

## 13. Lanthanoide

Intermetallische Phasen der Lanthanoide, Magnetmaterialien



Vorlesung INTERMETALLISCHE PHASEN, Sommersemester 2025  
Stefanie Gärtner (UR), Constantin Hoch (LMU), Caroline Röhr (ALU)

Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

$L_n$ -Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

- ① Einleitung
- ② Atomare Eigenschaften (*f*-Orbitale, Termsymbole)
- ③ Elementare Metalle
- ④ Legierungsbildung: Übersicht
- ⑤ Magnetmaterialien
  - Grundlagen des Magnetismus
  - Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)
  - Magnetische Kopplung in Legierungen
  - Materialien
- ⑥ Weitere interessante Materialien
  - Hydrid-Speicher
  - Ln*-Phasen als Katalysatoren
  - Zintl-Phasen und die Wunderwelt von  $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$
- ⑦ ENDE

Einleitung

Atomare  
EigenschaftenElementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
MaterialienGrundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

*Ln*-Phasen als  
KatalysatorenZintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$ 

ENDE

## 1 Einleitung

### 2 Atomare Eigenschaften (*f*-Orbitale, Termsymbole)

### 3 Elementare Metalle

### 4 Legierungsbildung: Übersicht

### 5 Magnetmaterialien

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)

Magnetische Kopplung in Legierungen

Materialien

### 6 Weitere interessante Materialien

Hydrid-Speicher

*Ln*-Phasen als Katalysatoren

Zintl-Phasen und die Wunderwelt von  $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

### 7 ENDE

Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

*Ln*-Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

ENDE



# PSE: Einordnung der Lanthanoid-Elemente

1	2											III	IV	V	
I	II														
Li	Be														
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	
Fr	Ra	Ac	Db	Jl	Rf	Bh	Hn	Mt							
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

13.

Lanthanoide

Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

$L_n$ -Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

# PSE: Einordnung der Lanthanoid-Elemente

1	2											III	IV	V	
I	II														
Li	Be														
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	B2	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	
Fr	Ra	Ac	Db	Jl	Rf	Bh	Hn	Mt							B1
A1		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

$L_n$ -Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

## 1 Einleitung

## 2 Atomare Eigenschaften (*f*-Orbitale, Termsymbole)

## 3 Elementare Metalle

## 4 Legierungsbildung: Übersicht

## 5 Magnetmaterialien

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)

Magnetische Kopplung in Legierungen

Materialien

## 6 Weitere interessante Materialien

Hydrid-Speicher

*Ln*-Phasen als Katalysatoren

Zintl-Phasen und die Wunderwelt von  $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

## 7 ENDE

Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

*Ln*-Phasen als  
Katalysatoren

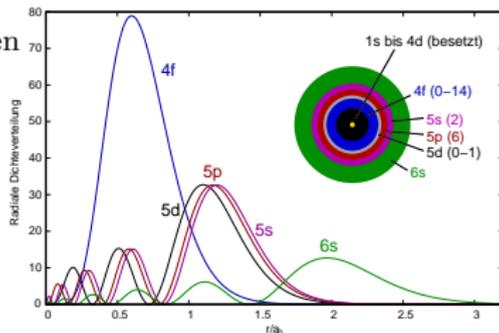
Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

ENDE

## $f$ -Zustände: Radiale Dichten

- ▶  $Ln$ : Auffüllung der sieben  $4f$ -Niveaus ( $n=4, l=3, m_l = +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$ )
- ▶ von  $Ce^0$ :  $[Xe] 6s^2 5d^1 4f^1$  bis  $Lu^0$ :  $[Xe] 6s^2 5d^1 4f^{14}$
- ▶ radiale Wahrscheinlichkeitsdichten:  $f$ -Zustände nicht ausgedehnt (•  $q_{atom}$ )

- ▶  $4f$ : keine Knoten



- ▶  $f$ -Zustände durch besetzte  $5s/5p$  gut abgeschirmt  $\mapsto f-e^-$  für chemische Eigenschaften kaum relevant  $\mapsto Ln^{3+}$  (wie La)
- ▶  $f^7$  und  $f^{14}$  stabil  $\mapsto$  Eu und Yb auch 2-wertig; Ce und Tb auch 4-wertig
- ▶ schlechtere Abschirmung der steigenden Kernladung  $Z$  bei steigender  $f$ -Elektronenzahl
  - ▶ Ionen- und Metall-Radien  $Ln^{3+}$  fallen (Lanthanoiden-Kontraktion)

Einleitung

Atomare  
EigenschaftenElementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
MaterialienGrundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

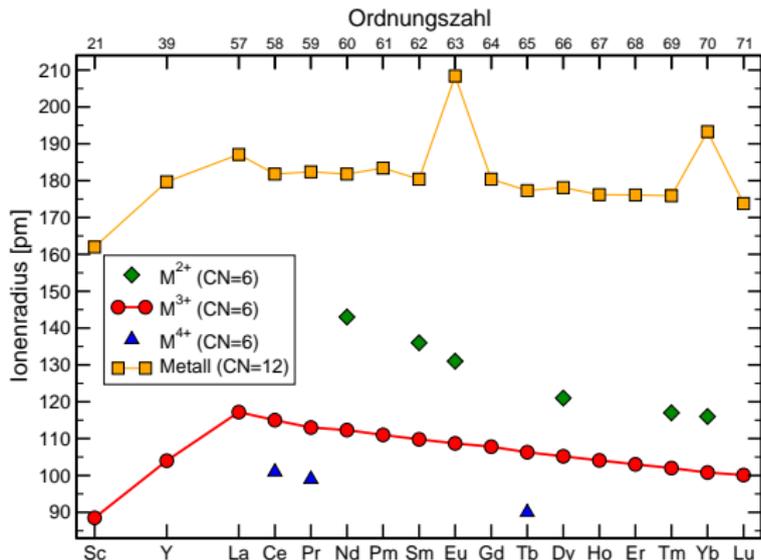
Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

 $Ln$ -Phasen als  
KatalysatorenZintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5(Si/Ge)_4$ 

ENDE

## ► Lanthanoiden-Kontraktion



Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

$L n$ -Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

- ▶ Winkelabhängigkeit ('Formen' der  $f$ -Orbitale)
- ▶  $\mapsto$  Kugelflächenfunktionen  $Y_{3,N}$  (spherical harmonics):

$$\textcircled{1} Y_{3,-3} = f_{y(3x^2-y^2)} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \frac{(3x^2-y^2)y}{r^3} \text{ VRML}$$

$$\textcircled{2} Y_{3,-2} = f_{xyz} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{105}{\pi}} \frac{xyz}{r^3} \text{ VRML}$$

$$\textcircled{3} Y_{3,-1} = f_{yz^2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{21}{2\pi}} \frac{y(4z^2-x^2-y^2)}{r^3} \text{ VRML}$$

$$\textcircled{4} Y_{3,0} = f_{z^3} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} \frac{z(2z^2-3x^2-3y^2)}{r^3} \text{ VRML}$$

$$\textcircled{5} Y_{3,1} = f_{xz^2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{21}{2\pi}} \frac{x(4z^2-x^2-y^2)}{r^3}$$

$$\textcircled{6} Y_{3,2} = f_{z(x^2-y^2)} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{\pi}} \frac{z(x^2-y^2)}{r^3} \text{ VRML}$$

$$\textcircled{7} Y_{3,3} = f_{x(x^2-3y^2)} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \frac{(x^2-3y^2)x}{r^3} \text{ VRML}$$

- ▶ **qatom**-Applet
- ▶ **Orbitron** (statische Bilder)

Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

$L_n$ -Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

# Formen der $f$ -Orbitale im kubischen Ligandenfeld

Linear-Kombinationen im kubischen = oktaedrischen  
Ligandenfeld:

$t_{1u}$  3  $\times$  'Zwillingschnuller'

- ▶  $f_{x^3} = -\frac{1}{4}[\sqrt{6}Y_{3,1} - \sqrt{10}Y_{3,3}]$  VRML
- ▶  $f_{y^3} = -\frac{1}{4}[\sqrt{6}Y_{3,-1} - \sqrt{10}Y_{3,-3}]$  VRML
- ▶  $f_{z^3} = f_{z^3}$  VRML

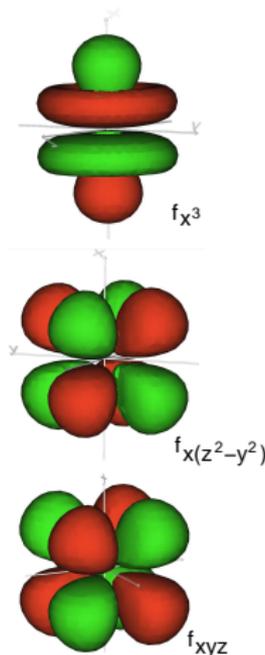
$t_{2u}$  3  $\times$  Würfel, z.T. auf den Achsdiagonalen

- ▶  $f_{z(x^2-y^2)} = f_{z(x^2-y^2)}$  VRML
- ▶  $f_{x(z^2-y^2)} = \frac{1}{4}[\sqrt{10}Y_{3,1} - \sqrt{6}Y_{3,3}]$  VRML
- ▶  $f_{y(z^2-x^2)} = \frac{1}{4}[\sqrt{10}Y_{3,-1} - \sqrt{6}Y_{3,-3}]$  VRML

$a_{2u}$  1  $\times$  Würfel, alle Orbitallappen zwischen den Achsen

- ▶  $f_{xyz} = f_{xyz}$  VRML

▶ **Orbitron** (statische Bilder)



Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

$L n$ -Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

$L n$ -Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

- ▶ Mehrelektronensysteme (!)  $\mapsto$  Kopplung von Spin/Bahn-Drehimpuls
- ▶ Termsymbole  $^{2S+1}L_J$ , bei Lanthaniden noch gut beschrieben mit RUSSEL-SAUNDERS- $(LS)$ -Kopplung

$$\vec{J} = \vec{S} + \vec{L} = \sum_i \vec{s}_i + \sum_i \vec{l}_i$$

- ▶ Quantenzahl:  $J = |L - S|, \dots, |L + S|$
- ▶ im Vergleich zu  $d$ -Orbitalen (Übergangsmetalle):
  - ▶ große Spin-Bahn-Kopplung ( $10^4 \text{ cm}^{-1} = \text{IR}$ )
  - ▶ dagegen: kleine Kristall/Ligandenfeld-Effekte ( $10^2 \text{ cm}^{-1}$ )
- ▶ Ableitung der Grundterme  $^{2S+1}L_J$  der drei-wertigen Ionen  $\Downarrow$

# f-Zustände: Regeln zur Bestimmung der Grundterme

- **HUND'sche Regeln** zur energetischen Reihenfolge der Mikrozustände:
  - ① maximale Spinmultiplizität  $S =$  maximale Zahl ungepaarter  $e^-$
  - ② maximaler Gesamt-Bahndrehimpuls  $L$
  - ③ bei weniger(mehr) als halbgefüllten Unterschalen liegt der Term mit dem kleineren(größeren)  $J$  energetisch tiefer

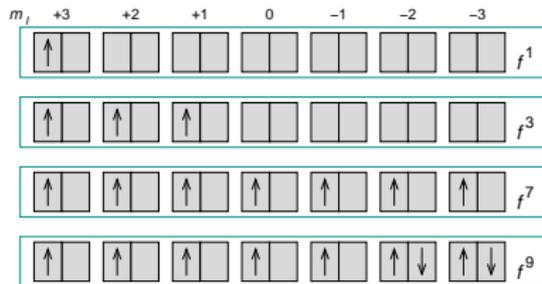
## • Beispiele

$$f^1 \quad S = \frac{1}{2} \mapsto 2S + 1 = 2; \quad L = 3 \mapsto F; \\ J = 3 - \frac{1}{2} = \frac{5}{2} \Rightarrow {}^2F_{\frac{5}{2}} \quad (\text{Ce}^{3+})$$

$$f^3 \quad S = \frac{3}{2} \mapsto 2S + 1 = 4; \quad L = 6 \mapsto I; \\ J = 6 - \frac{3}{2} = \frac{9}{2} \Rightarrow {}^4I_{\frac{9}{2}} \quad (\text{Nd}^{3+})$$

$$f^7 \quad S = \frac{7}{2} \mapsto 2S + 1 = 8; \quad L = 0 \mapsto S; \\ J = 0 + \frac{7}{2} = \frac{7}{2} \Rightarrow {}^8S_{\frac{7}{2}} \quad (\text{Gd}^{3+})$$

$$f^9 \quad S = \frac{5}{2} \mapsto 2S + 1 = 6; \quad L = 5 \mapsto H; \\ J = 5 + \frac{5}{2} = \frac{15}{2} \Rightarrow {}^6H_{\frac{15}{2}} \quad (\text{Dy}^{3+})$$



Einleitung

Atomare  
EigenschaftenElementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
MaterialienGrundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

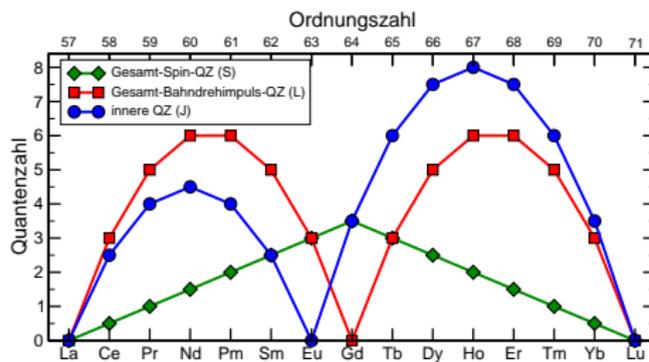
 $L n$ -Phasen als  
KatalysatorenZintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$ 

ENDE

# Grundterme für die $Ln^{3+}$ -Ionen

Ion	$La^{3+}$	$Ce^{3+}$	$Pr^{3+}$	$Nd^{3+}$	$Pm^{3+}$	$Sm^{3+}$	$Eu^{3+}$	$Gd^{3+}$
	$4f^0$	$4f^1$	$4f^2$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$
Grundterm	$^1S_0$	$^2F_{\frac{5}{2}}$	$^3H_4$	$^4I_{\frac{9}{2}}$	$^5I_4$	$^6H_{\frac{5}{2}}$	$^7F_0$	$^8S_{\frac{7}{2}}$
Ion	$Tb^{3+}$	$Dy^{3+}$	$Ho^{3+}$	$Er^{3+}$	$Tm^{3+}$	$Yb^{3+}$	$Lu^{3+}$	
	$4f^8$	$4f^9$	$4f^{10}$	$4f^{11}$	$4f^{12}$	$4f^{13}$	$4f^{14}$	
Grundterm	$^7F_6$	$^6H_{\frac{15}{2}}$	$^5I_8$	$^4I_{\frac{15}{2}}$	$^3H_6$	$^2F_{\frac{7}{2}}$	$^1S_0$	

- ▶ ! Lochformalismus
- ▶ aber  $J$  abweichend



Einleitung

Atomare  
EigenschaftenElementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
MaterialienGrundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

 $Ln$ -Phasen als  
KatalysatorenZintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5(Si/Ge)_4$ 

ENDE

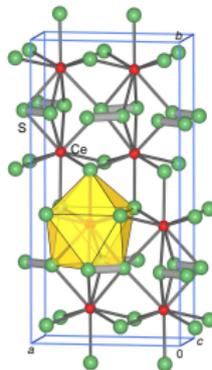
# Magnetische Eigenschaften der $Ln^{3+}$ -Ionen

- ▶ magnetische Eigenschaften  $\mapsto$  bestimmt durch Grundzustand (höhere Zustände thermisch nicht erreichbar)
- ▶ magnetische Momente aus den Grundzustand-Termen bestimmbar nach: (Gesamtspin-QZ  $S$ , Bahndrehimpuls-QZ  $L$  und Gesamtdrehimpuls-QZ  $J$ )

$$\mu_{\text{mag}} = g\sqrt{J(J+1)} \quad \text{mit} \quad g = \left[ \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right]$$

- ▶ beobachtete Werte i.A. in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Grundzustandswerten
- ▶ z.B. für  $Ce^{3+}$  mit  $^2F_{5/2}$  Grundterm
  - ▶  $S = \frac{1}{2}$ ,  $L(F) = 3$ ,  $J = \frac{5}{2}$
  - ▶  $\mapsto \mu_{\text{mag}} = 2.54 \mu_B$
  - ▶ gemessen: für  $Ce^{3+}$  in  $CeS_2 = Ce_2(S)_2(S_2)$ :  $2.6 \mu_B$
  - ▶ gemessen: in Ce-Metall:  $2.3 \mu_B$

Kristallstruktur  
von  $CeS_2 \Rightarrow$



Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

$Ln$ -Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

- 1 Einleitung
- 2 Atomare Eigenschaften (*f*-Orbitale, Termsymbole)
- 3 Elementare Metalle**
- 4 Legierungsbildung: Übersicht
- 5 Magnetmaterialien
  - Grundlagen des Magnetismus
  - Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)
  - Magnetische Kopplung in Legierungen
  - Materialien
- 6 Weitere interessante Materialien
  - Hydrid-Speicher
  - Ln*-Phasen als Katalysatoren
  - Zintl-Phasen und die Wunderwelt von  $Gd_5(Si/Ge)_4$
- 7 ENDE

Einleitung

Atomare  
EigenschaftenElementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
MaterialienGrundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

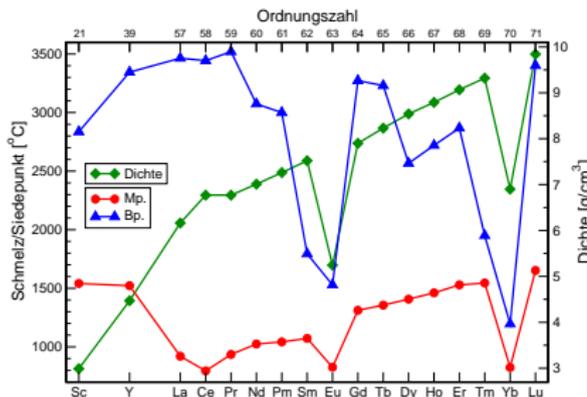
Hydrid-Speicher

*Ln*-Phasen als  
KatalysatorenZintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5(Si/Ge)_4$ 

ENDE

# Eigenschaften der Elemente

- ▶ elektropositive Elemente:  
 $\chi = 1.08$  (La) - 1.14 (Lu)
- ▶ Schmelzpunkte: 700 bis 1600 °C
- ▶ hohe Dichte:  $\rho = 6.15$ -9.8 g/cm<sup>3</sup>
- ▶ zum Vergleich:  
Al: Mp: 660 °C,  $\rho = 2.70$  g/cm<sup>3</sup>  
Ca: Mp: 839 °C,  $\rho = 1.54$  g/cm<sup>3</sup>
- ▶ (mittel)gute elektrische Leiter
- ▶ Strukturen: dichteste Kugel-Packungen ↓



- ▶ Sonderfälle: Eu und Yb
  - ▶ nur zwei Valenz-Elektronen
  - ▶ größere Metallradien
  - ▶ geringere Dichten
  - ▶ niedrigere Schmelz- und Siedepunkte
  - ▶ geringere Härte

Einleitung

Atomare  
EigenschaftenElementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
MaterialienGrundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen  
MaterialienWeitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

Ln-Phasen als  
KatalysatorenZintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von Gd<sub>5</sub>(Si/Ge)<sub>4</sub>

ENDE

## ① Schmelzfluss-Elektrolyse der Chloride

- ▶ vorgeschaltet: Carbochlorierung der Oxide (1000-1200 °C)  
$$Ln_2O_3 + 3Cl_2 + 3C \longrightarrow 2LnCl_3 + 3CO$$
- ▶ Elektrolyse: Zuschläge zur Schmelzpunkterniedrigung
- ▶  $T = 700\text{ °C}$ ,  $U = 9\text{ bis }12\text{ V}$ ,  $I = 1500\text{ bis }50000\text{ A}$
- ▶ Fe-, Graphit-, Mo-, W- oder Ta-Tiegel
- ▶ kontinuierliche oder diskontinuierliche Prozesse

## ② Schmelzfluss-Elektrolyse der Fluoride

- ▶ ähnlich Al-Elektrolyse
- ▶ Schmelze aus LiF, BaF<sub>2</sub> und LnF<sub>3</sub>
- ▶ kontinuierliche Zugabe von Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch röhrenförmige Anode
- ▶ Abscheidung des Metalls an Mo-Kathode
- ▶ verwendet z.B. für Nd/Pr-Reduktion

## ③ Metallothermische Reduktion, meist mit Calcium

- ▶  $Ln_2O_3 + 3Ca \longrightarrow 2Ln + 3CaO$
- ▶ verwendet z.B. für Sm-Reduktion

Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

Ln-Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von Gd<sub>5</sub>(Si/Ge)<sub>4</sub>

ENDE

- ▶ **RT:** bekannte Metallpackungen, JAGODZINSKI/PEARSON-Nomenklatur:
  - ▶ Sc, Y:  $h$  ( $hP2$ )
  - ▶ La:  $hc$  ( $hP4$ )
  - ▶ Ce:  $c$  ( $cF4$ )
  - ▶ Pr, Nd, Pm:  $hc$  ( $hP4$ )
  - ▶ Sm:  $hhc$  ( $hR9$ )
  - ▶ Eu: b.c.c. ( $cI2$ )
  - ▶ Gd bis Tm:  $h$  ( $hP2$ )
  - ▶ Yb:  $c$  ( $cF4$ )
  - ▶ Lu:  $h$  ( $hP2$ )
- ▶ **HT-Formen:** für fast alle  $\mapsto$  b.c.c.
- ▶ **TT-Formen:** Tb und Dy:  $\alpha$ -U-Typ
- ▶ **Hochdruck-Formen:**  $\Downarrow$

Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

$L_n$ -Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

# Strukturen der Metalle: Hochdruckformen

- ▶ zahlreiche HP-Modifikationen\*
- ▶ häufig: Zunahme der *c*-Stapelfolgen
- ▶ hohe Kompressibilität

▶ Bsp: Gadolinium  
( $V/Ln$ ,  $10^6 \text{ pm}^3$ )

▶ *h*, *hP2* (33.1)

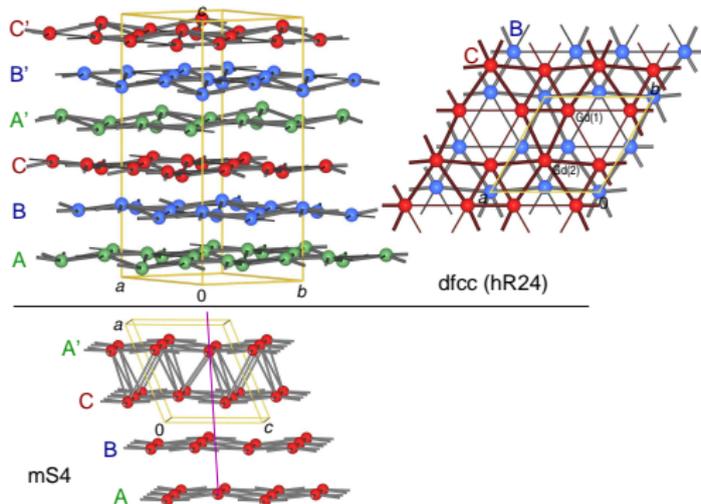
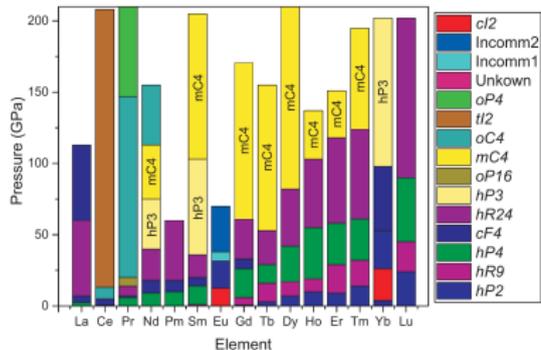
>1.5 GPa *hhc*

>6.5 GPa *hc*, *hP4* (27.7)

>26 GPa *c*, *cF4*

>33 GPa d.f.c.c., *hR24*  
(20.6)

>61 GPa *mS4* (17.3)



\*: M. I. McMahon et al., *Phys. Rev. B* 100, 024107 (2019).

Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

*Ln*-Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

# Magnetische Eigenschaften der reinen Metalle

- ▶ unabhängig von geringem PAULI-Anteil der Leitungselektronen
- ▶ i.A. in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Werten der  $Ln^{3+}$ -Ionen

Ion	La <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Pr <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Pm <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>
	$4f^0$	$4f^1$	$4f^2$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$
Grundterm	$^1S_0$	$^2F_{\frac{5}{2}}$	$^3H_4$	$^4I_{\frac{9}{2}}$	$^5I_4$	$^6H_{\frac{5}{2}}$	$^7F_0$	$^8S_{\frac{7}{2}}$
$\mu_{\text{mag}}$	0	2.54	3.58	3.62	2.68	0.85	0	7.94
$\mu_{\text{exp}}$ (Metall)	0	2.3	3.5	3.7	–	2.1	8.3	7.8

Ion	Tb <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>	Ho <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>	Tm <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>	Lu <sup>3+</sup>
	$4f^8$	$4f^9$	$4f^{10}$	$4f^{11}$	$4f^{12}$	$4f^{13}$	$4f^{14}$
Grundterm	$^7F_6$	$^6H_{\frac{15}{2}}$	$^5I_8$	$^4I_{\frac{15}{2}}$	$^3H_6$	$^2F_{\frac{7}{2}}$	$^1S_0$
$\mu_{\text{mag}}$	9.72	10.65	10.60	9.58	7.56	4.54	0
$\mu_{\text{exp}}$ (Metall)	9.0	10.9	10.6	9.6	7.6	0	0

- ▶ Abweichungen nur bei Eu (=  $f^7$  statt  $f^6$ ) und Yb (=  $f^{14}$  statt  $f^{13}$ )
- ▶ Nd, Tb, Dy, Ho: starker Paramagnetismus  $\mapsto$  kollektive magnetische Eigenschaften ( $\mapsto$  Dauermagnete)

\*: gem. RS-Kopplung:  $\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{J(J+1)}$  mit  $g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$

Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

$Ln$ -Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

# Kollektive magnetische Wechselwirkungen

RT paramagnetisch (außer Gd, s.u.)

<RT komplexe magnetische Ordnungen:

▶  $s-f$ /RKKY-Austauschwechselwirkung

▶ hohe  $Ln$ -Spinmomente

↳ Polarisation der Leitungselektronen

↳ Einfluss auf  $\vec{S}$  der Nachbarn-Atome

↳ gemessene Werte z.T. > atomare  $\mu(J)$

▶ Grösse der WW fällt mit  $R_{Ln-Ln}^3$

$$H_{ij} = \frac{\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j}{4} \frac{|\Delta_{k_F}|^2 m^*}{(2\pi)^3 R_{ij}^4 \hbar^2} [2k_F R_{ij} \cos(2k_F R_{ij}) - \sin(2k_F R_{ij})]$$

↳ frühe  $Ln =$  kleine Ordnungstemperaturen

▶ Vorzeichen der WW wechselnd

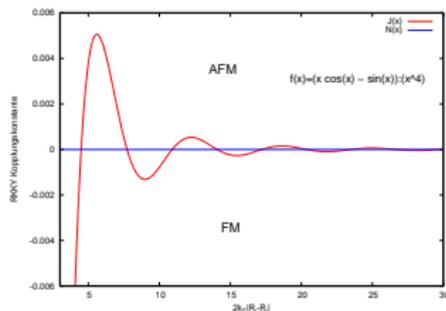
↳ FM und AFM Ordnungen möglich

Ce-Eu: AFM

Gd-Tm: bei mittleren  $T$ : AFM, bei kleinen  $T$ : FM

▶ schwerere  $Ln$ /kleine  $T$ /hex. Strukturen

↳ nichtkollineare magnetische Ordnungen



$\vec{S}_{i,j}$ : lokalisierte atomare Spins

$R_{ij}$ : Abstand der Atome  $i, j$

$k_F$ : Impuls der Leitungselektronen (Ausdehnung der Fermifläche; DEBROGLIE-Wellenlänge)

$\Delta$ : Kopplungskonstante für die WW zwischen lokalisierten und Leitungselektronen

Einleitung

Atomare Eigenschaften

Elementare Metalle

Legierungen

Magnet-Materialien

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung

Magnetische Kopplung in Legierungen

Materialien

Weitere interessante Materialien

Hydrid-Speicher

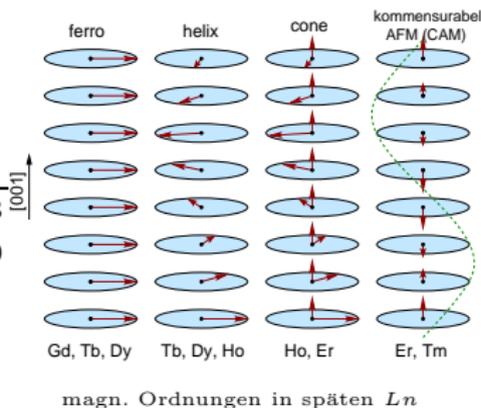
$Ln$ -Phasen als Katalysatoren

Zintl-Phasen und die Wunderwelt von  $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

# Kollektive magnetische Wechselwirkungen, Forts.

Element (RT)	$\mu_J^{\text{para.}}$ [ $\mu\text{B}$ ]	$\mu_{\text{sat}}^{\text{exp.}}$ [ $\mu\text{B}$ ]	$\Theta(\parallel)$ [K]	$\Theta(\perp)$ [K]	$T_N^{\text{hex}}$ [K]	$T_N^{\text{cub}}$ [K]	$T_C$ [K]
Ce ( <i>c</i> )	2.54	0.6			13.7	12.5	–
Pr ( <i>hc</i> )	3.58	2.7*			0.05		–
Nd ( <i>hc</i> )	3.62	2.2*			19.9	8.2	–
Sm ( <i>hhc</i> )	0.85	0.13*			106	14.0	–
Eu (b.c.c.)	7.94	5.1	–	–	–	90.4	–
Gd ( <i>h</i> )	7.94	7.63	317	317	–	–	293
Tb ( <i>h</i> )	9.72	9.34	195	239	230	–	220
Dy ( <i>h</i> )	10.65	10.33	121	169	179	–	89
Ho ( <i>h</i> )	10.61	10.34	73	88	132	–	20
Er ( <i>h</i> )	9.58	9.9	9.1	62	33	–	20
Tm ( <i>h</i> )	7.56	7.14	41	–17	58	–	32



Sättigungsmomente (theor./gemessen), paramag. Curie- und Ordnungs-Temperaturen einiger Lanthanid-Elemente

**Beispiele:**

**Nd:** < 20 K: AFM

**Gd:** 317 - 293 K: AFM, < 293 K FM

**Ho:** 132 - 20 K: Spiral-Ordnung (inkommensurabel); < Kegel-FM

**Tm:** 58 - 32 K: kommensurabel AFM (CAM)

\* gem. bei 38 T; J. Jensen, A. R. Mackintosh, Rare Earth Magnetism, Clarendon Press (1991).

Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

Ln-Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von Gd<sub>5</sub>(Si/Ge)<sub>4</sub>

ENDE

- 1 Einleitung
- 2 Atomare Eigenschaften (*f*-Orbitale, Termsymbole)
- 3 Elementare Metalle
- 4 Legierungsbildung: Übersicht**
- 5 Magnetmaterialien
  - Grundlagen des Magnetismus
  - Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)
  - Magnetische Kopplung in Legierungen
  - Materialien
- 6 Weitere interessante Materialien
  - Hydrid-Speicher
  - Ln*-Phasen als Katalysatoren
  - Zintl-Phasen und die Wunderwelt von  $Gd_5(Si/Ge)_4$
- 7 ENDE

Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

*Ln*-Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

# Legierungsbildung: Übersicht

- ▶ *Ln*: elektropositive Metalle, A1  $\mapsto$  polare Legierungen mit *Ln*-'Kationen'
- ▶ überwiegend stöchiometrische Phasen
- ▶  $Eu^{2+}$  und  $Yb^{2+}$  komplett vergleichbar mit Erdalkalimetallen  $Sr^{2+}$  und  $Ca^{2+}$
- ▶ **Legierungsbildung** (nach Metall-Gruppen)

*Ln*+A1: Verbindungsbildung nur mit Be und Mg  $\mapsto$  'Beryllide' und 'Magneside'  
z.B.  $YBe_6$  ( $YCd_6$ -Typ),  $LnBe_{13}$  ( $NaZn_{13}$ -Typ)

*Ln*+*Ln*: i.A. feste Lösungen/Substitutionsmischkristalle

*Ln*+A2: Verbindungen praktisch nur mit rechts im PSE stehenden A2-Elementen  
 $\mapsto$  LAVES-Phasen und Verwandte, Tetraederpackungen (s.u.)

*Ln*+B1: LAVES-Phasen, Übergang zu Cluster-Verbindungen

*Ln*+B2: ZINTL-Phasen (! nicht immer Elektronen-präzise !)

- ▶ **Strukturen** ... von einfachsten Strukturtypen (z.B.  $Cu_3Au$ ) ... bis zu CMA und Quasikristallen

Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

*Ln*-Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

## ▶ Beispiele für anwendungsrelevante *Ln*-Legierungen

- ▶  $SmCo_5$ ,  $Sm_2Co_{17}$  und  $Nd_2Fe_{14}B$  als Magnetmaterialien
- ▶  $Gd_5Ge_2Si_2$  für die Magnetokalorik
- ▶ geringe *Ln*-Anteile in Leichtmetall-Legierungen auf der Basis von Al bzw. Mg
- ▶ *Ln*-aufgefüllte Skutterudite ( $CoAs_3$  etc. ) als Thermoelektrika
- ▶  $LnPd_3$  als Hydrier-Katalysatoren
- ▶  $LaNi_5$ , als  $H_2$ -Speicher

## ▶ Herstellung der Legierungen

- ▶ in Schmelzreaktionen aus den Elementen unter Argon-Schutzgas
- ▶ Details zur Herstellung der Hartmagnete s.u.

- 1 Einleitung
- 2 Atomare Eigenschaften (*f*-Orbitale, Termsymbole)
- 3 Elementare Metalle
- 4 Legierungsbildung: Übersicht
- 5 **Magnetmaterialien**
  - Grundlagen des Magnetismus
  - Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)
  - Magnetische Kopplung in Legierungen
  - Materialien
- 6 Weitere interessante Materialien
  - Hydrid-Speicher
  - Ln*-Phasen als Katalysatoren
  - Zintl-Phasen und die Wunderwelt von  $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$
- 7 ENDE

Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

**Magnet-  
Materialien**

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

*Ln*-Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

ENDE

- 1 Einleitung
- 2 Atomare Eigenschaften ( $f$ -Orbitale, Termsymbole)
- 3 Elementare Metalle
- 4 Legierungsbildung: Übersicht
- 5 **Magnetmaterialien**
  - Grundlagen des Magnetismus
  - Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)
  - Magnetische Kopplung in Legierungen
  - Materialien
- 6 Weitere interessante Materialien
  - Hydrid-Speicher
  - $L_n$ -Phasen als Katalysatoren
  - Zintl-Phasen und die Wunderwelt von  $Gd_5(Si/Ge)_4$
- 7 ENDE

Einleitung

Atomare  
EigenschaftenElementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
MaterialienGrundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

 $L_n$ -Phasen als  
KatalysatorenZintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5(Si/Ge)_4$ 

ENDE

Ursache: Änderung äußerer Parameter/Feldgröße (Zustandsvariable<sup>1</sup>) ....

## ① Polarisations-Eigenschaften

- ▶ statischer Response, Gleichgewicht
- ▶  $\infty$ -hoher Transport-Widerstand
- ▶  $\mapsto$  Änderung in einer Mengen/Zustandsgröße<sup>2</sup> (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

---

<sup>1</sup>Zustandsvariable:  $T$ ,  $p$ ,  $n$ , Magnetfeld  $\vec{H}$ , elektrische Feld  $\vec{E}$ , ...; <sup>2</sup>Zustandsgrößen:  $V$ ,  $\rho$ , innere Energie  $U$ , Enthalpie  $H$ ,  $S$ ,  $F$ , dielektrische Polarisierung  $\vec{P}$ , Magnetisierung  $\vec{M}$ , ...

Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hybrid-Speicher

$L n$ -Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

# Wdh.: ① Polarisations-Eigenschaften: Prinzip

- ▶ statischer Response, hoher Transportwiderstand
- ▶ 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

---

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

Einleitung

Atomare  
EigenschaftenElementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
MaterialienGrundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

 $L_n$ -Phasen als  
KatalysatorenZintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5(Si/Ge)_4$ 

ENDE

# Wdh.: Übersicht: Polarisations-Eigenschaften<sup>1</sup>

	Feldgröße X			
Mengen größe Y ↓	Temperatur	elektrisches Feld	Magnetfeld	mechanische Spannung
	$T$ [K]	$E_i$ [V/m]	$H_i$ [Vs/m <sup>2</sup> ]	$\sigma_{i,j}$ [N/m <sup>2</sup> ]
Entropie $S$ [J/m <sup>2</sup> 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 Effekt $\chi_i^{SH} = \frac{\delta S}{\delta H}$	$\chi_{i,j}^{S\sigma} = \frac{\delta S}{\delta \sigma}$
elektrische Pola- risation $P_k$ [As/m <sup>2</sup> ]	pyroelektrischer Effekt $\chi_k^{PT} = \frac{\delta P}{\delta T}$	elektrische Suszepti- bilität $\chi_{i,k}^{PE} = \frac{\delta P}{\delta E}$	magnetoelektri- scher 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 Effekt $\chi_{i,k}^{ME} = \frac{\delta M}{\delta E}$	magnetische Sus- zeptibilität $\chi_{i,k}^{MH} = \frac{\chi}{\mu} = \frac{\delta M}{\delta H}$	piezomagne- tischer Effekt $\chi_{i,j,k}^{M\sigma} = \frac{\delta P}{\delta \sigma}$ piezomagneti- sche Moduln
mecha- nische Defor- mation	thermische Aus- dehnung	reziproker piezo- elektrischer Effekt (Elektrostriktion)	reziproker piezo- magnetischer Effekt	Spannungs- Dehnungs- Verhalten
$\epsilon_{k,l}$	$\chi_{k,l}^{\epsilon T} = \alpha_{k,l} = \frac{\delta \epsilon}{\delta T}$ thermischer Ver- zerrungstensor	$\chi_{i,k,l}^{\epsilon E} = \frac{\delta \epsilon}{\delta E}$ piezoelektrische Mo- duln	$\chi_{i,k,l}^{\epsilon H} = \frac{\chi}{\mu} = \frac{\delta \epsilon}{\delta H}$ piezomagnetische Moduln	$\chi_{i,j,k,l}^{\epsilon \sigma} = \frac{\delta \epsilon}{\delta \sigma}$ Elastizitäts-/ YOUNG-Moduln

<sup>1</sup> thermodynamische Klassifizierung phänomenologischer Material'konstanten'

Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

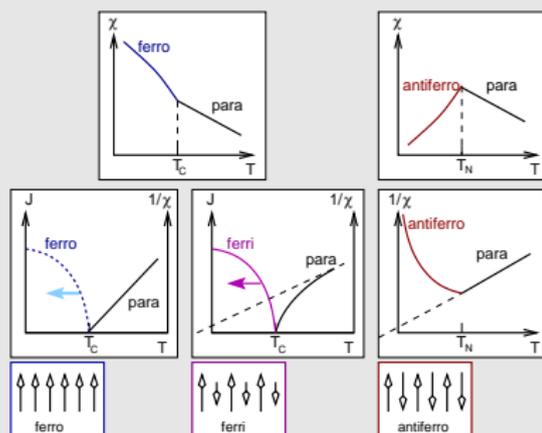
Hydrid-Speicher

$L_n$ -Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5$  (Si/Ge)<sub>4</sub>

ENDE

# T-Abhängigkeit kollektiver magnetischer Eigenschaften



▶ **para-magnetisch**, mit paralleler/antiparalleler Wechselwirkung der Spins

- ▶ CURIE-WEISS-Gesetz:  $\chi_{\text{para}} = \frac{C}{T-\theta}$
- ▶  $\theta$ : paramagnetische CURIE-Temperatur (WEISS-Konstante)
  - $\oplus$  bei paralleler ( $\uparrow\uparrow$ ),  $\ominus$  bei antiparalleler ( $\uparrow\downarrow$ ) WW

▶ **ferro-magnetisch** ( $T_C$ : CURIE-Temperatur)

$< T_C$   $\chi$  fällt mit steigendem  $T \mapsto$  Unordnung durch thermische Bewegung

▶ **antiferro-magnetisch** ( $T_N$ : NÉEL-Temperatur)

$< T_N$   $\chi$  steigt mit  $T \mapsto$  Unordnung führt zu resultierendem Moment

$> T_{C/N}$  paramagnetisch  $\mapsto \chi$  fällt mit steigendem  $T$

## ▶ im Vakuum

- ▶ magnetische Feldstärke (Erregung):  $H$  (in [A/m])
- ▶  $\mapsto$  magnetische Induktion (Flußdichte):  $B$  (in [T = Vs/m<sup>2</sup>])
- ▶  $B = \mu_0 H$  ❶ mit der magnetischen Feldkonstante  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  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:  $J = B_{\text{innen}} - B_{\text{ausßen}}$  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  $\chi =$  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):

$$M = \frac{J}{\mu_0} = \chi_m H$$

Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

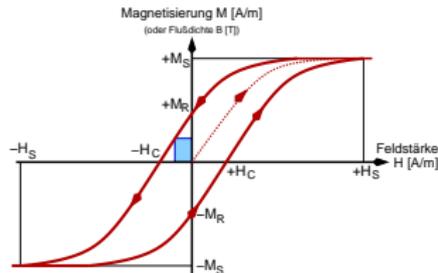
$L_n$ -Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

# Ferroische Eigenschaften: Hysterese

- ▶ bei ferro/ferri-magnetischen Materialien:
- ▶  $\mapsto$  Abweichungen vom linearen Verhalten magnetischen Feldes  $H \leftrightarrow$  Magnetisierung  $M$
- ▶  $\mapsto$  **Hysterese**-Kurve und Prozesse
  - 1 Anlegen äußerer Felder  $\mapsto$  Neukurve
  - 2 parallele Ausrichtung der Spins innerhalb WEISS'scher Bezirke
  - 3 Anwachsen von  $M$  mit  $H$  bis zur Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  [A/m]:
    - anfangs: Verschiebung von BLOCH-Wänden
    - bei großem  $H$ : Umklappen der Domänen (Korn = Domäne  $\mapsto$  hart!)
  - 4 Entfernung von  $H$ : **Remanenz-Magnetisierung  $M_R$**  bleibt  $\mapsto$  Permanent-Magnet
  - 5 'Löschung' erfordert  $\mapsto$  **Koerzitiv-Feld  $H_C$**
- ▶ !!  $M$  gelegentlich auch als Flußdichte  $B$  [T]



- ▶ Fläche innerhalb der Kurve  $\propto E$ , die zur Umkehr nötig ist  $\mapsto (B \times H)_{\max}$
- ▶ 'Energie-Produkt', 'magnetocrystalline anisotropy energy, MAE'
- ▶ 
$$\left[ \frac{\text{A}}{\text{m}} \text{T} = \frac{\text{A}}{\text{m}} \frac{\text{Vs}}{\text{m}^2} = \frac{\text{AV}_s}{\text{m}^3} = \frac{\text{J}}{\text{m}^3} \right]$$

Einleitung

Atomare Eigenschaften

Elementare Metalle

Legierungen

Magnet-Materialien

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung

Magnetische Kopplung in Legierungen

Materialien

Weitere interessante Materialien

Hydrid-Speicher

 $L_n$ -Phasen als KatalysatorenZintl-Phasen und die Wunderwelt von  $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$ 

ENDE

## 1 Einleitung

## 2 Atomare Eigenschaften (*f*-Orbitale, Termsymbole)

## 3 Elementare Metalle

## 4 Legierungsbildung: Übersicht

## 5 Magnetmaterialien

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)

Magnetische Kopplung in Legierungen

Materialien

## 6 Weitere interessante Materialien

Hydrid-Speicher

*Ln*-Phasen als Katalysatoren

Zintl-Phasen und die Wunderwelt von  $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

## 7 ENDE

Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

*Ln*-Phasen als  
Katalysatoren

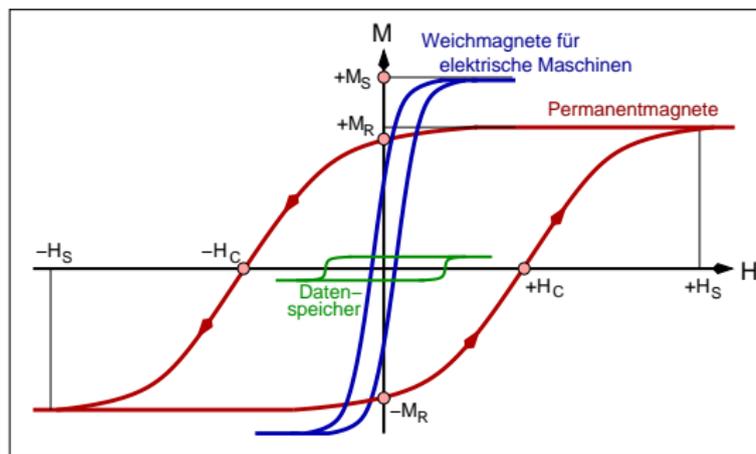
Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

ENDE

# Hysterese-Schleifen nach Anwendungsbereichen

Ferro-/Ferri-Magnetismus  $\mapsto$  Hysterese !  
drei Anwendungsbereiche:

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



Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

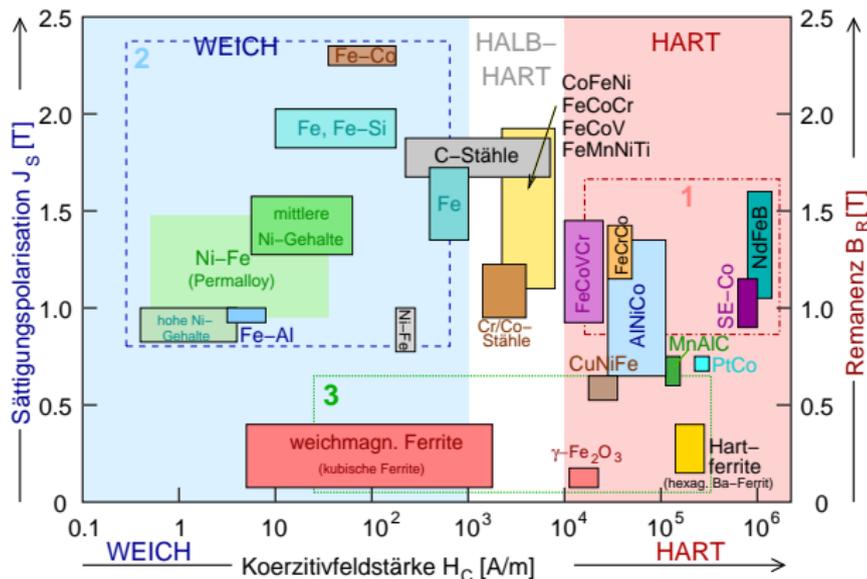
Hydrid-Speicher

$L_n$ -Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

# Magnetmaterialien: Übersicht



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

13.

Lanthanoide

Einleitung

Atomare Eigenschaften

Elementare Metalle

Legierungen

Magnet-Materialien

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung

Magnetische Kopplung in Legierungen

Materialien

Weitere interessante Materialien

Hydrid-Speicher

$L n$ -Phasen als Katalysatoren

Zintl-Phasen und die Wunderwelt von  $G d_5(Si/Ge)_4$

ENDE

# Anwendungen von Magnetmaterialien (allgemein)

## ① Dauermagnete (Hartmagnete)

- ▶ große Remanenz, sehr große Koerzitivfeldstärke  $H_c$
- ▶ typische **Materialien**:  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$   $\Rightarrow$
- ▶ Stator in Elektromotoren/Generatoren  
(zum Funktionsprinzip)

## ② Weichmagnete für die Elektrotechnik

- ▶ Transformatoren, Spulenanker in Motoren und Generatoren
- ▶ geringe Fläche  $B \times H$  (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 $\Downarrow$

- ▶ rechteckige Hysterese-Kurve (1-0)
- ▶ mittlere Remanenzen
- ▶ **Materialien**:
  - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Spinell-Struktur)
  - $\text{CrO}_2$  (Rutil-Struktur)
  - div. Metall-Legierungen (z.B. CoPtCrB-Legierungen)



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

Einleitung

Atomare  
EigenschaftenElementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
MaterialienGrundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

 $L_n$ -Phasen als  
KatalysatorenZintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$ 

ENDE

Anwendung	Material	$\mu_r$	$B_S$ [T]	$H_C$ [A/m]	$M_R$ [T]	$(B \cdot H)_{\max}$ [TA/m]	$T_C$ [°C]
Dauer- magnete	SmCo <sub>5</sub>			760 000	0.95	200 000	725
	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B			880 000	1.2	360 000	310
	AlNiCo 1			35 000	0.71	11 000	780
Weich- magnete	Fe	5 000	2.14	10-200			770
	45-Permalloy (Fe/Ni)	25 000	1.6	20			
	B2 Ferroxcube (Ni,Zn)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		0.3				
Daten- spei- cherung	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			30 000	0.07-0.11		580-650
	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Co			60 000	0.08		
	CrO <sub>2</sub>			110 000	0.08		120
	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>			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		

Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

$L_n$ -Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von Gd<sub>5</sub>(Si/Ge)<sub>4</sub>

ENDE

## 1 Einleitung

## 2 Atomare Eigenschaften (*f*-Orbitale, Termsymbole)

## 3 Elementare Metalle

## 4 Legierungsbildung: Übersicht

## 5 Magnetmaterialien

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)

**Magnetische Kopplung in Legierungen**

Materialien

## 6 Weitere interessante Materialien

Hydrid-Speicher

*Ln*-Phasen als Katalysatoren

Zintl-Phasen und die Wunderwelt von  $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

## 7 ENDE

Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

*Ln*-Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

ENDE

# Mechanismen der magnetischen Kopplung in $Ln$ -Legierungen

- **magnetische Wechselwirkungen** in Legierungen der  $Ln$  mit  $3d$ -Metallen:
  - ▶  **$4f$ - $4f$ -WW**
    - ▶ RKKY via Leitungselektronen (s.o.)
    - ▶ schwach, für typische Hartmagnet-Legierungen vernachlässigbar
  - ▶  **$3d$ - $3d$ -WW**
    - ▶ wie bei reinen  $3d$ -Metallen Co, Fe, Ni: FM, stark
    - ▶ entscheidend für alle Legierungen in  $Ln$ -haltigen Hartmagneten
  - ▶  **$3d$ - $4f$ -WW**
    - ▶ mittelstark
    - ▶ FM oder AFM, abhängig vom Strukturtyp und vom  $Ln$ -Element
  
- **atomare magnetische Momente** ( $\mapsto$  Größe des Paramagnetismus,  $M_R/M_S$ )
  - ▶  $Ln$ :  $Ln^{3+}$ -Kationen (s.o.)
  - ▶  $3d$ : freie Metall-Atome (effektive Magnetonen-Zahl im reinen Metall\*)
    - Fe:  $3.63 \mu_B$  ( $2.22 \mu_B$ )
    - Co:  $2.49 \mu_B$  ( $1.72 \mu_B$ )
    - Ni:  $1.26 \mu_B$  ( $0.606 \mu_B$ )
  
- $Ln \mapsto$  strukturelle und **magnetische Anisotropie** (hohe EFG  $\mapsto (BH)_{\max}$ )
  - ▶ Verbindungsbildung mit Fe/Co, Fe-Fe/Co-Co-Abstände

---

\*Werte gegenüber  $s^2d^n$  durch zusätzliche Population des oberen HUBBARD-Bandes durch  $s-e^-$  erniedrigt

Einleitung

Atomare  
EigenschaftenElementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
MaterialienGrundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

 $Ln$ -Phasen als  
KatalysatorenZintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5(Si/Ge)_4$ 

ENDE

- 1 Einleitung
- 2 Atomare Eigenschaften ( $f$ -Orbitale, Termsymbole)
- 3 Elementare Metalle
- 4 Legierungsbildung: Übersicht
- 5 Magnetmaterialien**
  - Grundlagen des Magnetismus
  - Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)
  - Magnetische Kopplung in Legierungen
  - Materialien**
- 6 Weitere interessante Materialien
  - Hydrid-Speicher
  - $L_n$ -Phasen als Katalysatoren
  - Zintl-Phasen und die Wunderwelt von  $Gd_5(Si/Ge)_4$
- 7 ENDE

Einleitung

Atomare  
EigenschaftenElementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
MaterialienGrundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

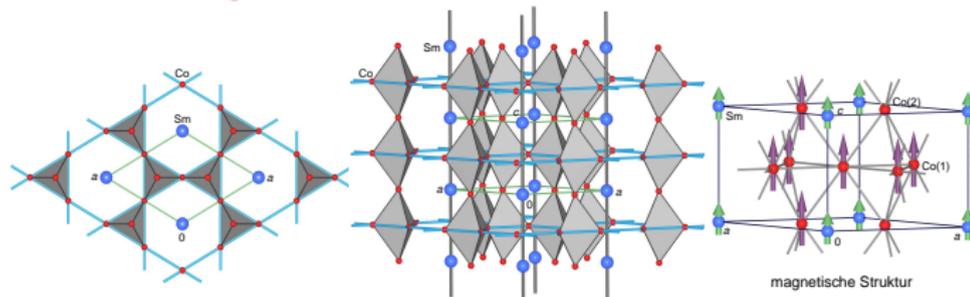
Hydrid-Speicher

 $L_n$ -Phasen als  
KatalysatorenZintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5(Si/Ge)_4$ 

ENDE

# SmCo<sub>5</sub> (1. Generation)

- ▶  $H_C=600-2000$  kA/m;  $(BH)_{\max}=200\ 000$  TA/m (231 kJ/m<sup>3</sup>),  $T_C = 720$  °C
- ▶ Struktur: CaCu<sub>5</sub>-Typ

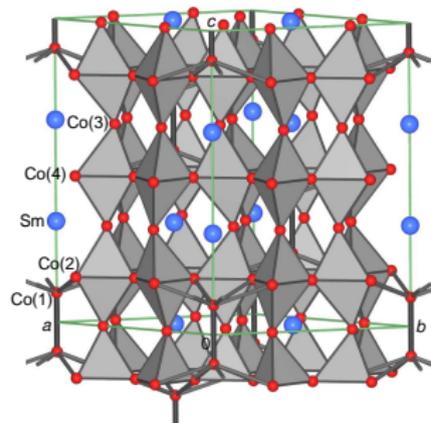


- ▶ |:AA:|-Stapelung von Co-Kagomé-Netzen (3.6.3.6.-Netze)
- ▶ CN(Co) = 12 (Ikosaeder, FRANK-KASPER-Polyeder (FK) 12)
- ▶ CN(Sm) = 18 Co + 2 Sm (FK20)
- ▶ alle FM || [001]; magnetische Momente (bei  $T = 5$  K<sup>1</sup>):
  - Sm:  $1 \mu_B$  (theor. für Sm<sup>3+</sup>:  $0.85 \mu_B$ )
  - Co(1,2):  $2.2 \mu_B$  (theor. für Co<sup>0</sup>:  $2.49 \mu_B$ ; exp. in Co-Metall:  $1.72 \mu_B$ )
  - gesamt:  $9.7 \mu_B$  (exp.)
- ▶ Warum Sm?: Ln ab Gd koppeln antiparallel zum Co-Gitter; Pr und Nd mit komplexem T-abhängigem Magnetismus || [100]; andere A1-Metalle: keine Fe/Co-Verbindungen!

<sup>1</sup> aus n-Beugung: H. Kohlmann, Th. C. Hansen, V. Nassif, *Inorg. Chem.* 57(4), 1702-1704 (2018).

# Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> (2. Generation)

- ▶ etwas besser als SmCo<sub>5</sub> (mehr Co/f.u.)
- ▶  $H_C$  ca. 900 kA/m
- ▶  $(BH)_{\max}$  bis 300 000 TA/m
- ▶ **Struktur:** Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>-Typ  
( $R\bar{3}m$ ,  $a=836.6$ ,  $c=1223.4$  pm)
  - ▶ |:AA:|-Stapelung von Co-Kagomé-Netzen (3.6.3.6.-Netze)
  - ▶ gegenüber CaCu<sub>5</sub>-Typ:  $\frac{1}{3}$  der Ln durch Co<sub>2</sub>-'Hanteln' getauscht
  - ▶ CN(Sm) = 19 Co + 1 Sm (FK20)
  - ▶ CN(Co(1)) = 13 Co + 1 Sm (FK14)
  - ▶ CN(Co(2)) = 10 Co + 2 Sm (FK12)
  - ▶ CN(Co(3)) = 11 Co + 2 Sm (FK13)
  - ▶ CN(Co(4)) = 9 Co + 3 Sm (FK12)
- ▶ **magnetische Struktur:** ?



Einleitung

Atomare  
EigenschaftenElementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
MaterialienGrundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

Ln-Phasen als  
KatalysatorenZintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von Gd<sub>5</sub>(Si/Ge)<sub>4</sub>

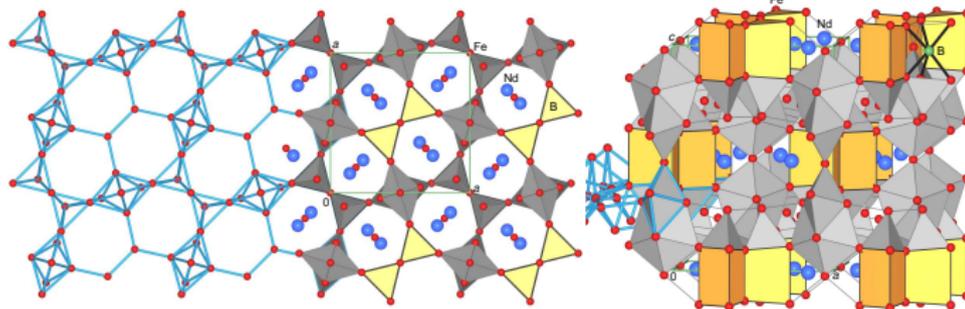
ENDE

# Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (3. Generation)

▶ bester Dauermagnet:  $H_C = 880 \text{ kA/m}$ ,  $(BH)_{\max} = 360\,000 \text{ TA/m}$  (512 kJ/m<sup>3</sup>)

▶  $T_C = 310 \text{ °C}$  (!!)

## ▶ Struktur



▶ magnetische Momente (bei  $T = 5 \text{ K}$ ):

Nd: ca.  $3.2 \mu_B$  (theoretisch für  $\text{Nd}^{3+}$ :  $3.7 \mu_B$ )

Fe:  $2.09\text{-}2.64 \mu_B$  (theoretisch für  $\text{Fe}^0$ :  $3.63 \mu_B$ )

gesamt:  $37.2 \mu_B/\text{F.E.}$  (exp.)

▶ Nd:Pr 3:1, zusätzlich 6 % Dy

Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

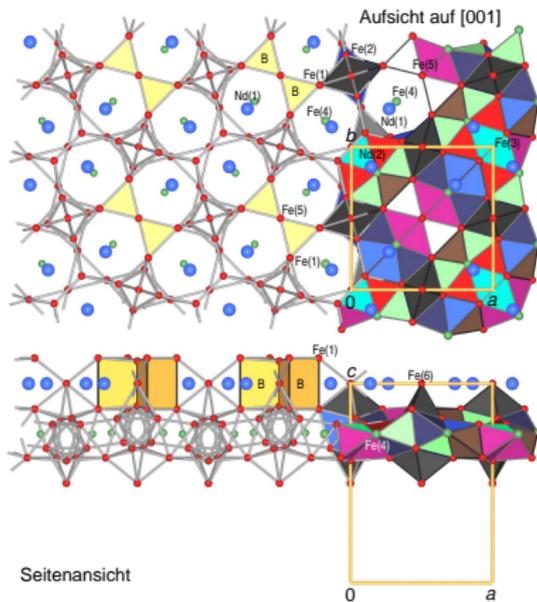
$L_n$ -Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

# Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B: Details zur Struktur I

- ▶ tetragonal,  $P4_2/mnm$ ,  
 $a = 880.8$ ,  $c = 1220.7$  pm,  $Z = 4$
- ▶ 6 Fe- und 2 Nd-Lagen
- ▶ magn. Momente  $\parallel c$  (FM)
- ▶ Werte für die Ionen:
  - ▶ Nd<sup>3+</sup>:  $3.62 \mu_B$
  - ▶ Fe<sup>3+</sup>:  $5 \mu_B$

Atom	Wyckoff- Lage	CN		$\mu_B$
Nd(1)	4 <i>f</i>	16 Fe + 2 Nd		2.7
Nd(2)	4 <i>g</i>	16 Fe + 2 Nd		3.1
Fe(1)	16 <i>k</i>	8 Fe + 4 Nd		3.5
Fe(2)	16 <i>k</i>	10 Fe + 3 Nd + 1 B		3.4
Fe(3)	8 <i>j</i>	10 Fe + 2 Nd		3.6
Fe(4)	8 <i>j</i>	12 Fe + 2 Nd		4.8
Fe(5)	4 <i>c</i>	9 Fe + 3 Nd		2.6
Fe(6)	2 <i>b</i>	9 Fe + 2 Nd + 2 B		2.9
B	4 <i>g</i>	6 Fe		



Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

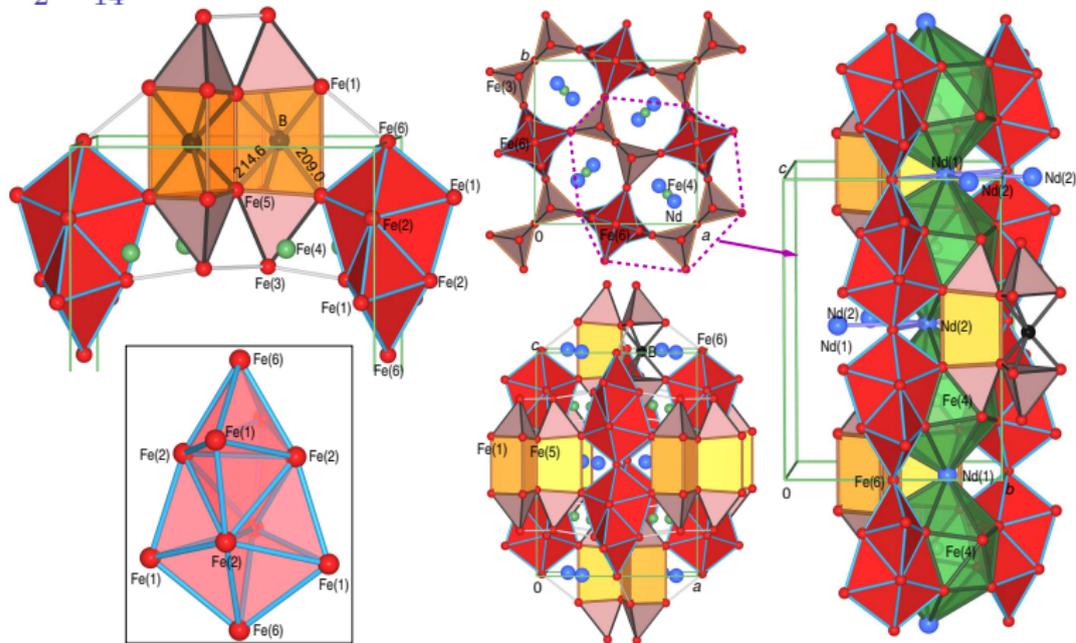
Hydrid-Speicher

*L**n*-Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von Gd<sub>5</sub>(Si/Ge)<sub>4</sub>

ENDE

# Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B: Details zur Struktur II



13.

Lanthanoide

Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

*L n*-Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von Gd<sub>5</sub>(Si/Ge)<sub>4</sub>

ENDE

# Vergleich von $\text{SmCo}_5/\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ und $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

- ▶ alle drei *Ln*-haltigen Hartmagnet-Materialien
  - ⊕ ausgeprägte magnetische Anisotropie
    - ↳ hexagonale/tetragonale *c*-Achse = 'leichte' Achse
    - ↳ magnetische Momente entlang [001] ausgerichtet
  - ⊕ stärkste Hartmagnete (z.B. im Vergleich zu AlNiCo)
  - ⊖ teuer (Herstellung und Rohstoffe)
- ▶  $\text{SmCo}_5/\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 
  - ⊕ hohe Curie-Temperaturen ↳ HT-Anwendungen möglich
  - ⊕ geringe Abnahme von  $(BH)_{\max}$  mit *T*
  - ⊕ resistenter gegen Korrosion als  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
  - ⊖ Co als 'kritisches' Metall, Sm seltener als Nd/Pr
- ▶  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ <sup>1</sup>
  - ⊕ stärkster Hartmagnet (höchstes  $(BH)_{\max}$  aller Permanentmagnete)
  - ⊖ > 200 °C rasche Abnahme der hartmagnetischen Eigenschaften
    - ↳ nur bis ca. 180 °C anwendbar, optimiert bis ca. 230 °C
  - ⊕ weniger spröde als  $\text{SmCo}_5$
  - ⊕ sehr korrosions-empfindlich
    - ↳ mit ca. 1.5% Co verbessertes Korrosionsverhalten
    - ↳ Metall- oder Epoxy-Beschichtung; Verkapselung ('bonded' Materialien)

<sup>1</sup>: Marktanteil *Ln*-Magnete (2017): 97 %, ca. 154 000 t, 80 % China

Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

*Ln*-Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

ENDE

# Anwendungsbereiche von $\text{SmCo}_5/\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ und $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

- ▶  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  für Motoren und Generatoren (auch im Miniatur-Format)
  - ▶ Elektroakustische Anwendungen (Lautsprecher, Mikrofone)
  - ▶ Fahrmotoren in E-Autos (ca. 2 kg/Auto)
  - ▶ verschiedenste Motoren in allen Automobilen
  - ▶ **Windkraftanlagen** (ca. 100 Magnete bis 1 kg  $\mapsto$  1-2 t/Windrad)
  - ▶ Computer (**Festplatten: Motor und Lese/Schreibarm-Bremse**), Smartphones (s.u.)
  - ▶ Sensoren
- ▶  $\text{SmCo}_5/\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , geeignet auch bei höheren Temperaturen
  - ▶ Antriebsmotoren für E-Loks
  - ▶ Industrie-Motoren und -Generatoren
  - ▶ Schiffsmotoren und -Generatoren
  - ▶ Militär
  - ▶ Bohrloch-Antriebe für die Öl- und Gas-Förderung

Einleitung

Atomare  
EigenschaftenElementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
MaterialienGrundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

 $L_n$ -Phasen als  
KatalysatorenZintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$ 

ENDE

# Verwendung von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Magneten: Beispiel Smartphone

... viele, viele winzige NdFeB-Magnete im Smartphone ...

- ▶ Lautsprecher: 2-5 Minimagnete
- ▶ Mikrofon: 2 Minimagnete
- ▶ Vibrationsmotor (ein Magnet, Ringmotor)
- ▶ Taptic Feedback Motor (Vibrationen beim Tippen)
- ▶ Kamera Autofokus (sog. 'Voice Coil'  
Tauch-Spulen-Motoren/Aktuatoren, 2-4 Magnete pro Kamera)

Fertigungstoleranz 230 °C

Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

$L_n$ -Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

ENDE

# Herstellung von Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-Magneten

## Anforderungen

- ▶ Herstellung mit bevorzugter magnetischer Orientierung entlang 'leichter' Achse
- ▶ Ziel: Mikrostruktur  $\mapsto$  **Körner = magnetische Domänen**
- ▶ Magnetisierung erst im letzten Schritt !
- ▶ korrosionsempfindlich und spröde, daher z.T. als 'gebundene' ('bonded'), eher isotrope Materialien (Reduktion der Hartmagnet-Eigenschaften)

## Prozess-Schritte (Video zu allen Schritten)

- ① Zusammenschmelzen der Elemente
  - ▶ Nd:Pr meist im natürlichen 3:1-Verhältnis = 'Didym'
  - ▶ statt B auch FeB als Edukt
- ② Band-Giessen ('Strip casting')
  - ▶ Aufschmelzen im Vakuumofen (ca. 1600 °C)
  - ▶ Einpressen zwischen zwei gekühlte Metall-Trommeln
  - ▶ Abkühlraten 100 000 K/s  $\mapsto$  Bänder, ca. 5  $\mu$ m kleine Metall-Kristallite
- ③ Wasserstoff-'Decrepitation' (Brandsetzen)
  - ▶ Reduktion oberflächlich vorhandener Oxide
  - ▶ Diffusion von H<sub>2</sub> in Korngrenzen
  - ▶ Bildung von Hydriden: spröde, Volumenzunahme
  - ▶  $\mapsto$  Metall-Block zerfällt zu Körnern, ideale Abmessung ca. 5  $\mu$ m

Einleitung

Atomare  
EigenschaftenElementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
MaterialienGrundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

*L**n*-Phasen als  
KatalysatorenZintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von Gd<sub>5</sub>(Si/Ge)<sub>4</sub>

ENDE

# Herstellung von Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-Magneten (Forts.)

## Prozess-Schritte (Forts.)

- 4 Strahl-Mahlung ('Jet Milling')
  - ▶ Zerkleinern und Klassieren ([Video 'JetPulverizer'](#))
- 5 erste Formgebung ('Molding'), uniaxiales Pressen im externen Magnetfeld
  - ▶ Pulver, in Vakuumfolien eingeschweisst (Abwiegen in Glove-Box)
  - ▶  $p$  ca. 100 MPa
  - ▶ meist Magnetisierung in Pressrichtung (uniaxial!)
- 6 kaltisostatisches Pressen ('CIP')
  - ▶ Verpressen ohne Magnetfeld, isotrop!  $\mapsto$  weitere Material-Verdichtung
- 7 Sintern unterhalb des Schmelzpunktes
  - ▶  $T$ -Programme: 250 bis 900 °C, über 20-36 h
  - ▶ Korn-Orientierung bleibt erhalten
- 8 finale Formgebung
  - ▶ Schleifen (selten Schneiden, Sägen, Stanzen oder Drahterodieren)
  - ▶ Materialblöcke/Formstücke magnetisch gehaltert
- 9 Beschichtung ('Plating'/'Coating')
  - ▶ meist Elektroplattierung mit Cu/Ni-Legierungen
  - ▶ oder Überzug mit einer Epoxy-Schicht
- 10 eigentliche Magnetisierung in Spule: 12 kA, 2400 V, wenige s

Einleitung

Atomare  
EigenschaftenElementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
MaterialienGrundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

 $L_n$ -Phasen als  
KatalysatorenZintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von Gd<sub>5</sub>(Si/Ge)<sub>4</sub>

ENDE

- ▶ Videos und Web-Seiten zur Herstellung
  - ▶ BJMT-Seite zur Herstellung von NdFeB
  - ▶ sehr informativer Film zur Magnetherstellung in China
- ▶ Recycling
  - ▶ Recycling aus E-Autos
- ▶ Web-Seiten verschiedener Hersteller
  - ▶ BJMT Homepage
  - ▶ Magnet-Shop
  - ▶ HSmagnets
  - ▶ SDMMagnetic
  - ▶ tenmagnetics.com
  - ▶ Infos zu Magnetmaterialien
- ▶ Lehrbücher
  - ▶ H. Lueken Magnetochemie, Teubner Studienbücher, 1999.
  - ▶ J. Jensen, A. R. Mackintosh, Rare Earth Magnetism, Clarendon Press, 1991.

Einleitung

Atomare  
EigenschaftenElementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
MaterialienGrundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

*L<sub>n</sub>*-Phasen als  
KatalysatorenZintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von Gd<sub>5</sub>(Si/Ge)<sub>4</sub>

ENDE

- 1 Einleitung
- 2 Atomare Eigenschaften ( $f$ -Orbitale, Termsymbole)
- 3 Elementare Metalle
- 4 Legierungsbildung: Übersicht
- 5 Magnetmaterialien
  - Grundlagen des Magnetismus
  - Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)
  - Magnetische Kopplung in Legierungen
  - Materialien
- 6 Weitere interessante Materialien
  - Hydrid-Speicher
  - $L_n$ -Phasen als Katalysatoren
  - Zintl-Phasen und die Wunderwelt von  $Gd_5(Si/Ge)_4$
- 7 ENDE

Einleitung

Atomare  
EigenschaftenElementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
MaterialienGrundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

 $L_n$ -Phasen als  
KatalysatorenZintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5(Si/Ge)_4$ 

ENDE

- ① Einleitung
- ② Atomare Eigenschaften (*f*-Orbitale, Termsymbole)
- ③ Elementare Metalle
- ④ Legierungsbildung: Übersicht
- ⑤ Magnetmaterialien
  - Grundlagen des Magnetismus
  - Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)
  - Magnetische Kopplung in Legierungen
  - Materialien
- ⑥ Weitere interessante Materialien
  - Hydrid-Speicher
  - Ln*-Phasen als Katalysatoren
  - Zintl-Phasen und die Wunderwelt von  $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$
- ⑦ ENDE

Einleitung

Atomare  
EigenschaftenElementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
MaterialienGrundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

*Ln*-Phasen als  
KatalysatorenZintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$ 

ENDE

- ▶ s. Vorlesungsstunde 'Interstitielle Verbindungen' (SG + CH)
- ▶ vor allem  $\text{LaNi}_5$  und  $\text{LnPt}_3$  etc.
- ▶ Bedeutung in der Katalyse ↓

Einleitung

Atomare  
EigenschaftenElementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
MaterialienGrundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

 $\text{Ln}$ -Phasen als  
KatalysatorenZintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$ 

ENDE

- 1 Einleitung
- 2 Atomare Eigenschaften ( $f$ -Orbitale, Termsymbole)
- 3 Elementare Metalle
- 4 Legierungsbildung: Übersicht
- 5 Magnetmaterialien
  - Grundlagen des Magnetismus
  - Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)
  - Magnetische Kopplung in Legierungen
  - Materialien
- 6 Weitere interessante Materialien
  - Hydrid-Speicher
  - $L_n$ -Phasen als Katalysatoren
  - Zintl-Phasen und die Wunderwelt von  $Gd_5(Si/Ge)_4$
- 7 ENDE

Einleitung

Atomare  
EigenschaftenElementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
MaterialienGrundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

 $L_n$ -Phasen als  
KatalysatorenZintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5(Si/Ge)_4$ 

ENDE

## ▶ Bedeutung *Ln*-haltiger intermetallischer Phasen

- ① direkte Kat-Wirkung
- ② Bildung aktiver Katalysatoren durch Zersetzungen
- ③ Bildung einer IP auf dem *Ln*-Oxid-Support aus dem aufgebrachteten Edelmetall

## ▶ Vorteile/Wirkung der intermetallischer Phasen

- ▶ intermediäre Bildung von Hydriden z.B.  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$
- ▶ z.B. Spaltung der H-H Bindung bei Hydrier/Dehydrier-Prozessen

## ▶ Beispiele

- ① Ammoniak-Synthese: zusätzlich zu Reineisen Ce, Dy, Er, Gd, Ho, Tb  
Bildung von Hydriden wie z.B.  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{0.6}$  z.T. wohl auch von Nitriden ??
- ② Methanol-Synthese: aus Syngas  $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$
- ③ Methanisierung, Fischer-Tropsch-Synthese
- ④ Hydrierungen/Dehydrierungen
- ⑤ Elektrokatalyse

Einleitung

Atomare  
EigenschaftenElementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
MaterialienGrundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

*Ln*-Phasen als  
KatalysatorenZintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $\text{Gd}_5(\text{Si}/\text{Ge})_4$ 

ENDE

- 1 Einleitung
- 2 Atomare Eigenschaften ( $f$ -Orbitale, Termsymbole)
- 3 Elementare Metalle
- 4 Legierungsbildung: Übersicht
- 5 Magnetmaterialien
  - Grundlagen des Magnetismus
  - Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)
  - Magnetische Kopplung in Legierungen
  - Materialien
- 6 Weitere interessante Materialien
  - Hydrid-Speicher
  - $L_n$ -Phasen als Katalysatoren
  - Zintl-Phasen und die Wunderwelt von  $Gd_5(Si/Ge)_4$
- 7 ENDE

Einleitung

Atomare  
EigenschaftenElementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
MaterialienGrundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

 $L_n$ -Phasen als  
KatalysatorenZintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5(Si/Ge)_4$ 

ENDE

# $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$ und $Ln$ -haltige ZINTL-Phasen

► fehlt noch, sorry

13.

Lanthanoide

Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

$Ln$ -Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

ENDE

- 1 Einleitung
- 2 Atomare Eigenschaften (*f*-Orbitale, Termsymbole)
- 3 Elementare Metalle
- 4 Legierungsbildung: Übersicht
- 5 Magnetmaterialien
  - Grundlagen des Magnetismus
  - Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)
  - Magnetische Kopplung in Legierungen
  - Materialien
- 6 Weitere interessante Materialien
  - Hydrid-Speicher
  - Ln*-Phasen als Katalysatoren
  - Zintl-Phasen und die Wunderwelt von  $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$
- 7 ENDE

Einleitung

Atomare  
EigenschaftenElementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
MaterialienGrundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

*Ln*-Phasen als  
KatalysatorenZintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$ 

ENDE

Ende

DANKE !!!



<https://pingo.coactum.de/events/802805/>

13.

Lanthanoide

Einleitung

Atomare  
Eigenschaften

Elementare  
Metalle

Legierungen

Magnet-  
Materialien

Grundlagen des  
Magnetismus

Anwendung

Magnetische  
Kopplung in  
Legierungen

Materialien

Weitere  
interessante  
Materialien

Hydrid-Speicher

$L_n$ -Phasen als  
Katalysatoren

Zintl-Phasen und  
die Wunderwelt  
von  $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE