

Magnetmaterialien

3. Themenbereich: Magnetismus und Ladungstransport

AGP-Versuche 3.17 (Co-Ferrit), 3.18 (Magnetit)

AGP-Begleitvorlesung, 11.2011, C.R.

Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

Grundlagen des Magnetismus

Physikalische Grundlagen

Atomarer Magnetismus

kollektiver Magnetismus

Materialien

Metalle und Legierungen

Oxide

Anwendungen

Zusammenfassung

Literatur

Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

Grundlagen des Magnetismus

Physikalische Grundlagen

Atomarer Magnetismus

kollektiver Magnetismus

Materialien

Metalle und Legierungen

Oxide

Anwendungen

Zusammenfassung

Literatur

Überblick: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

1. Transporteffekte

- ▶ dynamischer Response; Abweichungen vom Gleichgewicht
- ▶ Einwirkung äußerer Gradienten \mapsto Masse-, Energie-, Teilchen- ... Fluß

2. Polarisierungseffekte

- ▶ statischer Response; im Gleichgewicht
- ▶ hoher Widerstand, kein Transport
- ▶ Einwirkung äußerer Gradienten \mapsto Änderung der Eigenschaften (Magnetisierung, Entropie ...)

Überblick: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

1. Transporteffekte

- ▶ dynamischer Response; Abweichungen vom Gleichgewicht
- ▶ Einwirkung äußerer Gradienten \mapsto Masse-, Energie-, Teilchen- ... Fluß

2. Polarisierungseffekte

- ▶ statischer Response; im Gleichgewicht
- ▶ hoher Widerstand, kein Transport
- ▶ Einwirkung äußerer Gradienten \mapsto Änderung der Eigenschaften (Magnetisierung, Entropie ...)
- ▶ allgemeine Formel:

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

- ▶ Änderung einer äußeren Größe $X \mapsto$ Änderung der Materialeigenschaft Y
 - ▶ häufig linearer Zusammenhang (besonders bei kleiner, langsamer Änderung)
 - ▶ z.B. Spannung – Dehnung: Hook'sches Gesetz

Überblick: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

1. Transporteffekte

- ▶ dynamischer Response; Abweichungen vom Gleichgewicht
- ▶ Einwirkung äußerer Gradienten \mapsto Masse-, Energie-, Teilchen- ... Fluß

2. Polarisierungseffekte

- ▶ statischer Response; im Gleichgewicht
- ▶ hoher Widerstand, kein Transport
- ▶ Einwirkung äußerer Gradienten \mapsto Änderung der Eigenschaften (Magnetisierung, Entropie ...)
- ▶ allgemeine Formel:

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

- ▶ Änderung einer äußeren Größe $X \mapsto$ Änderung der Materialeigenschaft Y
 - ▶ häufig linearer Zusammenhang (besonders bei kleiner, langsamer Änderung)
 - ▶ z.B. Spannung – Dehnung: Hook'sches Gesetz
- ▶ $\chi^{X,Y}$
 - ▶ Material'konstante' für X/Y
 - ▶ je nach $X/Y \mapsto$ unterschiedliche Namen
 - ▶ X/Y richtungsabhängig (z.B. Vektoren) $\mapsto \chi$ höherer Tensor
 - ▶ zusätzlich frequenzabhängig

Überblick: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

1. Transporteffekte

- ▶ dynamischer Response; Abweichungen vom Gleichgewicht
- ▶ Einwirkung äußerer Gradienten \mapsto Masse-, Energie-, Teilchen- ... Fluß

2. Polarisierungseffekte

- ▶ statischer Response; im Gleichgewicht
- ▶ hoher Widerstand, kein Transport
- ▶ Einwirkung äußerer Gradienten \mapsto Änderung der Eigenschaften (Magnetisierung, Entropie ...)
- ▶ allgemeine Formel:

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

- ▶ Änderung einer äußeren Größe $X \mapsto$ Änderung der Materialeigenschaft Y
 - ▶ häufig linearer Zusammenhang (besonders bei kleiner, langsamer Änderung)
 - ▶ z.B. Spannung – Dehnung: Hook'sches Gesetz
- ▶ $\chi^{X,Y}$
 - ▶ Material'konstante' für X/Y
 - ▶ je nach $X/Y \mapsto$ unterschiedliche Namen
 - ▶ X/Y richtungsabhängig (z.B. Vektoren) $\mapsto \chi$ höherer Tensor
 - ▶ zusätzlich frequenzabhängig

Polarisation: Übersichtstabelle

X ⇒ ↓ Y	Temperatur T [K]	elektrisches Feld E _i [V/m]	Magnetfeld H _i [Vs/m ²]	mechanische Spannung σ _{i,j}
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 Pola- risation P _k [Asm ²]	pyroelektrischer Effekt $\chi_k^{PT} = \frac{\delta P}{\delta T}$	elektrische Suszeptibili- tät $\chi_{i,k}^{PE} = \frac{\delta P}{\delta E}$	magnetoelktr. Effekt $\chi_{i,k}^{PH} = \frac{\delta P}{\delta H}$	piezoelektrischer Effekt $\chi_{i,j,k}^{P\sigma} = \frac{\delta P}{\delta \sigma}$
				piezoelektrische Mo- dulen
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 Ef- fekt $\chi_{i,j,k}^{M\sigma} = \frac{\delta P}{\delta \sigma}$
				piezomagnetische Mo- dulen
mecha- nische Deforma- tion ε _{k,l}	thermische Ausdeh- nung $\chi_{k,l}^{\epsilon T} = \alpha_{k,l} = \frac{\delta \epsilon}{\delta T}$	reziproker piezoelektr. Effekt (Elektrostrikti- on) $\chi_{i,k,l}^{\epsilon E} = \frac{\delta \epsilon}{\delta E}$	reziproker piezo- magnetischer Effekt $\chi_{i,k,l}^{\epsilon H} = \frac{\chi}{\mu} = \frac{\delta \epsilon}{\delta H}$	Spannungstensor $\chi_{i,j,k,l}^{\epsilon \sigma} = \frac{\delta \epsilon}{\delta \sigma}$
	thermischer Ver- zerrungstensor	piezoelektrische Mo- dulen	piezomagnetische Mo- dulen	elastische/ Elastizitäts- modulen

Zusammenfassung Tabelle

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

Zusammenfassung Tabelle

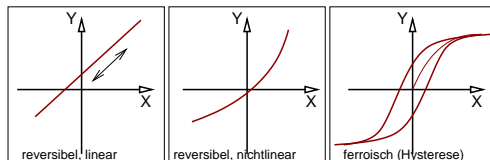
Diagonalelemente:

- ▶ 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

Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

Grundlagen des Magnetismus

Physikalische Grundlagen

Atomarer Magnetismus

kollektiver Magnetismus

Materialien

Metalle und Legierungen

Oxide

Anwendungen

Zusammenfassung

Literatur

Magnetismus: Grundlagen

▶ im Vakuum

▶ magnetische Feldstärke (Erregung): H (in $[T = Vs/m^2]$)

▶ \mapsto magnetische Induktion (Flußdichte): B (in $[A/m]$)

▶ $B = \mu_0 H$ ❶ mit der magnetischen Feldkonstante $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} Vs/Am$

▶ mit Materie (im homogenen H -Feld)

▶ statt $B = B_{ausen}$ ist im Innern des Stoffes: $B_{innen} = \mu_r B_{ausen}$ ❷

Magnetismus: Grundlagen

▶ im Vakuum

- ▶ magnetische Feldstärke (Erregung): H (in $[T = Vs/m^2]$)
- ▶ \mapsto magnetische Induktion (Flußdichte): B (in $[A/m]$)
- ▶ $B = \mu_0 H$ ❶ mit der magnetischen Feldkonstante $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} Vs/Am$

▶ mit Materie (im homogenen H -Feld)

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

Magnetismus: Grundlagen

▶ im Vakuum

- ▶ magnetische Feldstärke (Erregung): H (in $[T = Vs/m^2]$)
- ▶ \mapsto magnetische Induktion (Flußdichte): B (in $[A/m]$)
- ▶ $B = \mu_0 H$ ❶ mit der magnetischen Feldkonstante $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} Vs/Am$

▶ mit Materie (im homogenen H -Feld)

- ▶ statt $B = B_{ausser}$ ist im Innern des Stoffes: $B_{innen} = \mu_r B_{ausser}$ ❷
- ▶ $\mu_r = \frac{B_{innen}}{B_{ausser}}$ (dimensionslos) = Permeabilität = 'Durchlässigkeit' (1)
- ▶ magnetische Polarisation J = im Stoff hinzukommende/wegfallende Induktion: $J = B_{innen} - B_{ausser}$ ❸
- ▶ ❷ in ❸ einsetzen: $J = (\mu_r - 1)B_{ausser}$ ❹
- ▶ J (in $[A/m]$) $\propto B_{ausser}$: $J = \chi_v B_{ausser}$ ❺
- ▶ Proportionalitätsfaktor χ = magnetische Suzeptibilität = 'Aufnahmefähigkeit' (0)

Magnetismus: Grundlagen

▶ im Vakuum

- ▶ magnetische Feldstärke (Erregung): H (in $[T = Vs/m^2]$)
- ▶ \mapsto magnetische Induktion (Flußdichte): B (in $[A/m]$)
- ▶ $B = \mu_0 H$ ❶ mit der magnetischen Feldkonstante $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} Vs/Am$

▶ mit Materie (im homogenen H -Feld)

- ▶ statt $B = B_{ausser}$ ist im Innern des Stoffes: $B_{innen} = \mu_r B_{ausser}$ ❷
- ▶ $\mu_r = \frac{B_{innen}}{B_{ausser}}$ (dimensionslos) = Permeabilität = 'Durchlässigkeit' (1)
- ▶ magnetische Polarisation J = im Stoff hinzukommende/wegfallende Induktion: $J = B_{innen} - B_{ausser}$ ❸
- ▶ ❷ in ❸ einsetzen: $J = (\mu_r - 1)B_{ausser}$ ❹
- ▶ J (in $[A/m]$) $\propto B_{ausser}$: $J = \chi_V B_{ausser}$ ❺
- ▶ Proportionalitätsfaktor χ = magnetische Suzeptibilität = 'Aufnahmefähigkeit' (0)
- ▶ durch Vergleich von ❹ und ❺ folgt $\chi_V = \mu_r - 1$ ❻

Magnetismus: Grundlagen

▶ im Vakuum

- ▶ magnetische Feldstärke (Erregung): H (in $[T = Vs/m^2]$)
- ▶ \mapsto magnetische Induktion (Flußdichte): B (in $[A/m]$)
- ▶ $B = \mu_0 H$ ❶ mit der magnetischen Feldkonstante $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} Vs/Am$

▶ mit Materie (im homogenen H -Feld)

- ▶ statt $B = B_{ausser}$ ist im Innern des Stoffes: $B_{innen} = \mu_r B_{ausser}$ ❷
- ▶ $\mu_r = \frac{B_{innen}}{B_{ausser}}$ (dimensionslos) = Permeabilität = 'Durchlässigkeit' (1)
- ▶ magnetische Polarisation J = im Stoff hinzukommende/wegfallende Induktion: $J = B_{innen} - B_{ausser}$ ❸
- ▶ ❷ in ❸ einsetzen: $J = (\mu_r - 1)B_{ausser}$ ❹
- ▶ J (in $[A/m]$) $\propto B_{ausser}$: $J = \chi_V B_{ausser}$ ❺
- ▶ Proportionalitätsfaktor χ = magnetische Suzeptibilität = 'Aufnahmefähigkeit' (0)
- ▶ durch Vergleich von ❹ und ❺ folgt $\chi_V = \mu_r - 1$ ❻
- ▶ für J folgt insgesamt:

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

Magnetismus: Grundlagen

▶ im Vakuum

- ▶ magnetische Feldstärke (Erregung): H (in $[T = Vs/m^2]$)
- ▶ \mapsto magnetische Induktion (Flußdichte): B (in $[A/m]$)
- ▶ $B = \mu_0 H$ ❶ mit der magnetischen Feldkonstante $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} Vs/Am$

▶ mit Materie (im homogenen H -Feld)

- ▶ statt $B = B_{ausser}$ ist im Innern des Stoffes: $B_{innen} = \mu_r B_{ausser}$ ❷
- ▶ $\mu_r = \frac{B_{innen}}{B_{ausser}}$ (dimensionslos) = Permeabilität = 'Durchlässigkeit' (1)
- ▶ magnetische Polarisation J = im Stoff hinzukommende/wegfallende Induktion: $J = B_{innen} - B_{ausser}$ ❸
- ▶ ❷ in ❸ einsetzen: $J = (\mu_r - 1)B_{ausser}$ ❹
- ▶ J (in $[A/m]$) $\propto B_{ausser}$: $J = \chi_V B_{ausser}$ ❺
- ▶ Proportionalitätsfaktor χ = magnetische Suzeptibilität = 'Aufnahmefähigkeit' (0)
- ▶ durch Vergleich von ❹ und ❺ folgt $\chi_V = \mu_r - 1$ ❻
- ▶ für J folgt insgesamt:

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

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

Magnetismus: Grundlagen

▶ im Vakuum

- ▶ magnetische Feldstärke (Erregung): H (in $[T = Vs/m^2]$)
- ▶ \mapsto magnetische Induktion (Flußdichte): B (in $[A/m]$)
- ▶ $B = \mu_0 H$ ❶ mit der magnetischen Feldkonstante $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} Vs/Am$

▶ mit Materie (im homogenen H -Feld)

- ▶ statt $B = B_{ausser}$ ist im Innern des Stoffes: $B_{innen} = \mu_r B_{ausser}$ ❷
- ▶ $\mu_r = \frac{B_{innen}}{B_{ausser}}$ (dimensionslos) = Permeabilität = 'Durchlässigkeit' (1)
- ▶ magnetische Polarisation J = im Stoff hinzukommende/wegfallende Induktion: $J = B_{innen} - B_{ausser}$ ❸
- ▶ ❷ in ❸ einsetzen: $J = (\mu_r - 1)B_{ausser}$ ❹
- ▶ J (in $[A/m]$) $\propto B_{ausser}$: $J = \chi_V B_{ausser}$ ❺
- ▶ Proportionalitätsfaktor χ = magnetische Suzeptibilität = 'Aufnahmefähigkeit' (0)
- ▶ durch Vergleich von ❹ und ❺ folgt $\chi_V = \mu_r - 1$ ❻
- ▶ für J folgt insgesamt:

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

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

Magnetismus: Grundlagen

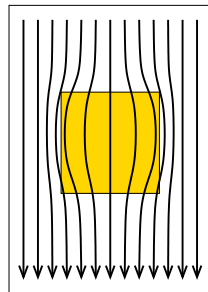
... je nach

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

... verschiedene Substanzgruppen/Arten des Magnetismus \Downarrow

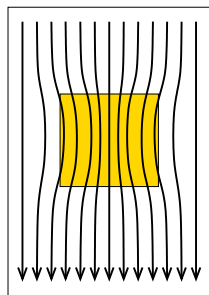
Diamagnetismus

- ▶ Eigenschaft aller Substanzen
- ▶ Prinzip
 - ▶ angelegtes äußeres Magnetfeld H
 - ▶ induziert zusätzliche Elektronenbewegung = Magnetfeld in allen Atomen
 - ▶ nach Lenz'scher Regel entgegengesetzt zum angelegten Feld
 - ▶ Größe = $f(\text{Abstand der } e^- \text{ vom Kern})$
 - ▶ Resultat: Feldliniendichte im Inneren 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



Paramagnetismus

- ▶ Substanzen mit ungepaarten Elektronen
 - ▶ Übergangsmetall- und Lanthanoid-Verbindungen
 - ▶ elementare Metalle (Pauli-Paramagnetismus)
- ▶ Prinzip:
 - ▶ Ausrichtung von Elementarmagneten (e^- -Spin/Bahn) im äußeren Feld
 - ▶ Verstärkung der Feldlinien im Innern
 - ▶ Feld wird in Material hineingezogen
 - ▶ Material wird in Feld hineingezogen
- ▶ $\chi > 0$ bzw. $\mu > 1$
- ▶ schwacher Effekt: $\chi_V = +10^{-5}$ bis $+10^{-3}$



Paramagnetismus von Übergangsmetall-Ionen

- ▶ kleinste Einheit: $1 \text{ BM} = \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$
- ▶ Spinanteil: $\mu_S = g\sqrt{S(S+1)}$ ($g = 2$; $S = \text{Gesamtspin}$) 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: $\mu_B = \text{Zahl ungepaarter } e^- + 1$
- ▶ 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 ↓

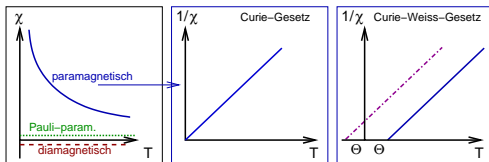
Ion	e^- -Konfiguration	Grundterm	μ_S/μ_B berechn.	μ_S/μ_B exp.
V^{4+}	d^1	${}^2D_{3/2}$	1.73	1.8
V^{3+}	d^2	3F_2	2.83	2.8
V^{2+}, Cr^{3+}	d^3	${}^4F_{3/2}$	3.87	3.8
Mn^{3+}, Cr^{2+}	HS- d^4	5D_0	4.9	4.9
Mn^{2+}, Fe^{3+}	HS- d^5	${}^6S_{5/2}$	5.92	5.9
Fe^{2+}	HS- d^6	5D_4	4.90	5.4

Paramagnetismus von Übergangsmetall-Ionen

- ▶ kleinste Einheit: $1 \text{ BM} = \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$
- ▶ Spinanteil: $\mu_S = g\sqrt{S(S+1)}$ ($g = 2$; $S = \text{Gesamtspin}$) 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: $\mu_B = \text{Zahl ungepaarter } e^- + 1$
- ▶ 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	${}^2D_{3/2}$	1.73	1.8
V^{3+}	d^2	3F_2	2.83	2.8
V^{2+}, Cr^{3+}	d^3	${}^4F_{3/2}$	3.87	3.8
Mn^{3+}, Cr^{2+}	HS- d^4	5D_0	4.9	4.9
Mn^{2+}, Fe^{3+}	HS- d^5	${}^6S_{5/2}$	5.92	5.9
Fe^{2+}	HS- d^6	5D_4	4.90	5.4

Paramagnetismus: T -Abhängigkeit



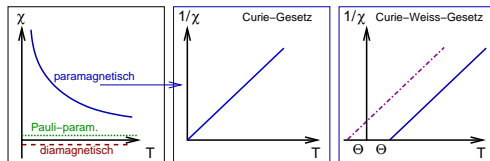
1. ohne Wechselwirkung zwischen den Spins

- ▶ mit fallendem T steigt χ (weniger thermisch bedingte Unordnung)
- ▶ **Curie-Gesetz:** $\chi_{para} = \frac{C}{T}$

2. mit paralleler/antiparalleler Wechselwirkung der Spins

- ▶ **Curie-Weiß-Gesetz** $\chi_{para} = \frac{C}{T-\theta}$
- ▶ θ : paramagnetische Curie-Temperatur
 - ▶ \oplus bei paralleler Wechselwirkung
 - ▶ \ominus bei antiparalleler Wechselwirkung

Paramagnetismus: T -Abhängigkeit



1. ohne Wechselwirkung zwischen den Spins

- ▶ mit fallendem T steigt χ (weniger thermisch bedingte Unordnung)
- ▶ **Curie-Gesetz:** $\chi_{para} = \frac{C}{T}$

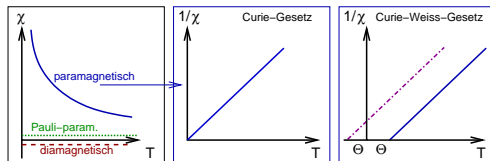
2. mit paralleler/antiparalleler Wechselwirkung der Spins

- ▶ **Curie-Weiß-Gesetz** $\chi_{para} = \frac{C}{T-\theta}$
- ▶ θ : paramagnetische Curie-Temperatur
 - ▶ \oplus bei paralleler Wechselwirkung
 - ▶ \ominus bei antiparalleler Wechselwirkung

3. elementare Metalle \mapsto Pauli-Paramagnetismus

- ▶ χ schwach positiv (nur wenige Elektronen bei E_F ungepaart)
- ▶ χ unabhängig von T

Paramagnetismus: T -Abhängigkeit



1. ohne Wechselwirkung zwischen den Spins

- ▶ mit fallendem T steigt χ (weniger thermisch bedingte Unordnung)
- ▶ **Curie-Gesetz:** $\chi_{para} = \frac{C}{T}$

2. mit paralleler/antiparalleler Wechselwirkung der Spins

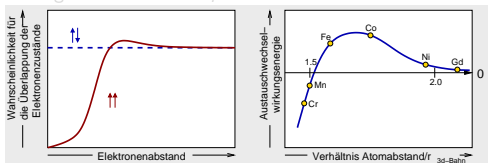
- ▶ **Curie-Weiß-Gesetz** $\chi_{para} = \frac{C}{T-\theta}$
- ▶ θ : paramagnetische Curie-Temperatur
 - ▶ \oplus bei paralleler Wechselwirkung
 - ▶ \ominus bei antiparalleler Wechselwirkung

3. elementare Metalle \mapsto Pauli-Paramagnetismus

- ▶ χ schwach positiv (nur wenige Elektronen bei E_F ungepaart)
- ▶ χ unabhängig von T

kollektiver/kooperativer Magnetismus (Festkörper-Eigenschaft)

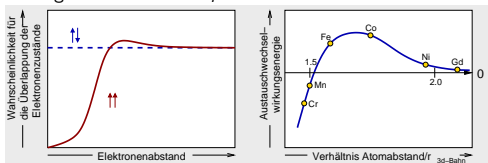
- ▶ $< T_{C/N}$ (Curie/Neel-Temperatur) \mapsto Wechselwirkung der magnetischen Momente benachbarter Teilchen im Festkörper
- ▶ zwei Mechanismen
 1. direkte Wechselwirkung der Spins benachbarter Teilchen
 - ▶ ferromagnetisch
 - ▶ Wahrscheinlichkeit für Überlappung von Ψ besser bei antiparallelem Spin
 - ▶ wichtig: hohe DOS bei $E_F \mapsto$ mittlere 3d-Elemente



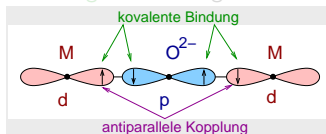
kollektiver/kooperativer Magnetismus (Festkörper-Eigenschaft)

- ▶ $< T_{C/N}$ (Curie/Neel-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)

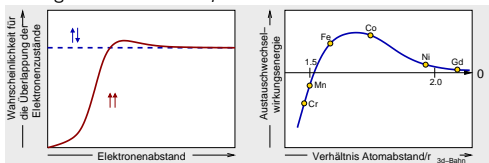


- ▶ meist antiferro-, gelegentlich aber auch ferro-magnetisch
- ▶ abhängig von Bindung/Winkel in Brücke

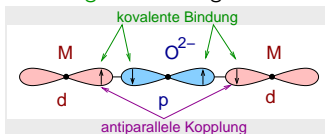
kollektiver/kooperativer Magnetismus (Festkörper-Eigenschaft)

- ▶ $< T_{C/N}$ (Curie/Neel-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



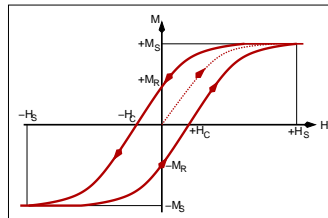
2. indirekte Wechselwirkung über diamagnetische Brücken (Superaustausch)



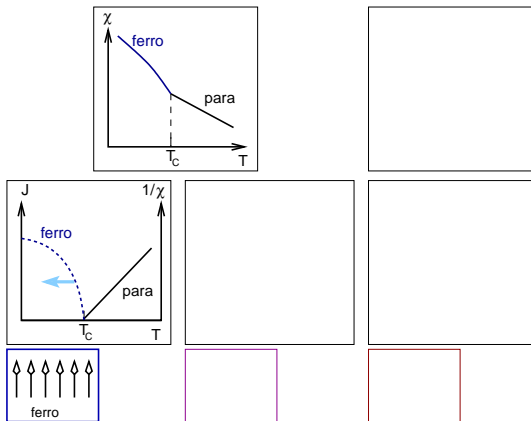
- ▶ meist antiferro-, gelegentlich aber auch ferro-magnetisch
- ▶ abhängig von Bindung/Winkel in Brücke

Ferromagnetismus (kooperativ)

- ▶ parallele Ausrichtung benachbarter Spins
- ▶ Substanzen:
 - ▶ Übergangsmetalle: Fe, Co, Ni
 - ▶ Seltene Erden: Tb, Dy, Gd
 - ▶ diverse Oxide, z.B. CrO_2
- ▶ Prinzip: Abhängigkeit $H - M$: Hysterese
 - ▶ Anlegen äußerer Felder H (Neukurve)
 - ▶ parallele Ausrichtung der Spins innerhalb Weiß'scher Bezirke
 - ▶ Anwachsen von M mit H bis zur Sättigung M_S :
 - ▶ anfangs: Verschiebung von Bloch-Wänden
 - ▶ bei großem H : Umklappen kompletter Domänen (Korn = Domäne \mapsto hart!)
 - ▶ 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



Ferromagnetismus: T -Abhängigkeit

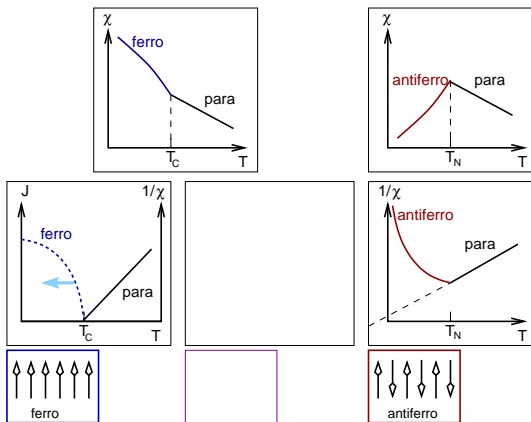


- ▶ T_C : ferromagnetische Curie-Temperatur
- ▶ $< T_C$: χ fällt mit steigender Temperatur \mapsto Unordnung durch thermische Bewegung
- ▶ $> T_C$: paramagnetisch $\mapsto \chi$ fällt mit steigender Temperatur

Antiferromagnetismus (kooperativ)

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

Antiferromagnetismus: T -Abhängigkeit

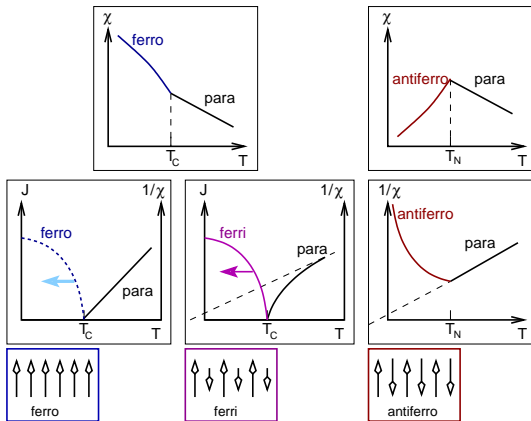


- ▶ T_N : Neel-Temperatur
- ▶ $< T_N$: χ steigt mit steigender der Temperatur \mapsto Unordnung führt zu resultierendem Moment d.h. stört Gleichverteilung
- ▶ $> T_N$: paramagnetisch $\mapsto \chi$ fällt mit steigender Temperatur

Ferrimagnetismus (kooperativ)

- ▶ antiparallele Ausrichtung, aber mit ungleicher e^- -Zahl oder Richtung
- ▶ Materialien:
 - ▶ Ferrite (MFe_2O_4 , γ - Fe_2O_3)
 - ▶ Granate
- ▶ 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)

- ▶ verkantet: FeF_3 , FeBO_3
- ▶ spiralförmig: einige Lanthanoide

Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

Grundlagen des Magnetismus

Physikalische Grundlagen

Atomarer Magnetismus

kollektiver Magnetismus

Materialien

Metalle und Legierungen

Oxide

Anwendungen

Zusammenfassung

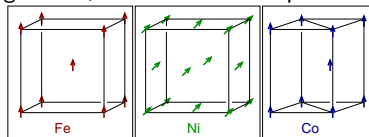
Literatur

Metalle und Legierungen

Metalle der 3d-Reihe

	$T_{C/N}[K]$	ferrom.	antiferrom.
Fe	1043	x	
Ni	631	x	
Co	1404	x	
Nd ₂ Fe ₁₂ B	583	x	
SmCo ₅	998	x	
Mn	95		x
Cr	313		x

- ▶ Fe, Co, Ni \mapsto ferromagnetisch, unterschiedliche Spinstruktur



- ▶ 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)

Metalle und Legierungen

Metalle der 3d-Reihe (Forts.)

- ▶ Begründung:
 - ▶ mittlere Elemente der d-Reihe \mapsto viele ungepaarte e^-
 - ▶ Cr, Mn: kleine Abstände \mapsto direkte d-d-Wechselwirkungen (antiparallel)
 - ▶ Fe, Co, Ni: größere Abstände \mapsto parallele WW
 - ▶ Zahl ungepaarter Elektronen:
 - ▶ Fe: $d^6 s^2$, real: $d^{7.4} s^{0.6} \mapsto 2.2$ ungepaarte e^-
 - ▶ Cu: keine ungepaarten d- e^-

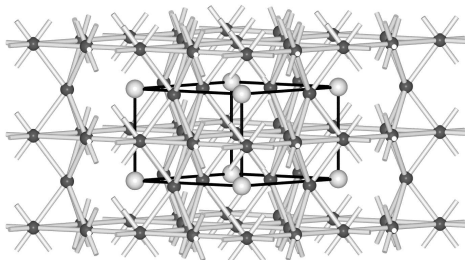
Metalle und Legierungen

Seltene Erden

- ▶ viele ungepaarte Spins
- ▶ z.T. T-abhängig Wechsel des Magnetismus

Legierungen

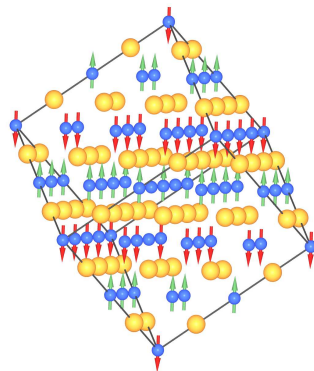
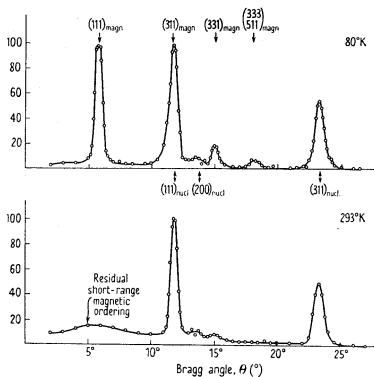
- ▶ besonders starke Dauermagnete:
- ▶ SmCo_5 (CaCu₅-Typ)



- ▶ $\text{SE}_{12}\text{Co}_{17}$ (Th₂Zn₁₇-Typ)
- ▶ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{12}\text{B}$

Übergangsmetalloxide $M^{II}O$

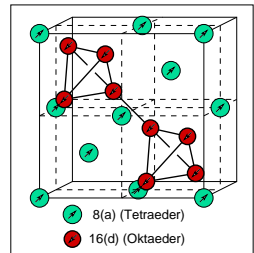
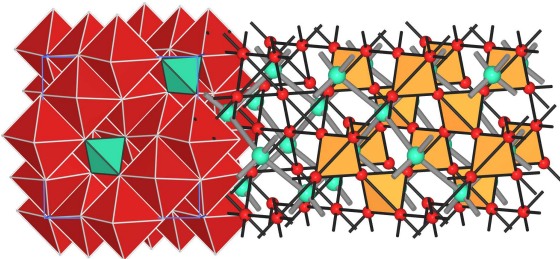
- ▶ antiferromagnetisch aufgrund von Superaustausch, keine Anwendung (!)
- ▶ magnetische Spinstruktur aus Neutronenbeugung (Zellvergrößerung)
- ▶ **Spinstruktur** = magnetische Überstruktur



Spinstruktur von MnO

Spinelle

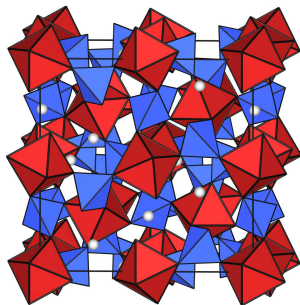
- ▶ meist ferri-magnetisch
- ▶ aber: abhängig vom Inversionsgrad \mapsto anti- oder ferri-magnetisch
- ▶ z.B. Ferrite: $M^{2+}Fe_2O_4$ ($M = Mg, Ni, Mn$)
 - ▶ **Struktur:** $A^t[B_2]^oO_4$
 - ▶ t- und o- Plätze koppeln antiparallel (Superaustausch)
 - ▶ z.B. $MgFe_2O_4$
 - ▶ komplette Inversion: $1x Fe^{3+} (d^5)$ auf t, $1x$ auf o-Platz \mapsto antiferro, keine Hysterese
 - ▶ unvollständige Inversion: \mapsto ferri-magnetisch, d.h. Hysterese



Granate

- ▶ allgemeine Formel: $A_3B_2C_3O_{12}$
- ▶ **Struktur:**
 - ▶ AlO_6 -Oktaeder; SiO_4 -Tetraeder
 - ▶ fast linear über O-Liganden verknüpft \mapsto guter Superaustausch
- ▶ alle ferrimagnetisch \mapsto Hysterese
- ▶ kein Problem mit Inversion, da Untergitter mit unterschiedlicher Ionenzahl
- ▶ Einbau von Seltenerd-Ionen mit hohem Paramagnetismus möglich, z.B. YIG: $Y_3Fe_5^{3+}O_{12}$
- ▶ große magnetische Effekte, aber keine elektrischen Leiter \mapsto keine Wirbelstromverluste

	A_3	B_2	C_3	Magnetismus
Grossular	Ca_3	Al_2	Si_3	-
Uvarovit	Ca_3	Cr_2	Si_3	-
Pyrop	Mg_3	Al_2	Si_3	-
Andradit	Ca_3	Fe_2	Si_3	-
YIG	Y_3	Fe_2	Fe_3	ferrimagnetisch



Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

Grundlagen des Magnetismus

Physikalische Grundlagen

Atomarer Magnetismus

kollektiver Magnetismus

Materialien

Metalle und Legierungen

Oxide

Anwendungen

Zusammenfassung

Literatur

Anwendungen

Ferro-/Ferri-Magnetismus \mapsto Hysterese !

drei Anwendungsbereiche:

1. Dauermagnete (Hartmagnete)

- ▶ große Remanenz, sehr große Koerzitivfeldstärke H_c
- ▶ typische Materialien: SmCo_5 , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{12}\text{B}$

Anwendungen

Ferro-/Ferri-Magnetismus \mapsto Hysterese !

drei Anwendungsbereiche:

1. Dauermagnete (Hartmagnete)

- ▶ große Remanenz, sehr große Koerzitivfeldstärke H_c
- ▶ typische Materialien: SmCo_5 , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{12}\text{B}$

2. Weichmagnete für E-Technik (Transformatoren, Spulenanker in Motoren)

- ▶ geringe Fläche (Energie!, $M \cdot H$), kleine Koerzitivfeldstärke H_c
- ▶ geringe elektronische Leitfähigkeit
- ▶ Materialien:
 - ▶ Fe mit isolierenden Zwischenschichten
 - ▶ 45 Permalloy (Fe/Ni: 55/45)

Anwendungen

Ferro-/Ferri-Magnetismus \mapsto Hysterese !

drei Anwendungsbereiche:

1. Dauermagnete (Hartmagnete)

- ▶ große Remanenz, sehr große Koerzitivfeldstärke H_c
- ▶ typische Materialien: SmCo_5 , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{12}\text{B}$

2. Weichmagnete für E-Technik (Transformatoren, Spulenanker in Motoren)

- ▶ geringe Fläche (Energie!, $M \cdot H$), kleine Koerzitivfeldstärke H_c
- ▶ geringe elektronische Leitfähigkeit
- ▶ Materialien:
 - ▶ Fe mit isolierenden Zwischenschichten
 - ▶ 45 Permalloy (Fe/Ni: 55/45)

3. Datenspeicherung

- ▶ rechteckige Hysterese-Kurve (1-0)
- ▶ hohe Remanenz
- ▶ Materialien: für Tapes und Disketten
 - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Spinell-Struktur)
 - CrO_2 (Rutil-Struktur)
- ▶ Materialien: für Festplatten
 - div. Metall-Legierungen auf Al-Substrat (z.B. CoPtCrB-Legierungen)

Anwendungen

Ferro-/Ferri-Magnetismus \mapsto Hysterese !

drei Anwendungsbereiche:

1. Dauermagnete (Hartmagnete)

- ▶ große Remanenz, sehr große Koerzitivfeldstärke H_c
- ▶ typische Materialien: SmCo_5 , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{12}\text{B}$

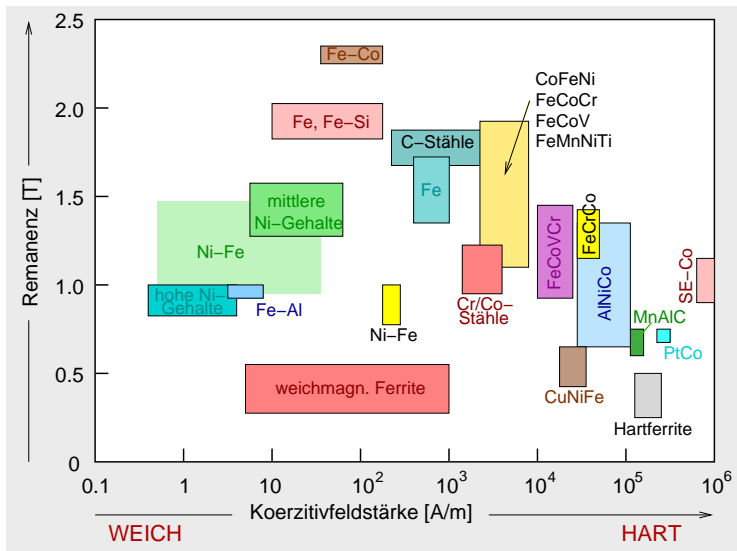
2. Weichmagnete für E-Technik (Transformatoren, Spulenanker in Motoren)

- ▶ geringe Fläche (Energie!, $M \cdot H$), kleine Koerzitivfeldstärke H_c
- ▶ geringe elektronische Leitfähigkeit
- ▶ Materialien:
 - ▶ Fe mit isolierenden Zwischenschichten
 - ▶ 45 Permalloy (Fe/Ni: 55/45)

3. Datenspeicherung

- ▶ rechteckige Hysterese-Kurve (1-0)
- ▶ hohe Remanenz
- ▶ Materialien: für Tapes und Disketten
 - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Spinell-Struktur)
 - CrO_2 (Rutil-Struktur)
- ▶ Materialien: für Festplatten
 - div. Metall-Legierungen auf Al-Substrat (z.B. CoPtCrB-Legierungen)

Magnetmaterialien: Übersicht



Magnetmaterialien: physikalische Größen

Anwendung	Material	μ_r -	B_s [T]	H_c [A/m]	M_R [T]	$(B \cdot H)_{max}$ [TA/m]
Dauer- magnete	SmCo ₅			760 000	0.95	200 000
	Nd ₂ Fe ₁₂ B			880 000	1.2	360 000
	BaFe ₁₂ O ₁₉			190 000	0.4	20 000
Weich- magnete (Motoren)	Fe	5 000	2.14	72		klein
	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		
	γ -Fe ₂ O ₃ Co-dot.			60 000		
	CrO ₂			110 000		
	Fe-Pigmente			75 000-130 000		
	Fe/Co (70/30)			90 000-160 000		
	Co/Pt/Cr/B					

Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

Grundlagen des Magnetismus

Physikalische Grundlagen

Atomarer Magnetismus

kollektiver Magnetismus

Materialien

Metalle und Legierungen

Oxide

Anwendungen

Zusammenfassung

Literatur

Zusammenfassung

- ▶ 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, Granate)
- ▶ Anwendungen
 1. Permanentmagnete (hart)
 2. Weichmagnete der E-Technik (weich)
 3. Datenspeicherung

Literatur

- ▶ A. West: Solid State Chemistry and its Application, Wiley.
- ▶ D. R. Askeland: Materialwissenschaften, Spektrum.
- ▶ Lehrbücher der Physik
- ▶ Lehrbücher der Festkörperphysik, z.B.
 - ▶ Ch. Kittel: Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg.

DANKE!