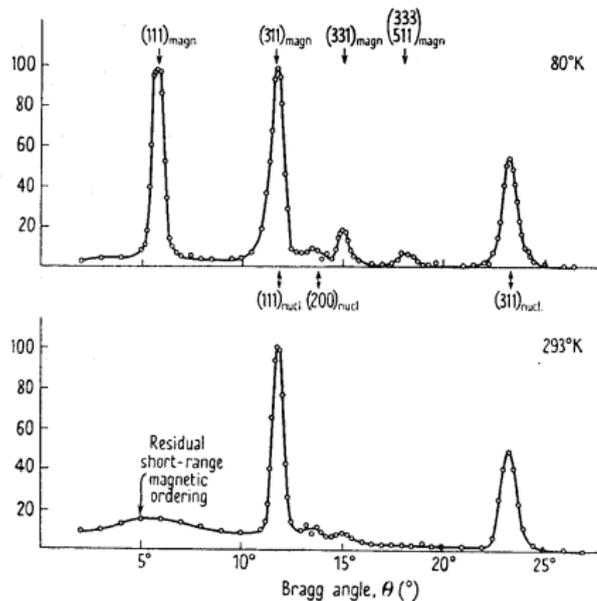
Metalle und Legierungen

Oxide

⑤ Anwendungen von Magnetmaterialien

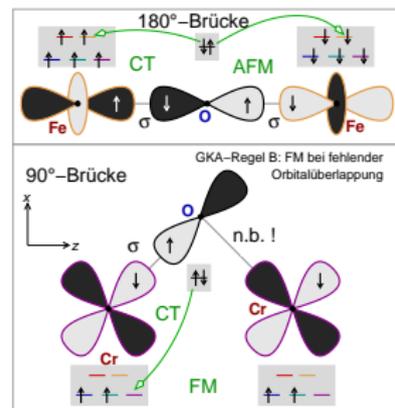
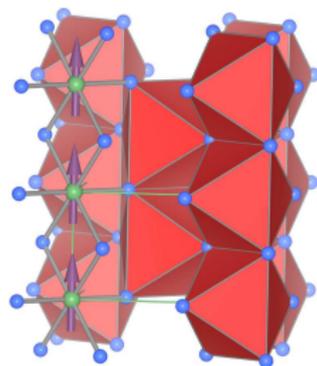
⑥ Zusammenfassung und Literatur

- ▶ antiferromagnetisch aufgrund von Superaustausch, keine Anwendung (!)
- ▶ magnetische Spinstruktur aus Neutronenbeugung (Zellvergrößerung)
- ▶ **Spinstruktur** = magnetische Überstruktur



Übergangsmetalloxide $M^{IV}O_2$ (Rutil-Typ)

- ▶ z.B. CrO_2
- ▶ tetragonale Rutil-Struktur \Rightarrow
- ▶ Bänder aus *trans*-Kanten-verknüpften $[CrO_6]$ -Oktaedern
- ▶ über weitere Ecken miteinander verknüpft
- ▶ $Cr^{4+} = d^2$
- ▶ ferromagnetische Kopplung der d^2 -Ionen über 90° O-Brückenliganden
- ▶ GKA*-Regel B: FM bei fehlender Überlappung der durch LM-CT besetzbaren d -Orbitale mit den Ligand- p -Zuständen
- ▶ Eigenschaften und Verwendung von CrO_2
 - $H_C = 110$ kA/m; $M_R = 0.08$ T
 - $T_C = 120$ °C
 - früher in Audiokassetten



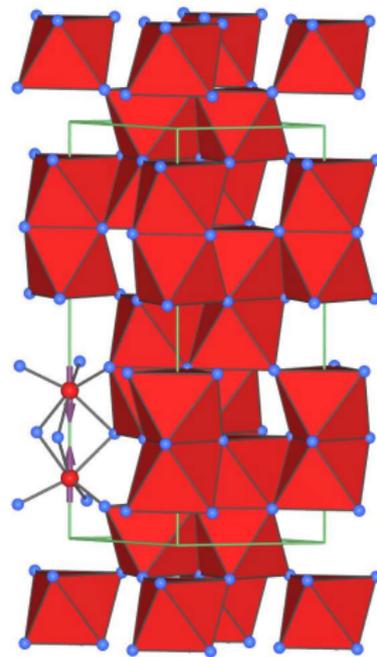
FM, nach der GKA-Regel B

* GOODENOUGH-KANAMORI-ANDERSON-Regeln

- ▶ z.B. Hämatit/Roteisenstein, Fe_2O_3
- ▶ wichtiges Fe-Mineral



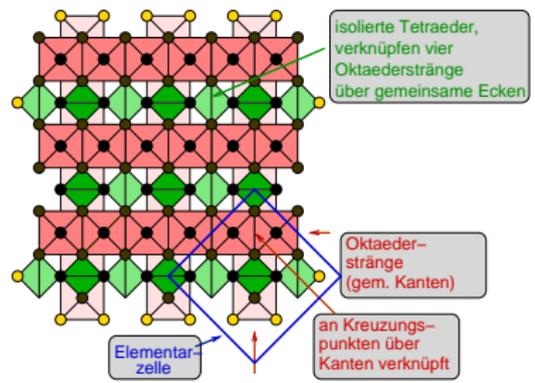
- ▶ Korund-Struktur \Rightarrow
- ▶ antiferromagnetisch, Spins von HS- d^5 Fe^{3+} in über eine Flächen verknüpften $[\text{FeO}_6]$ -Oktaedern antiparallel orientiert
- ▶ keine Hysterese = keine Anwendung



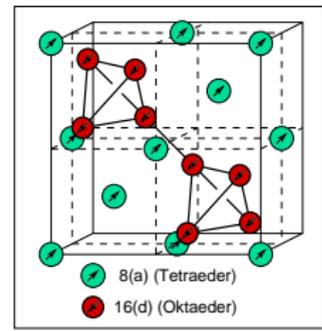
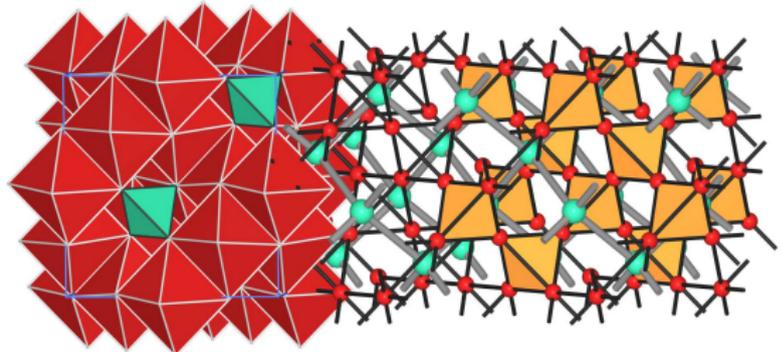
Spinstruktur von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Spinelle I

- ▶ kubische, weichmagnetische Ferrite: MFe_2O_4
- ▶ meist ferri-magnetisch (s.u.)
- ▶ $A^t[B_2]^\circ O_4$: Spinell- ($MgAl_2O_4$) **Struktur**
 - f.c.c. von O^{2-} -Ionen
 - A^{2+} -Ionen in $\frac{1}{8}$ der Tetraederlücken (t)
 - B^{3+} -Ionen in $\frac{1}{2}$ der Oktaederlücken (o)
 - Ionen auf t- und o-Plätzen koppeln antiparallel (Superaustausch)
- ▶ Invers-Spinell: B^{3+} -Ionen auf t-Plätzen \mapsto $B^t[AB]^\circ O_4$ (z.B. Magnetit Fe_3O_4)

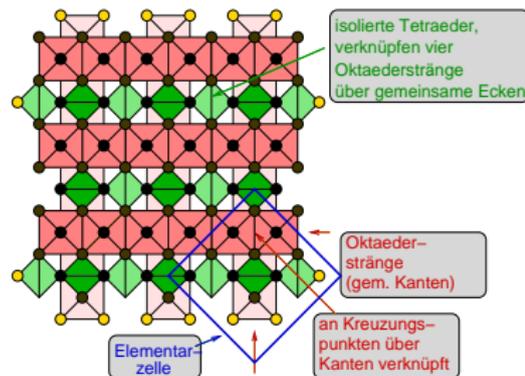


Spinellstruktur (schematisch)

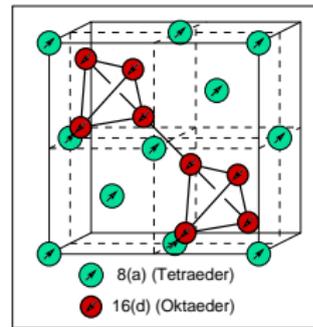


Spin-Struktur der Spinelle

- ▶ Inversionsgrad bestimmt Magnetismus
- ▶ z.B. MgFe_2O_4
 - komplette Inversion:
 - 1 \times Fe^{3+} (d^5) auf t,
 - 1 \times auf o-Platz \mapsto antiferro-magnetisch \mapsto keine Hysterese \mapsto keine Anwendung
 - unvollständige Inversion: \mapsto ferri-magnetisch \mapsto Hysterese \mapsto Anwendung
- ▶ technische wichtige Ferrite: $M^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M^{2+} = \text{Mg, Ni, Mn}$)
 - ab ca. 1941 ('Ferrocube' Fa. Philips)
 - Mg/Mn-Ferrit
 - $\text{Mg}_{0.45}\text{Mn}^{\text{II}}_{0.55}\text{Mn}^{\text{III}}_{0.23}\text{Fe}_{1.77}\text{O}_4$
 - hoher spezifischer elektrischer Widerstand
 - rechteckige Hysteresekurve
 - Verwendung für Kernspeicher



Spinellstruktur (schematisch)



Spin-Struktur der Spinelle

Spinelle III: γ -Fe₂O₃ (Magnetit)

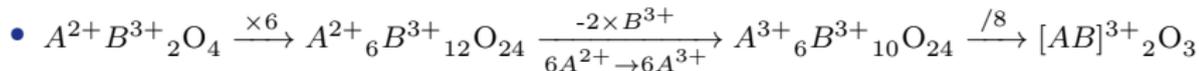
- ▶ das Material für DAT-Bänder zur Datenarchivierung

($T_c = 590-650^\circ\text{C}$, $H_C=0.17\text{ T}$, $M_S = 20-40\text{ kA/m}$)

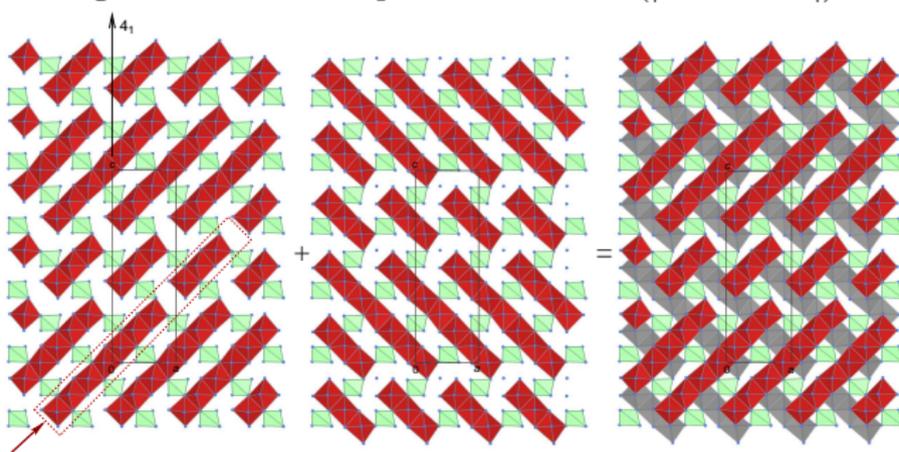
- ▶ kristallisiert in Nadeln ($l=30\text{ nm}$, $d=5\text{ nm}$)

- ▶ Struktur: tetragonal, Raumgruppe $P4_12_12$ ($c=3c^*$)

- ▶ Defektspinell gemäß

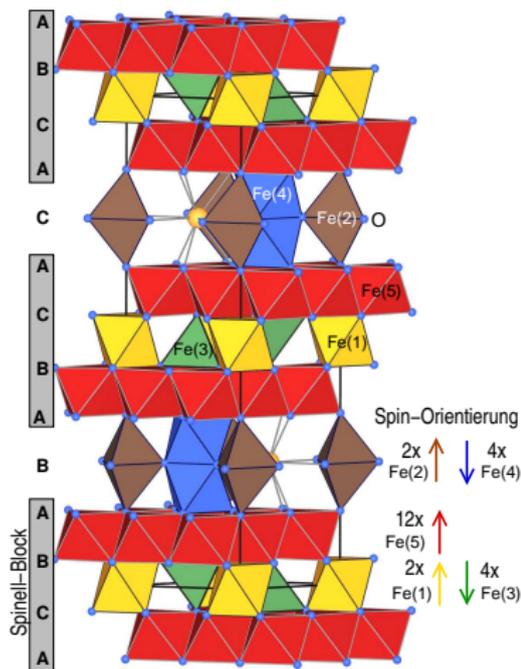


- ▶ Oktaederstränge mit 2 Defekten pro 12 Oktaeder ($|:7 \square 3 \square :|$)



*Symmetrieabbau $Fd\bar{3}m \rightarrow I4_1/amd \rightarrow I4_122 \rightarrow P4_32_12 \rightarrow c = 3c \rightarrow P4_12_12$

- ▶ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ und $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$
- ▶ seit 1985: Bänder, erste (ED-)Disketten
- ▶ ferri-magnetisch, hartmagnetisch, ausgeprägte magnetische Anisotropie
- ▶ $H_c = 30\text{-}190 \text{ kA/m}$, $M_R = \text{bis } 0.4 \text{ T}$
- ▶ hexagonale Struktur, Raumgruppe $P6_3/mmc$, kristallisiert in hexagonalen Plättchen
- ▶ O^{2-} : dichte Kugelpackung mit komplexer Stapelfolge und 'Spinellblöcken' (| : **ABCA** : |)
- ▶ 5 kristallographisch verschiedene HS- $d^5 \text{ Fe}^{3+}$:
 - ① Fe(1), $2a$, \uparrow , oktaedrisch, gelb
 - ② Fe(2), $2b$, \uparrow , bipyramidal, braun
 - ③ Fe(3), $4f$, \downarrow , tetraedrisch, grün
 - ④ Fe(4), $4f$, \downarrow , oktaedrisch, blau
 - ⑤ Fe(5), $12k$, \uparrow , oktaedrisch, rot



① Allgemeine Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

② Grundlagen des Magnetismus

Physikalische Grundlagen

Atomarer/molekularer Magnetismus

Kollektiver Magnetismus

③ Messung magnetischer Eigenschaften*

'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)

Mößbauerspektroskopie

Spinstrukturen mittels n -Beugung

④ Materialien

Metalle und Legierungen

Oxide

⑤ Anwendungen von Magnetmaterialien

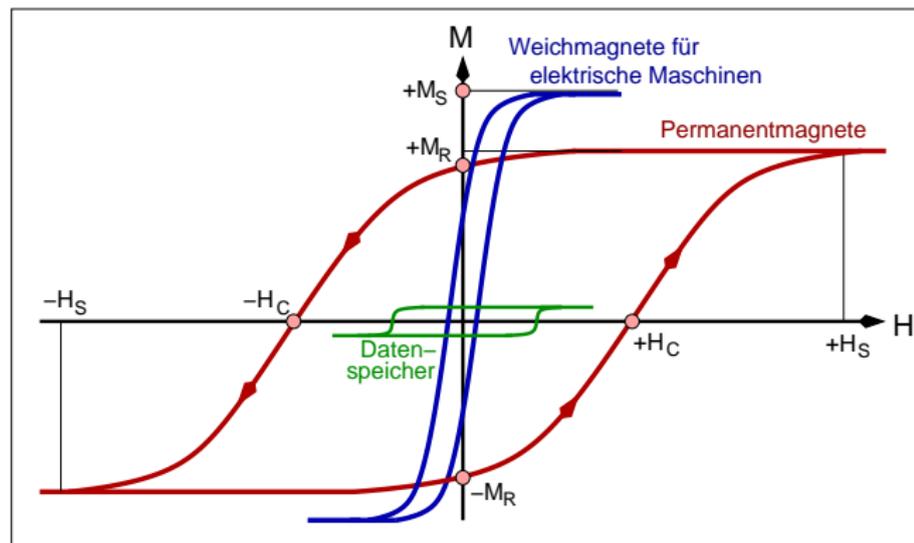
⑥ Zusammenfassung und Literatur

Hysterese-Schleifen nach Anwendungsbereichen

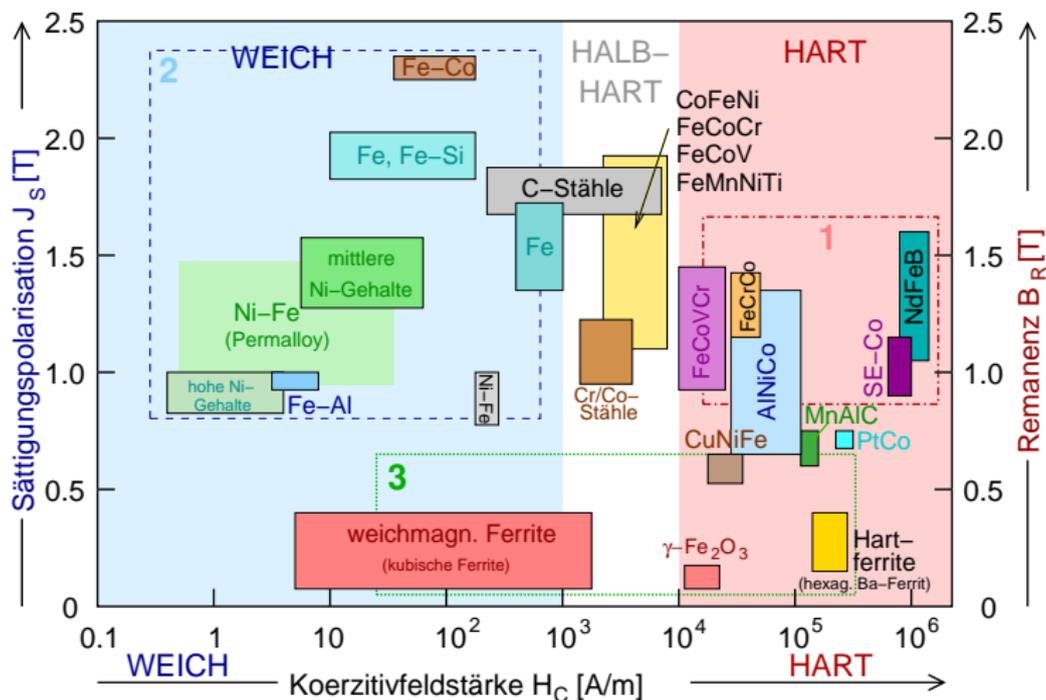
Ferro-/Ferri-Magnetismus \mapsto Hysterese !

drei Anwendungsbereiche:

- 1 Dauermagnete
(Hartmagnete)
- 2 Weichmagnete für
die Elektrotechnik
- 3 Datenspeicherung



Magnetmaterialien: Übersicht



alle Werte hängen mehr oder weniger stark von der Probenvorbereitung/Korngrößen/Schichten etc. ab

Magnetmaterialien: physikalische Größen

Anwendung	Material	μ_r -	B_s [T]	H_c [A/m]	M_R [T]	$(B \cdot H)_{\max}$ [TA/m]	T_c [°C]
Dauer- magnete	SmCo ₅			760 000	0.95	200 000	725
	Nd ₂ Fe ₁₄ B			880 000	1.2	360 000	310
Weich- magnete	Fe	5 000	2.14	10-200			770
	45-Permalloy (Fe/Ni)	25 000	1.6	20			
	B2 Ferroxcube (Ni,Zn)Fe ₂ O ₄		0.3				
Daten- spei- cherung	γ -Fe ₂ O ₃			30 000	0.07-0.11		580-650
	γ -Fe ₂ O ₃ :Co			60 000	0.08		
	CrO ₂			110 000	0.08		120
	BaFe ₁₂ O ₁₉			190 000	0.4	20 000	450
	Fe-Pigmente			75 000-130 000	0.28		
	Fe/Co (70/30)			90 000-160 000	0.8-1.3		
	Co:Pt (v. CoPtCrB)			300 000	0.8		

① Dauermagnete (Hartmagnete)

- große Remanenz, sehr große Koerzitivfeldstärke H_c
- typische **Materialien**: SmCo_5 , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} \Rightarrow$
- Stator in Elektromotoren/Generatoren
- (oder für viele andere Sachen)

② Weichmagnete für die Elektrotechnik

- Transformatoren, Spulenanker in Motoren und Generatoren
(zum Funktionsprinzip)
- geringe Fläche $M \times H$ (Energie!)
- d.h. große Sättigungsmagnetisierung M_S bei kleiner Koerzitivfeldstärke H_c
- geringe elektronische Leitfähigkeit
- **Materialien**:
 - Fe mit isolierenden Zwischenschichten
 - 45 Permalloy (Fe/Ni: 55/45)
 - weichmagnetische/kubische Ferrite

③ Datenspeicherung \Downarrow



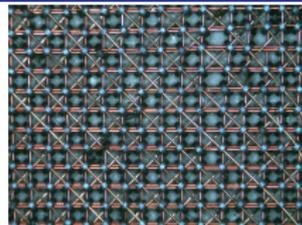
Dauermagnete
aus 'NdFeB'
($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$)

① Dauermagnete (Hartmagnete)

② Weichmagnete für die Elektrotechnik

③ Datenspeicherung

- rechteckige Hysteresekurve (1-0)
- kleines $B \cdot H$, mittelgr. Remanenzen
- ca. 1960: Kernspeicher aus Mg/Mn-Ferrit (nicht flüchtig!) (zum selber probieren der Funktionsweise)
- **Materialien:** für Bänder (und Disketten)
 - Rein-Eisen ($H_C=75-140$ A/m, $M_R = 1$ T)
 - CrO_2 (ferromagnetisch, Rutil-Typ)
 - $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (z.B. ED-Disketten, $3 \mu\text{m}$)
 - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (z.B. DD-Disketten, 720 kB; $2 \mu\text{m}$)
 - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit 4 % Co (HD-Disketten, 1.44 MB, $1.2 \mu\text{m}$; Standardmaterial für Daten-Tapes)
- Datenarchivierung: Langzeitstabilität, geringer Preis
- aktuell Standard: 45 TB/Band
- **Materialien:** für Festplatten \downarrow



Ferrit-Kernspeicher (UNIVAC, 1961)



Musik-Kassette Cr-E II (CrO_2)



3.5" HD-Diskette, ab 1986

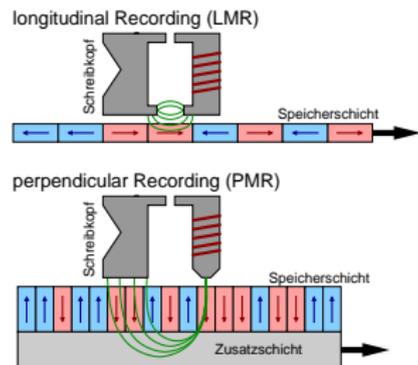


DDS-1-Tape

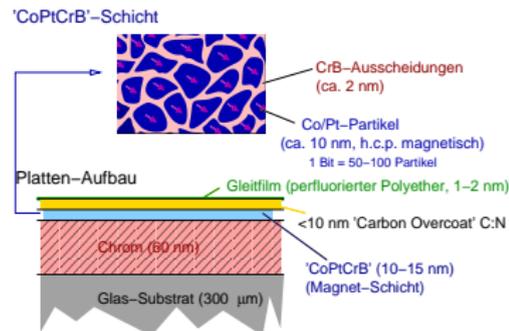
Festplatte (4.3 GB)

Anwendung III: Festplatten

- ▶ 'Longitudinal'/'perpendicular recording' ⇒
- ▶ Substrat-Scheibe nicht magnetisch, formstabil, geringe Rauigkeit (< 10 nm): Al, Mg, Glas
- ▶ dünne Diamant-Schicht ('carbon overcoat')
- ▶ **Magnetmaterialien** älterer Platten:
 - Fe-Pt-Legierungen, auch $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
- ▶ aktuelle Platten: 'CoPtCrB'-Legierung
 - Magnetmaterial: Co mit 15-25 % Pt (h.c.p.)
 - magnetisierbare Partikel durch CrB-Grenzschichten getrennt ⇒
 - Chrom-Zwischenschicht zum Substrat
 - 1 Bit liegt auf ca. 50-100 Partikeln
- ▶ Plattenkapazitäten/Datendichten
 - aktuell: 3.5" Zehnplatter bis 22 TB
 - 50 TB für 2026 angekündigt (Seagate)
- ▶ **Lesekopf**: GMR-Materialien



Aufzeichnungs-Varianten



schematischer Aufbau einer

CoPtCrB-HDD

- ① Allgemeine Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern
- ② Grundlagen des Magnetismus
 - Physikalische Grundlagen
 - Atomarer/molekularer Magnetismus
 - Kollektiver Magnetismus
- ③ Messung magnetischer Eigenschaften*
 - 'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)
 - Mößbauerspektroskopie
 - Spinstrukturen mittels n -Beugung
- ④ Materialien
 - Metalle und Legierungen
 - Oxide
- ⑤ Anwendungen von Magnetmaterialien
- ⑥ Zusammenfassung und Literatur

- ▶ Magnetisierung M als statischer 'Response' auf magnetische Felder H
- ▶ Hysterese = Nichtlinearität von H und M
- ▶ direkte – indirekte (Superaustausch) Spin-Wechselwirkungen
- ▶ kollektiver Magnetismus (Voraussetzung: paramagnetische Atome/Ionen)
 - ferro
 - antiferro
 - ferri
 - ...
- ▶ Materialien
 - Metalle und Legierungen (Fe, SmCo_5 , Nd-Fe-B)
 - Übergangsmetall-Oxide (Ferrite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)
- ▶ Anwendungen
 - ① Permanentmagnete (hart)
 - ② Weichmagnete der E-Technik (weich)
 - ③ Datenspeicherung

- ▶ A. R. West: Solid state chemistry and it's application, 2. Aufl., Wiley, 2014
- ▶ D. R. Askeland, W. Wright: Science and engineering of materials, 7. Aufl., Cengage Learning, 2021
- ▶ R. D. Tilley: Understanding solids: The science of materials, 3. Aufl., Wiley, 2021.
- ▶ W. D. Callister, R. W. Rethwisch, Fundamentals of Materials Science and Engineering. An integrated approach, 5. Ed., 2015.
- ▶ Lehrbücher der Physik
- ▶ Lehrbücher der Festkörperphysik, z.B.
 - Ch. Kittel: Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg.
 - R. Gross, A. Marx: Festkörperphysik, DeGruyter, 2014.
 - N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, D. Wei: Solid state Physics, Cengage Learning Asia, 2016.
- ▶ H. Lueken: Magnetochemie, Teubner Studienbücher Chemie (1999).
- ▶ auf ruby (CR): Materialien/PDFs zur Vorlesung **FK-Chemie** (SS 22) und **Lanthanoide** (WS 21/22)

DANKE!