

Magnetmaterialien

– Grundlagen – Materialien – Anwendungen –

LA-FP Seminar, 2.2013, C.Röhr

Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

Grundlagen des Magnetismus

- Physikalische Grundlagen

- Atomarer Magnetismus

- kollektiver Magnetismus

Messung magnetischer Eigenschaften

- 'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)

- Mößbauerspektroskopie

- Spinstrukturen mittels n -Beugung

Materialien

- Metalle und Legierungen

- Oxide

Anwendungen

Zusammenfassung

Literatur

Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

Grundlagen des Magnetismus

Physikalische Grundlagen

Atomarer Magnetismus

kollektiver Magnetismus

Messung magnetischer Eigenschaften

'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)

Mößbauerspektroskopie

Spinstrukturen mittels n -Beugung

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 Ef- fekt $\chi_i^{SE} = \frac{\delta S}{\delta E}$	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

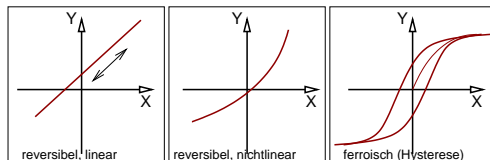
Diagonalelemente:

- ▶ 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

Messung magnetischer Eigenschaften

'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)

Mößbauerspektroskopie

Spinstrukturen mittels n -Beugung

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

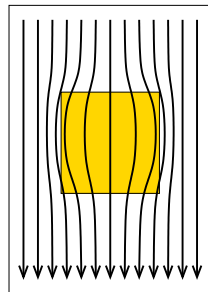
... je nach

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

... verschiedene Substanzgruppen/Arten des Magnetismus \Downarrow

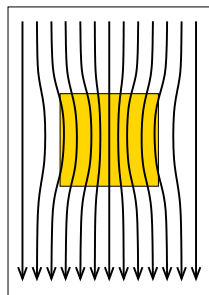
Diamagnetismus

- ▶ 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: $\mu_S = g\sqrt{S(S+1)} \mu_B$ ($g = 2$; $S = \text{Gesamtspin}$)
(z.B. für $1e^-$: $2\sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)} = 1.73 \mu_B$)
- ▶ Bahnanteil: $\mu_L = \sqrt{L(L+1)} \mu_B$
- ▶ 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 ↓

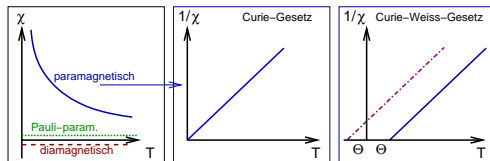
Ion	e^- -Konfiguration	Grundterm	μ_S/μ_B berechn.	μ_S/μ_B exp.
V^{4+}	d^1	${}^2D_{\frac{3}{2}}$	1.73	1.8
V^{3+}	d^2	3F_2	2.83	2.8
V^{2+}, Cr^{3+}	d^3	${}^4F_{\frac{3}{2}}$	3.87	3.8
Mn^{3+}, Cr^{2+}	HS- d^4	5D_0	4.9	4.9
Mn^{2+}, Fe^{3+}	HS- d^5	${}^6S_{\frac{5}{2}}$	5.92	5.9
Fe^{2+}	HS- d^6	5D_4	4.90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

Paramagnetismus von Übergangsmetall-Ionen

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

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

Paramagnetismus: T -Abhängigkeit



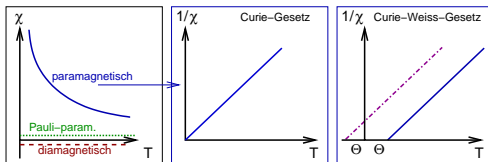
1. ohne Wechselwirkung zwischen den Spins

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

2. mit paralleler/antiparalleler Wechselwirkung der Spins (s.u.)

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

Paramagnetismus: T -Abhängigkeit



1. ohne Wechselwirkung zwischen den Spins

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

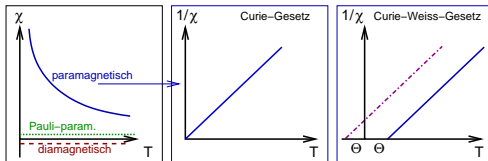
2. mit paralleler/antiparalleler Wechselwirkung der Spins (s.u.)

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

3. elementare Metalle \mapsto Pauli-Paramagnetismus

- ▶ χ schwach positiv (nur wenige e^- 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 (s.u.)

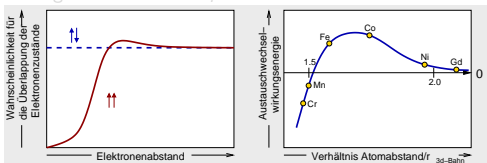
- ▶ **Curie-Weiß-Gesetz** $\chi_{para} = \frac{C}{T-\theta}$
- ▶ θ : paramagnetische Curie-Temperatur
 - ▶ \oplus bei paralleler Wechselwirkung ($\uparrow\uparrow$)
 - ▶ \ominus bei antiparalleler Wechselwirkung ($\uparrow\downarrow$)

3. elementare Metalle \mapsto **Pauli-Paramagnetismus**

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

kollektiver/kooperativer Magnetismus (Festkörper-Eigenschaft)

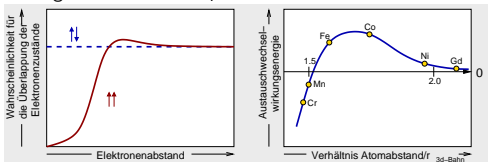
- ▶ $< T_{C/N}$ (Curie/Néel-Temperatur) \mapsto Wechselwirkung der magnetischen Momente benachbarter Teilchen im Festkörper
- ▶ zwei Mechanismen
 1. direkte Wechselwirkung der Spins benachbarter Teilchen
 - ▶ ferromagnetisch
 - ▶ Wahrscheinlichkeit für Überlappung von Ψ besser bei antiparallelem Spin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



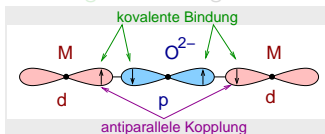
kollektiver/kooperativer Magnetismus (Festkörper-Eigenschaft)

- ▶ $< T_{C/N}$ (Curie/Néel-Temperatur) \mapsto Wechselwirkung der magnetischen Momente benachbarter Teilchen im Festkörper
- ▶ zwei Mechanismen
 1. direkte Wechselwirkung der Spins benachbarter Teilchen

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



2. indirekte Wechselwirkung über diamagnetische Brücken (Superaustausch)

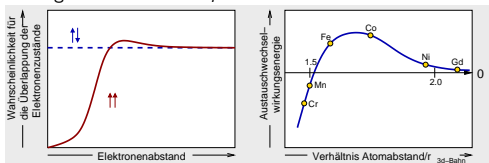


- ▶ meist antiferro-, gelegentlich aber auch ferro-magnetisch
- ▶ abhängig von Bindung/Winkel in Brücke

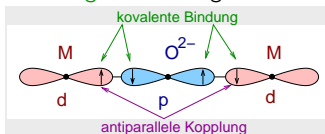
kollektiver/kooperativer Magnetismus (Festkörper-Eigenschaft)

- ▶ $< T_{C/N}$ (Curie/Néel-Temperatur) \mapsto Wechselwirkung der magnetischen Momente benachbarter Teilchen im Festkörper
- ▶ zwei Mechanismen
 1. direkte Wechselwirkung der Spins benachbarter Teilchen

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



2. indirekte Wechselwirkung über diamagnetische Brücken (Superaustausch)



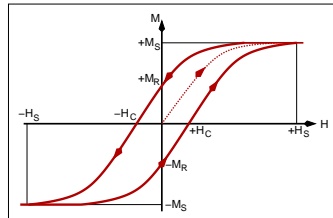
- ▶ meist antiferro-, gelegentlich aber auch ferro-magnetisch
- ▶ abhängig von Bindung/Winkel in Brücke

Ferromagnetismus (kooperativ) ↑↑↑↑

- ▶ parallele Ausrichtung benachbarter Spins
- ▶ **Materialien:**
 - ▶ Übergangsmetalle: Fe, Co, Ni
 - ▶ Seltene Erden: Tb, Dy, Gd
 - ▶ diverse Oxide, z.B. CrO_2

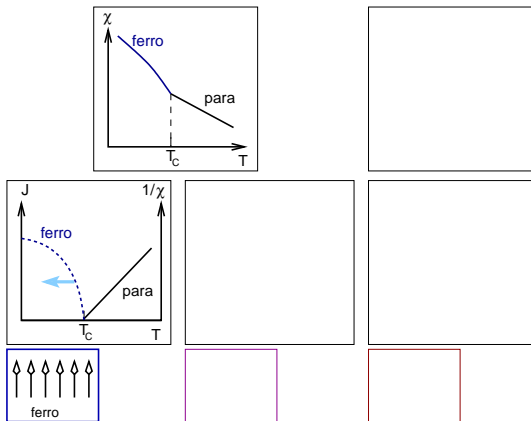
▶ Prinzip: Abhängigkeit $H \leftrightarrow M$: **Hysterese**

- ▶ Anlegen äußerer Felder H (Neukurve)
- ▶ parallele Ausrichtung der Spins innerhalb Weiß'scher Bezirke
- ▶ Anwachsen von M mit H bis zur Sättigungsmagnetisierung M_S :
 - ▶ 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

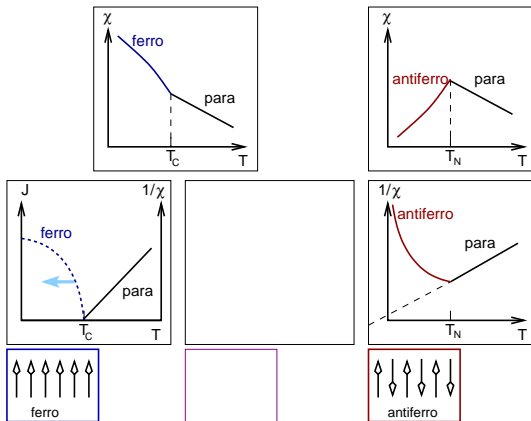


- ▶ T_C : ferromagnetische Curie-Temperatur
- ▶ $< T_C$: χ fällt mit steigender Temperatur \mapsto Unordnung durch thermische Bewegung
- ▶ $> T_C$: paramagnetisch $\mapsto \chi$ fällt mit steigender Temperatur

Antiferromagnetismus (kooperativ) $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$

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

Antiferromagnetismus: T -Abhängigkeit

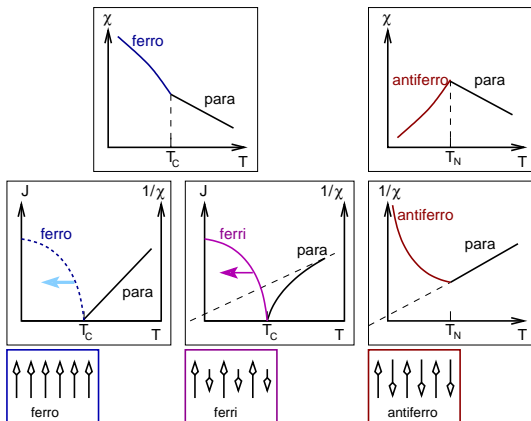


- ▶ T_N : Néel-Temperatur
- ▶ $< T_N$: χ steigt mit steigender der Temperatur \mapsto Unordnung führt zu resultierendem Moment d.h. stört Gleichverteilung
- ▶ $> T_N$: paramagnetisch $\mapsto \chi$ fällt mit steigender Temperatur

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

Messung magnetischer Eigenschaften

'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)

Mößbauerspektroskopie

Spinstrukturen mittels n -Beugung

Materialien

Metalle und Legierungen

Oxide

Anwendungen

Zusammenfassung

Literatur

Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

Grundlagen des Magnetismus

Physikalische Grundlagen

Atomarer Magnetismus

kollektiver Magnetismus

Messung magnetischer Eigenschaften

'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)

Mößbauerspektroskopie

Spinstrukturen mittels n -Beugung

Materialien

Metalle und Legierungen

Oxide

Anwendungen

Zusammenfassung

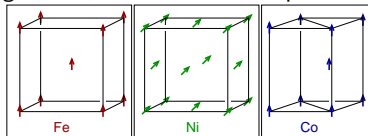
Literatur

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^-

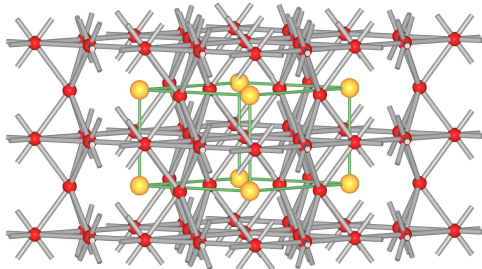
Metalle und Legierungen

Seltene Erden

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

Legierungen

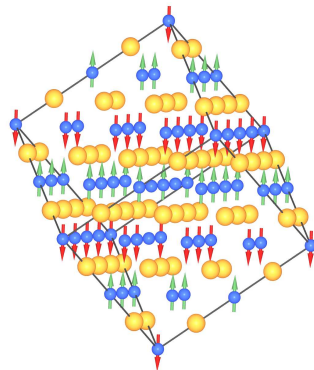
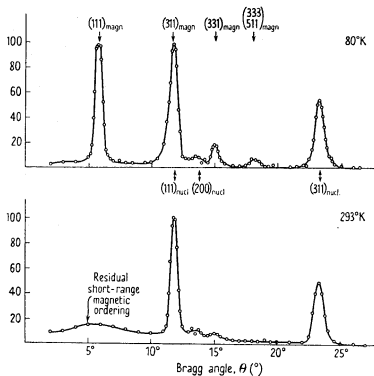
- ▶ besonders starke Dauermagnete:
- ▶ SmCo_5 (CaCu₅-Typ)



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

Übergangsmetalloxide $M^{II}O$

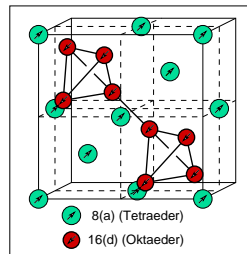
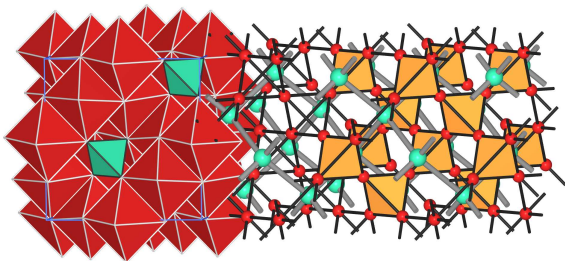
- ▶ antiferromagnetisch aufgrund von Superaustausch, keine Anwendung (!)
- ▶ magnetische Spinstruktur aus Neutronenbeugung (Zellvergrößerung)
- ▶ **Spinstruktur** = magnetische Überstruktur



Spinstruktur von MnO

Spinelle

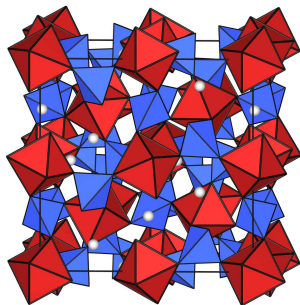
- ▶ meist ferri-magnetisch
- ▶ aber: abhängig vom Inversionsgrad \mapsto anti- oder ferri-magnetisch
- ▶ z.B. Ferrite: $M^{2+}Fe_2O_4$ ($M = Mg, Ni, Mn$)
 - ▶ **Struktur:** $A^t[B_2]^oO_4$
 - ▶ t- und o- Plätze koppeln antiparallel (Superaustausch)
 - ▶ z.B. $MgFe_2O_4$
 - ▶ komplette Inversion: $1x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

Messung magnetischer Eigenschaften

'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)

Mößbauerspektroskopie

Spinstrukturen mittels n -Beugung

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) \Downarrow

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) \Downarrow

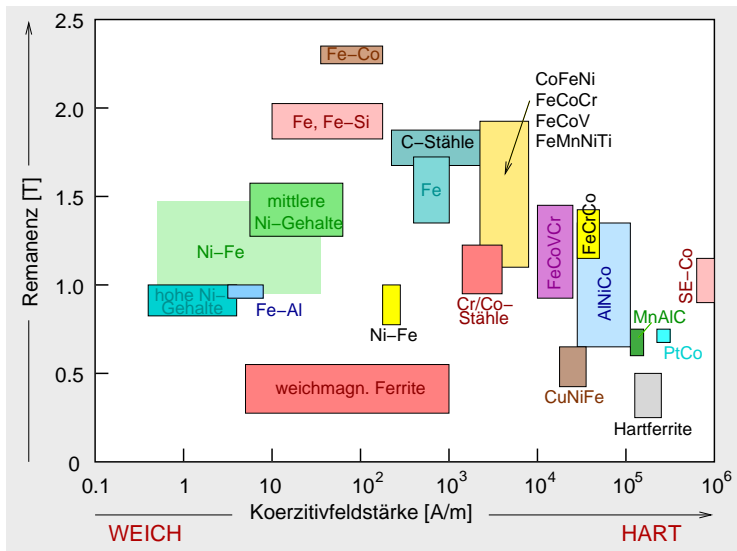
Moderne Datenspeicher

- ▶ **Platte**
 - ▶ alte Festplatten: Legierungen Fe-Pt usw.
 - ▶ neuere Platten: CoPtCrB-Legierung, z.B. mit Ru-Zwischenschicht zwischen 2 antiparallelen Schichten
- ▶ **Lesekopf: GMR-Materialien (Giant Magneto-Resistance)**
 - ▶ Prinzip: 'Nano'-Schichten Fe-Cr-Fe
 - ▶ Widerstand hängt von Magnetisierung der Fe-Schichten ab

Moderne Datenspeicher

- ▶ **Platte**
 - ▶ alte Festplatten: Legierungen Fe-Pt usw.
 - ▶ neuere Platten: CoPtCrB-Legierung, z.B. mit Ru-Zwischenschicht zwischen 2 antiparallelen Schichten
- ▶ **Lesekopf: GMR-Materialien (Giant Magneto-Resistance)**
 - ▶ Prinzip: 'Nano'-Schichten Fe-Cr-Fe
 - ▶ Widerstand hängt von Magnetisierung der Fe-Schichten ab

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

Messung magnetischer Eigenschaften

'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)

Mößbauerspektroskopie

Spinstrukturen mittels n -Beugung

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!