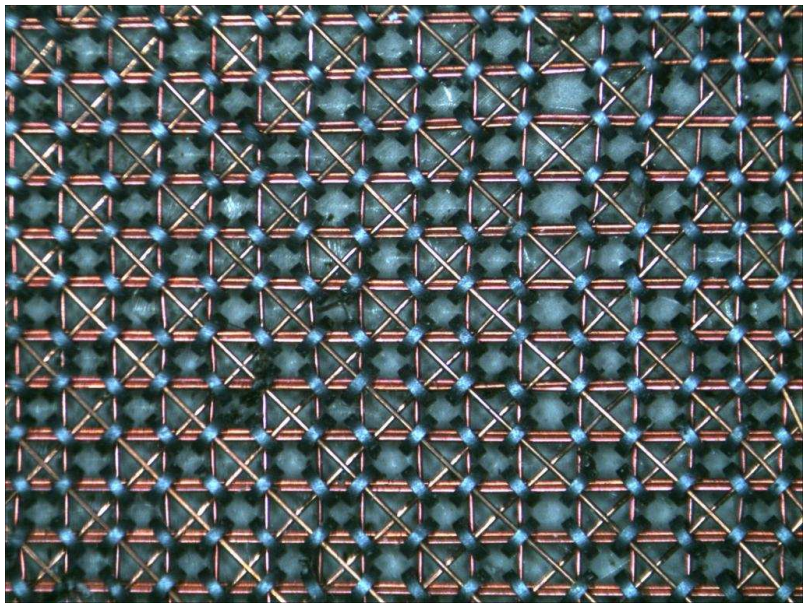
Magnetmaterialien

3. Themenbereich: Magnetismus und Ladungstransport



AGP-Begleit'vorlesung' (AC-III)

19. November 2025

1. Allgemeine Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

2. Grundlagen des Magnetismus
   - Physikalische Grundlagen
   - Atomarer/molekularer Magnetismus
   - Kollektiver Magnetismus

3. Messung magnetischer Eigenschaften*
   - 'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)
   - Mößbauerspektroskopie
   - Spinstrukturen mittels n-Beugung

4. Materialien
   - Metalle und Legierungen
   - Oxide

5. Anwendungen von Magnetmaterialien

6. Zusammenfassung und Literatur

1. Allgemeine Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

2. Grundlagen des Magnetismus
   - Physikalische Grundlagen
   - Atomarer/molekularer Magnetismus
   - Kollektiver Magnetismus

3. Messung magnetischer Eigenschaften*
   - 'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)
   - Mößbauerspektroskopie
   - Spinstrukturen mittels n-Beugung

4. Materialien
   - Metalle und Legierungen
   - Oxide

5. Anwendungen von Magnetmaterialien

6. Zusammenfassung und Literatur

Klassifizierung physikalischer Eigenschaften

Ursache: Änderung äußerer Parameter/Feldgröße (Zustandsvariable[1]) ....

① Polarisations-Effekte

- statischer Response, Gleichgewicht
- ∞-hoher Transport-Widerstand
- $\mapsto$ Änderung in einer Mengen/Zustandsgröße[2] (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

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

① Polarisations-Effekte: Prinzip

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

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

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

Übersicht: Polarisations-Effekte[1]

.	Feldgröße X			
Mengengröße $Y \Downarrow$	Temperatur T [K]	elektrisches Feld E_i [V/m]	Magnetfeld H_i [Vs/m^2]	mechanische Spannung $\sigma_{i,j}$ [N/m^2]
Entropie S [J/m^{2}s]	Wärmekapazität $\chi^{ST} = c_p = \frac{\delta S}{\delta T} T$	elektrokalorischer Effekt $\chi_i^{SE} = \frac{\delta S}{\delta E}$	magnetokalorischer Effekt $\chi_i^{SH} = \frac{\delta S}{\delta H}$	$\chi_{i,j}^{S\sigma} = \frac{\delta S}{\delta \sigma}$
elektrische Polarisation P_k [As/m^2]	pyroelektrischer Effekt $\chi_k^{PT} = \frac{\delta P}{\delta T}$	elektrische Suszeptibilität $\chi_{i,k}^{PE} = \frac{\delta P}{\delta E}$	magnetoelektrischer 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
Magnetisierung 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 Suszeptibilität $\chi_{i,k}^{MH} = \frac{\chi}{\mu} = \frac{\delta M}{\delta H}$	piezomagnetischer Effekt $\chi_{i,j,k}^{M\sigma} = \frac{\delta P}{\delta \sigma}$ piezomagnetische Moduln
mechanische Deformation $\epsilon_{k,l}$	thermische Ausdehnung $\chi_{k,l}^{\epsilon T} = \alpha_{k,l} = \frac{\delta \epsilon}{\delta T}$ thermischer Verzerrungstensor	reziproker piezoelektrischer Effekt (Elektrostriktion) $\chi_{i,k,l}^{\epsilon E} = \frac{\delta \epsilon}{\delta E}$ piezoelektrische Moduln	reziproker piezomagnetischer Effekt $\chi_{i,k,l}^{\epsilon H} = \frac{\chi}{\mu} = \frac{\delta \epsilon}{\delta H}$ piezomagnetische Moduln	Spannungs-Dehnungs-Verhalten $\chi_{i,j,k,l}^{\epsilon\sigma} = \frac{\delta \epsilon}{\delta \sigma}$ Elastizitätsmoduln, Young-Moduln

[1] thermodynamische Klassifizierung phänomenologischer Material'konstanten'

Zusammenfassung Tabelle

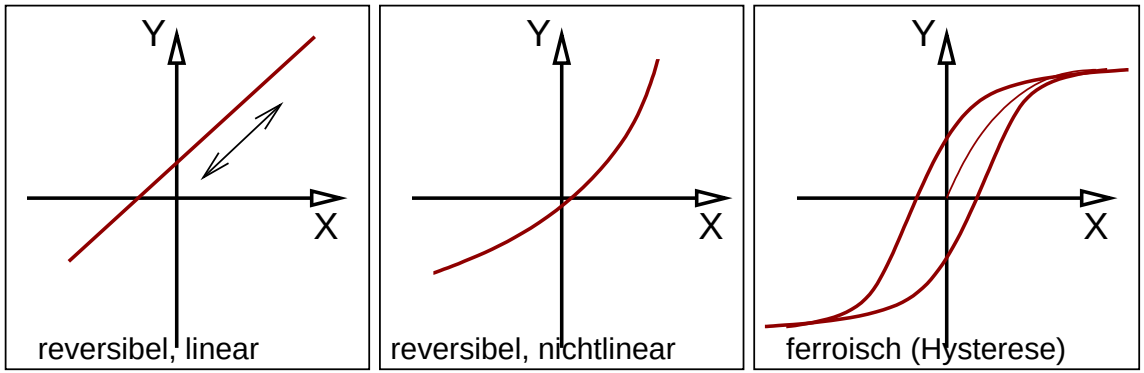
Diagonalelemente:

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

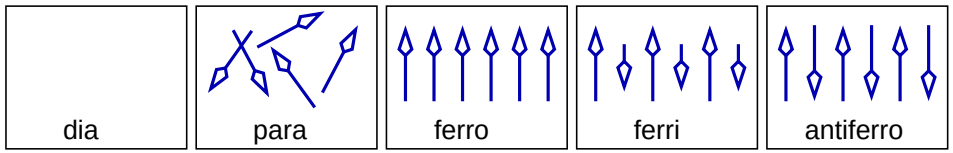
Nebendiagonalen:

- 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 ↦ 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 ↓
  - ferro: Polarisation vorhanden, umkehrbar, mit Hysterese
  - antiferro: durch Kopplung der Polarisationen gegensinnige Ausrichtung
    - keine resultierende Gesamtpolarisation, keine Hysterese
  - ferri: gegensinnige Ausrichtung, aber unterschiedlich große Polarisation

1 Allgemeine Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

2 Grundlagen des Magnetismus
- Physikalische Grundlagen
- Atomarer/molekularer Magnetismus
- Kollektiver Magnetismus

3 Messung magnetischer Eigenschaften*
- 'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)
- Mößbauerspektroskopie
- Spinstrukturen mittels n-Beugung

4 Materialien
- Metalle und Legierungen
- Oxide

5 Anwendungen von Magnetmaterialien

6 Zusammenfassung und Literatur

1 Allgemeine Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

2 Grundlagen des Magnetismus
- Physikalische Grundlagen
- Atomarer/molekularer Magnetismus
- Kollektiver Magnetismus

3 Messung magnetischer Eigenschaften*
- 'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)
- Mößbauerspektroskopie
- Spinstrukturen mittels n-Beugung

4 Materialien
- Metalle und Legierungen
- Oxide

5 Anwendungen von Magnetmaterialien

6 Zusammenfassung und Literatur

Magnetismus: Grundlagen

- im Vakuum
  - magnetische Feldstärke (Erregung): H (in [A/m])
  - $\mapsto$ magnetische Induktion (Flußdichte): B (in [T = Vs/m^2])
  - $B = \mu_o H$ ❶ mit der magnetischen Feldkonstante μ_0=4π·10^{-7}Vs/Am
- mit Materie (im homogenen Magnetfeld)
  - statt $B = B_{\text{aussen}}$ ist im Innern des Stoffes: $B_{\text{innen}} = \mu_r B_{\text{aussen}}$ ❷
  - $\mu_r = \frac{B_{\text{innen}}}{B_{\text{aussen}}}$ (dimensionslos) = Permeabilität = 'Durchlässigkeit' (1)
  - magnetische Polarisation J = im Stoff hinzukommende/wegfallende Induktion: $J = B_{\text{innen}} - B_{\text{aussen}}$ ❸
  - ❷ in ❸ einsetzen: $J = (\mu_r - 1) B_{\text{aussen}}$ ❹
  - J (in [T]) $\propto B_{\text{aussen}}$: $J = \chi_V B_{\text{aussen}}$ ❺
  - Proportionalitätsfaktor χ = magn. Suzeptibilität = 'Aufnahmefähigkeit' (0)
  - durch Vergleich von ❹ und ❺ folgt $\chi_V = \mu_r - 1$ ❻
  - für J folgt insgesamt:
    $$J = B_{\text{innen}} - B_{\text{aussen}} = (\mu_r - 1) B_{\text{aussen}} = \chi_V B_{\text{aussen}} = \chi_V \mu_0 H$$
  - Magnetisierung M [A/m] (Bezug zum äußeren Feld): $M = \frac{J}{\mu_0} = \chi_m H$

Magnetismus: Grundlagen, physikalische Größen

... je nach

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

... verschiedene Substanzgruppen/Arten des Magnetismus $\Downarrow$

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

1 Allgemeine Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

2 Grundlagen des Magnetismus
- Physikalische Grundlagen
- Atomarer/molekularer Magnetismus
- Kollektiver Magnetismus

3 Messung magnetischer Eigenschaften*
- 'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)
- Mößbauerspektroskopie
- Spinstrukturen mittels n-Beugung

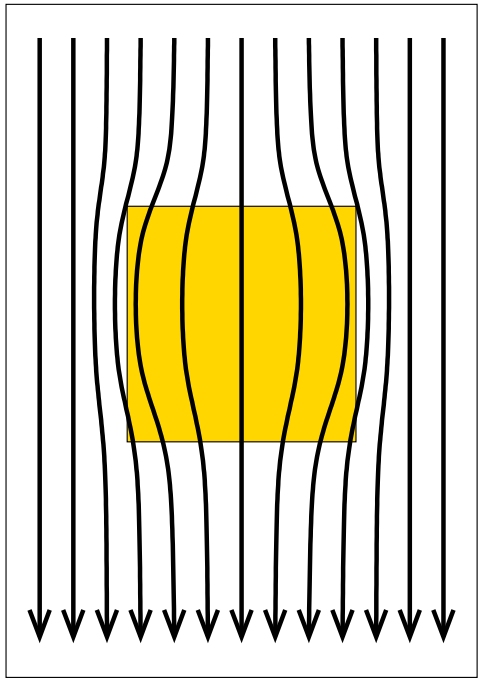
4 Materialien
- Metalle und Legierungen
- Oxide

5 Anwendungen von Magnetmaterialien

6 Zusammenfassung und Literatur

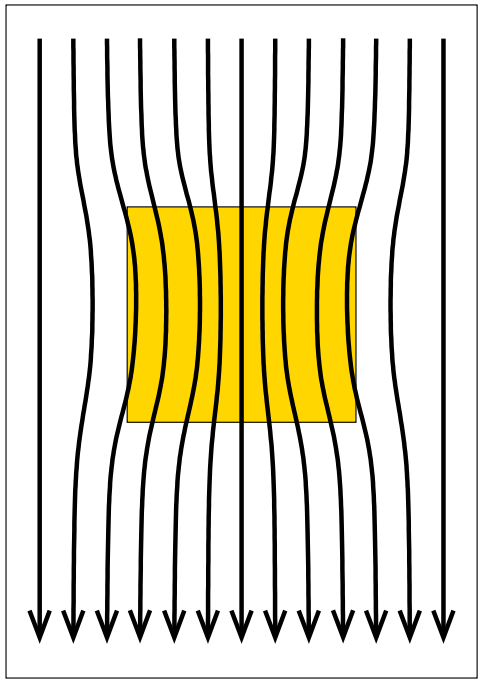
Diamagnetismus

- 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(Abstand der e^- vom Kern)
  - Resultat: Feldliniendichte im Materialinneren geringer
  - Feld wird aus Material herausgedrängt
  - Material wird vom Magnetfeld abgestossen
- $\chi < 0$ bzw. $\mu < 1$
- sehr schwacher Effekt: $\chi_V = -10^{-5}$ bis -10^{-6}
- temperaturunabhängig
- Feld-unabhängig



Paramagnetismus

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



... und etwas Interaktives dazu ...

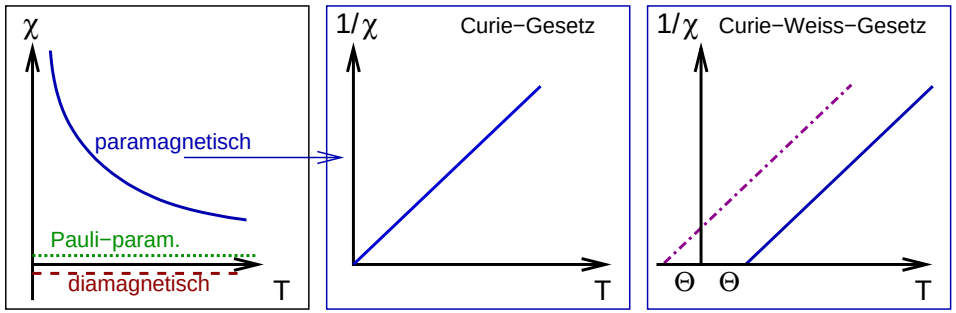
- Diamagnetismus und Paramagnetismus (von NationalMAGLAB)
- Vektorfelder (Falstad)

Paramagnetismus von Übergangsmetall-Ionen

- keinste Einheit: 1 BM $= \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$
- Spinanteil: $\mu_S = g\sqrt{S(S+1)}$ ($g = 2$; $S =$ Gesamtspin)
  (z.B. für $1e^-$: $2\sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)} = 1.73\ \mu_B$)
- Bahnanteil: $\mu_L = \sqrt{L(L+1)}$
- bei $3d$-Metallen praktisch nur Spinanteil wichtig ('Spin-only'-Werte)
- Faustregel: μ_S in μ_B = 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: T-Abhängigkeit



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

1 Allgemeine Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

2 Grundlagen des Magnetismus
- Physikalische Grundlagen
- Atomarer/molekularer Magnetismus
- Kollektiver Magnetismus

3 Messung magnetischer Eigenschaften*
- 'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)
- Mößbauerspektroskopie
- Spinstrukturen mittels n-Beugung

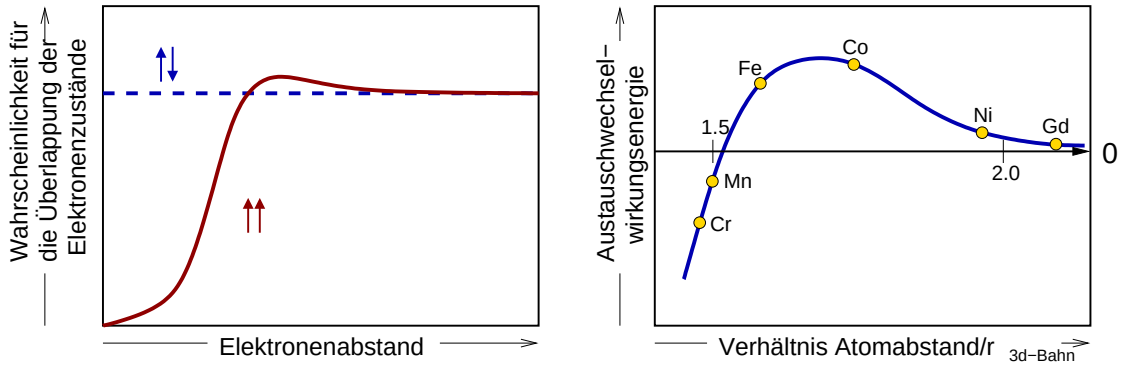
4 Materialien
- Metalle und Legierungen
- Oxide

5 Anwendungen von Magnetmaterialien

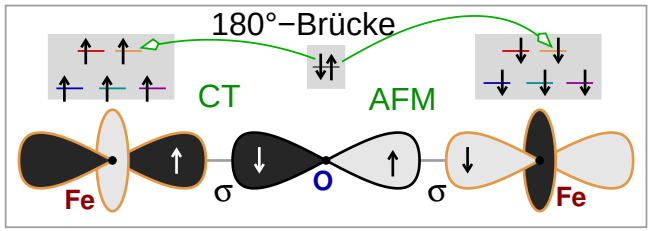
6 Zusammenfassung und Literatur

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)

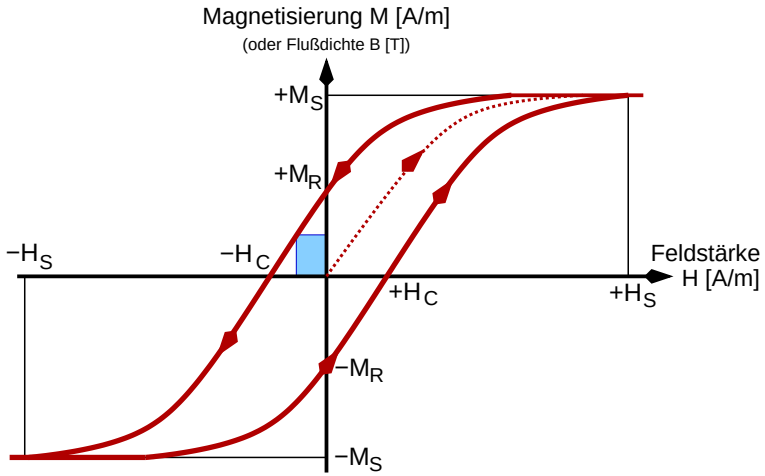


     - meist antiferro-, gelegentlich aber auch ferro-magnetisch
     - abhängig von d-e$^-$-Konfiguration und Winkel in Brücke (GKA-Regeln*)

*Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln

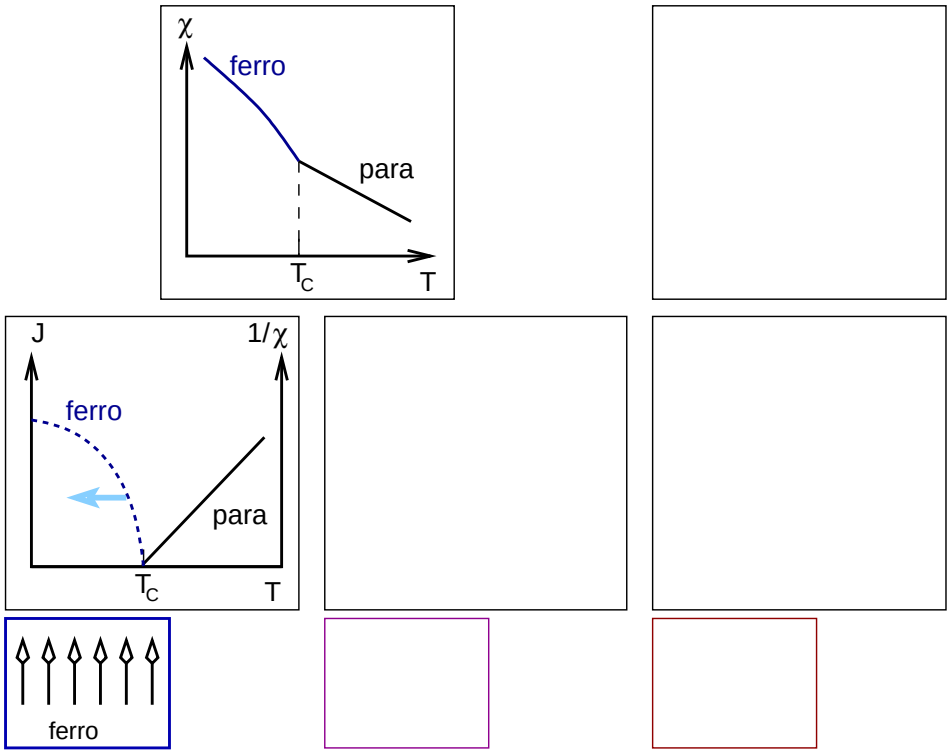
Ferromagnetismus (kooperativ) ↑↑↑↑

- parallele Ausrichtung benachbarter Spins
- Materialien:
  - Übergangsmetalle: Fe, Co, Ni
  - Seltene Erden: Tb, Dy, Gd
  - diverse Oxide, z.B. CrO_2, Ferrite
- Prinzip: Wirkung der magnetischen Feldstärke $H \leftrightarrow$ auf Magnetisierung M [A/m]: Hysterese
  - Anlegen äußerer Felder H (Neukurve)
  - parallele Ausrichtung der Spins innerhalb Weiss'scher Bezirke
  - Anwachsen von M mit H bis zur Sättigungsmagnetisierung M_s [A/m]:
    - anfangs: Verschiebung von Bloch-Wänden
    - bei großem H: Umklappen kompletter Domänen (Korn = Domäne $\mapsto$ hart!)
  - !! M gelegentlich auch als Flußdichte B [T]



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

Ferromagnetismus: T-Abhängigkeit

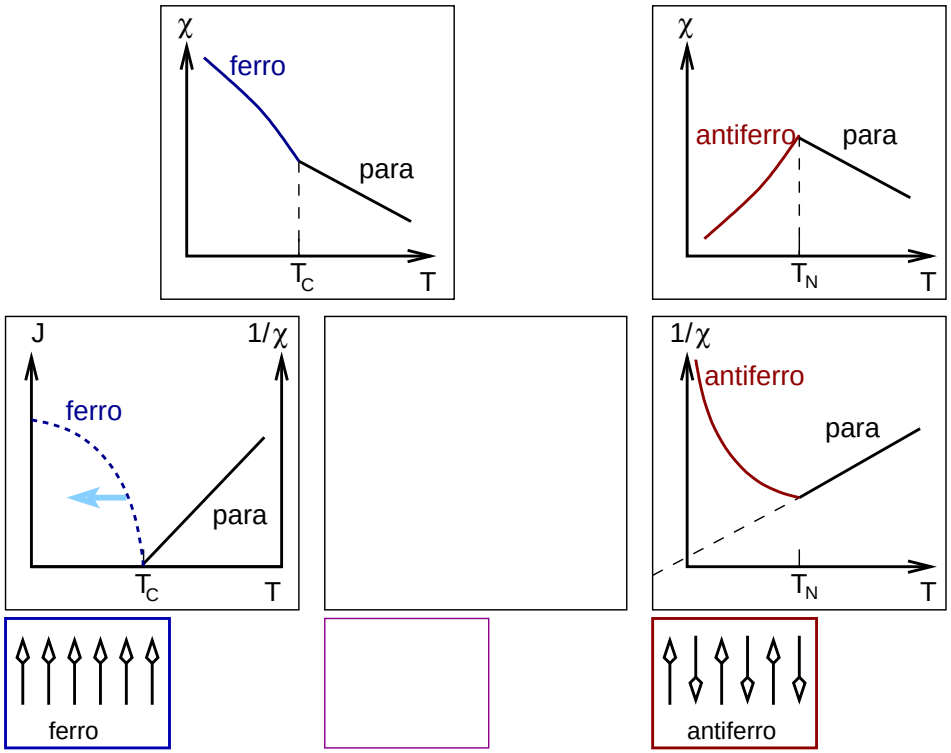


- T_C: ferromagnetische CURIE-Temperatur
- $< T_C$: χ fällt mit steigender Temperatur $\mapsto$ Unordnung durch thermische Bewegung
- $> T_C$: paramagnetisch $\mapsto$ χ fällt mit steigender Temperatur

Antiferromagnetismus (kooperativ) ↑↓↑↓

- $< T_N$ (NÉEL-Temperatur) $\mapsto$ antiparallele Spinausrichtung durch Superaustausch
- Materialien (T_N in K)
  - Mn (95)
  - Cr (313)
  - MnO (120)
  - CoO (292)
  - NiO (523)
  - α-Fe_2O_3, Hämatit (953)
  - FeF_2 (80)
- keine Hysterese $\mapsto$ keine Anwendung

Antiferromagnetismus: T-Abhängigkeit

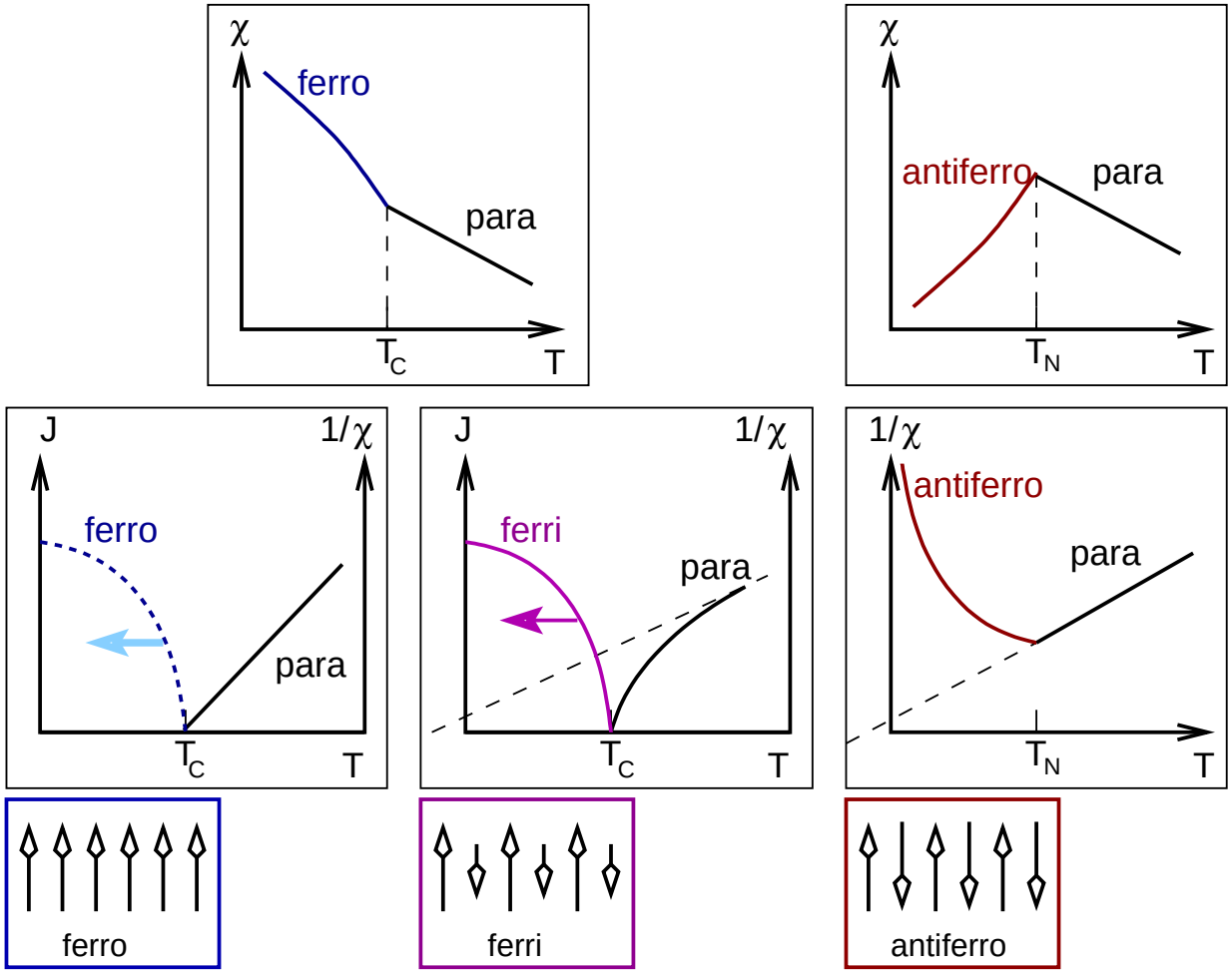


- T_N: Néel-Temperatur
- $< T_N$: χ steigt mit steigender der Temperatur $\mapsto$ Unordnung führt zu resultierendem Moment d.h. stört Gleichverteilung
- $> T_N$: paramagnetisch $\mapsto$ χ fällt mit steigender Temperatur

Ferrimagnetismus (kooperativ)

- antiparallele Ausrichtung, aber mit ungleicher e^--Zahl oder Richtung
- relativ häufig in komplexeren Verbindungen
- wichtigste Materialien: 'Ferrite' (div. Fe-Oxide)
  - $M\mathrm{Fe_2O_4}$ (kubische Spinell-Struktur, weichmagnetisch)
  - γ-$\mathrm{Fe_2O_3}$ (Maghemit)
  - $\mathrm{BaFe_{12}O_{19}}$ (hexagonaler Ba-Ferrit, hartmagnetisch)
  - Granate ('YIG')
- Hysterese wie Ferromagnetika, daher gleiche Anwendungen
- Vorteil: meist Oxide usw., d.h. kein Wirbelstromverlust durch induzierte Ströme

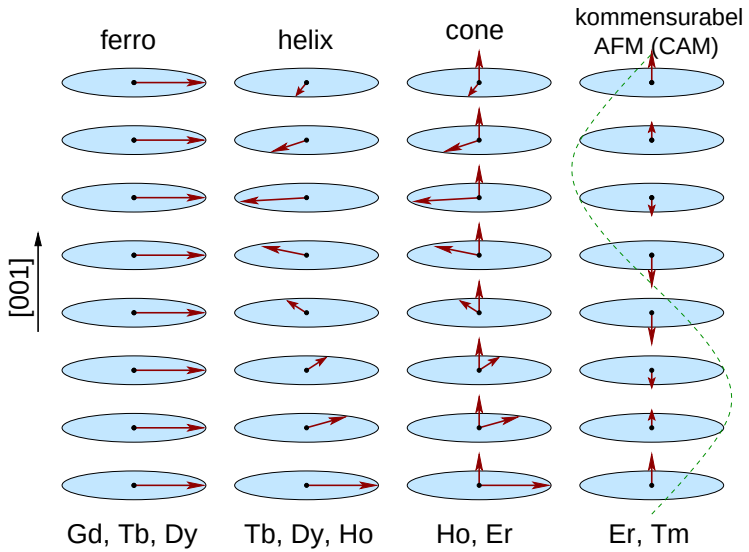
Ferrimagnetismus: T-Abhängigkeit



- analog Ferromagnetismus
- i.A. negative Debye-Temperatur Θ

Andere Ordnungsmöglichkeiten der Spins (kooperativ)

- $\Uparrow$ kollineare Spinordnung
- nicht kollinear:
  - AFM verkantet: FeF_3, $FeBO_3$ (α-Fe_2O_3 bei $T > 23°C$)
  - spiralförmig: einige späte Ln-Elemente $\longrightarrow$
  - magnetische Frustration
- weitere interessante Eigenschaften/Materialien
  - Frequenzabhängige Eigenschaften (z.B. FARADAY-Effekt)
  - Ferrofluide
  - Nanopartikel, z.B. hart/weich Kern/Schale-Partikel etc.



magnetische Ordnungen bei Ln

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

Messung magnetischer Eigenschaften

nur einige Links:

- SQUID-Magnetometer, Fa. Quantum-Design
- Präsentation Mössbauerspektroskopie (PDF)
- Präsentation: Neutronenbeugung (PDF)

1 Allgemeine Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

2 Grundlagen des Magnetismus
- Physikalische Grundlagen
- Atomarer/molekularer Magnetismus
- Kollektiver Magnetismus

3 Messung magnetischer Eigenschaften*
- 'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)
- Mößbauerspektroskopie
- Spinstrukturen mittels n-Beugung

4 Materialien
- Metalle und Legierungen
- Oxide

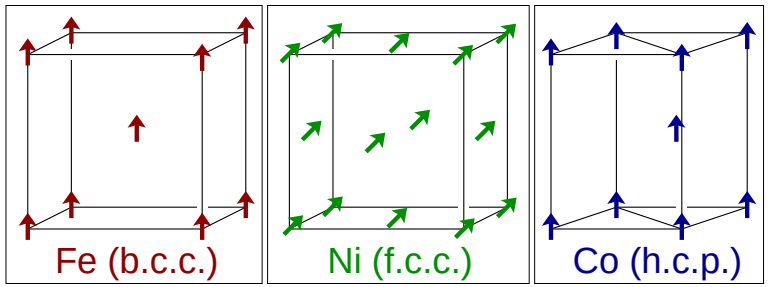
5 Anwendungen von Magnetmaterialien

6 Zusammenfassung und Literatur

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

3*d*-Metalle

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



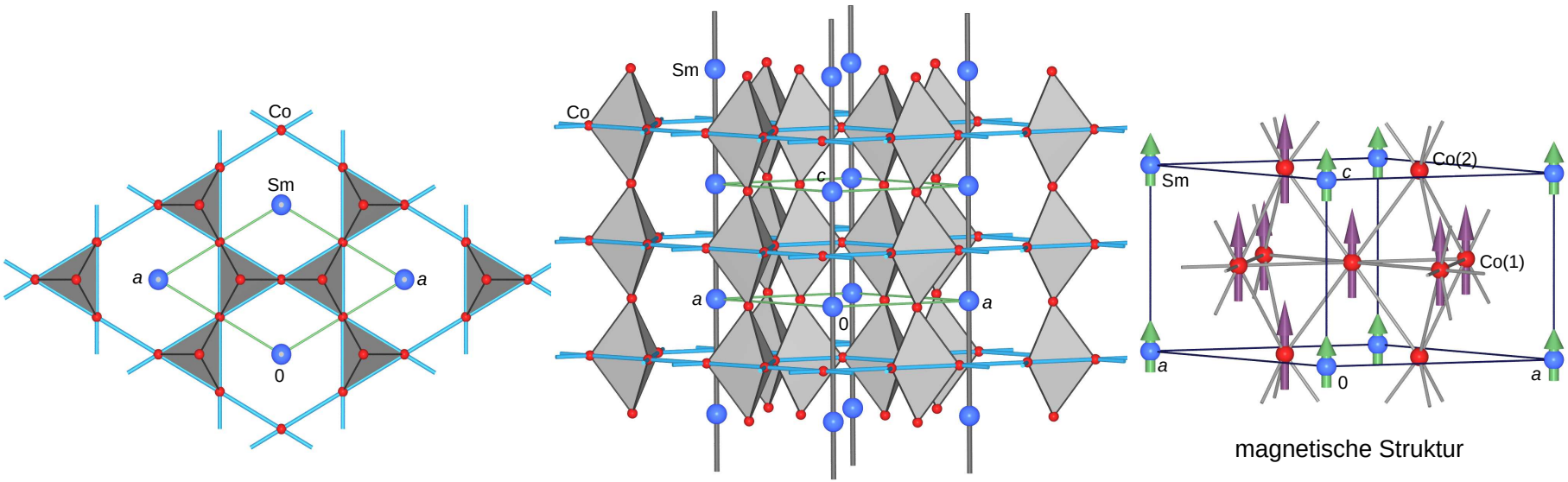
	$T_{C/N}$ [K]	FM	AFM
Fe	1043	x	
Ni	631	x	
Co	1404	x	
$Nd_2Fe_{14}B$	583	x	
$SmCo_5$	998	x	
Mn	95		x
Cr	313		x

Seltene Erden

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

Legierungen (besonders starke Dauermagnete)

1. $SmCo_5$ ($CaCu_5$-Typ)

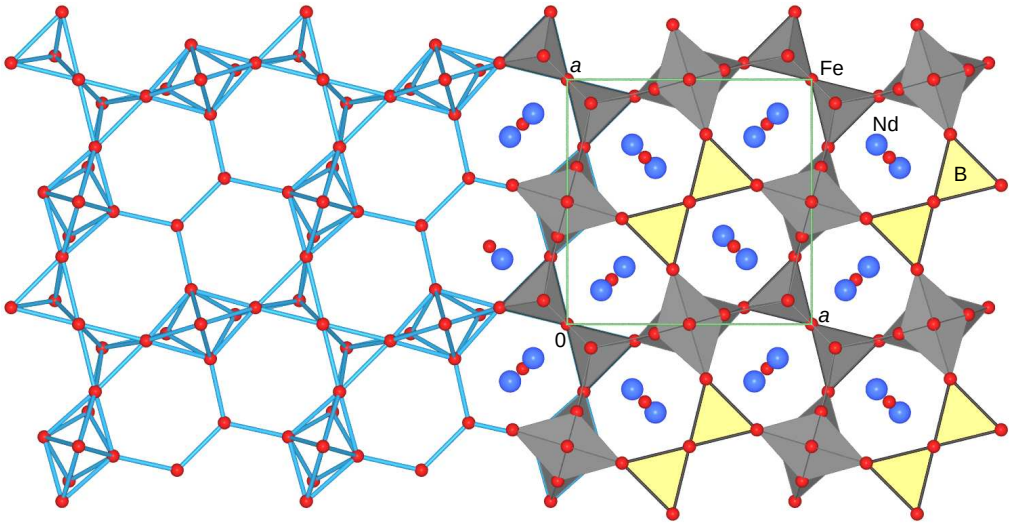


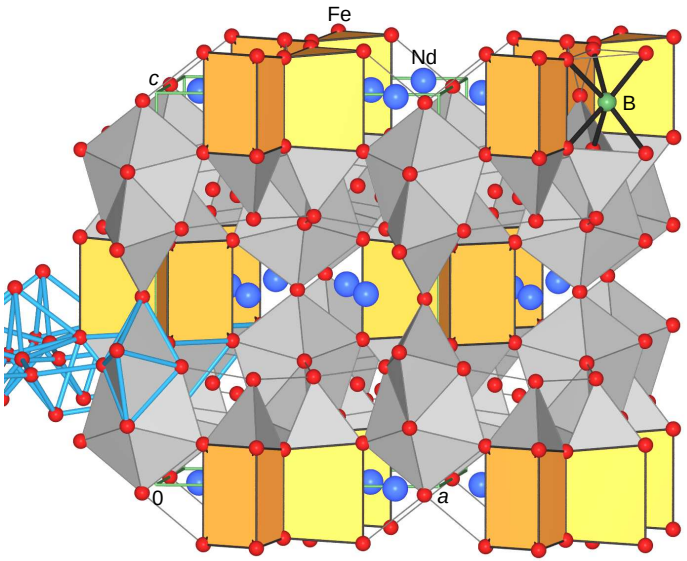
magnetische Struktur

   - magnetische Momente bei 5 K: Sm 1 μ_B; Co(1,2): 2.2 μ_B
   - H_C = 760 kA/m, $(\mathrm{B} \cdot \mathrm{H})_{\max}$ = 200 000 TA/m
2. Ln_2Co_{17} (Th_2Zn_{17}-Typ)
3. $Nd_2Fe_{14}B$

Legierungen (besonders starke Dauermagnete)

1. $SmCo_5$
2. Sm_2Co_{17} (Th_2Zn_{17}-Typ)
3. $Nd_2Fe_{14}B$ (Struktur)



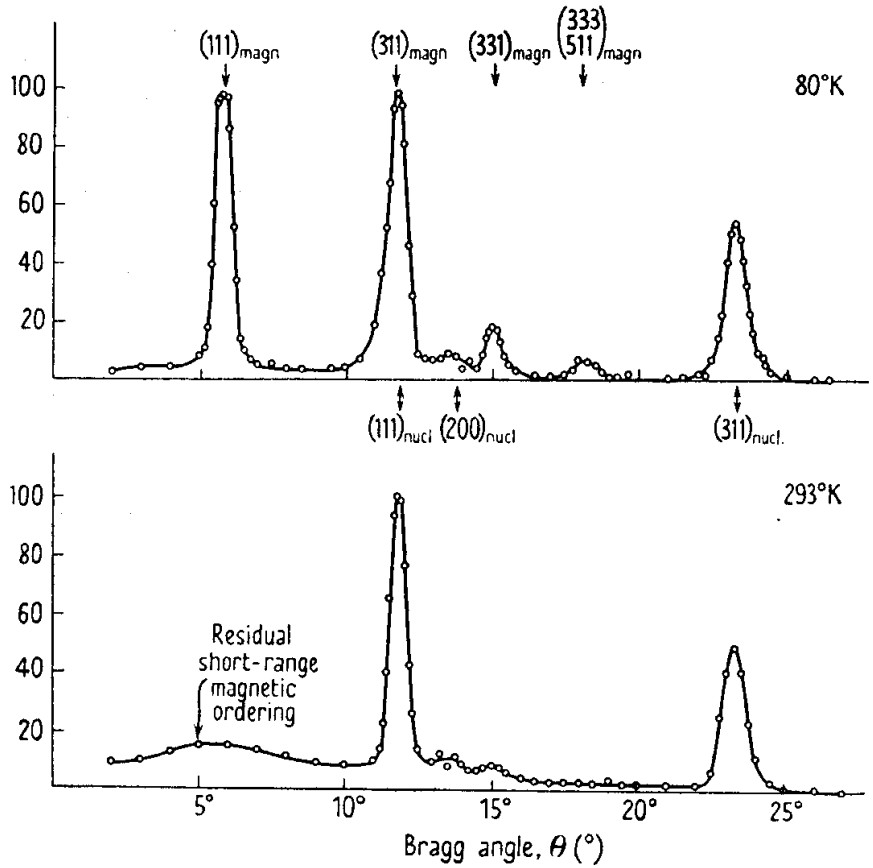


- extrem starker Dauermagnet: $H_C = 880$ kA/m, $(\mathrm{B} \cdot \mathrm{H})_{\max} = 360\,000$ TA/m
- $T_\mathrm{C} = 310\ ^\circ\mathrm{C}$

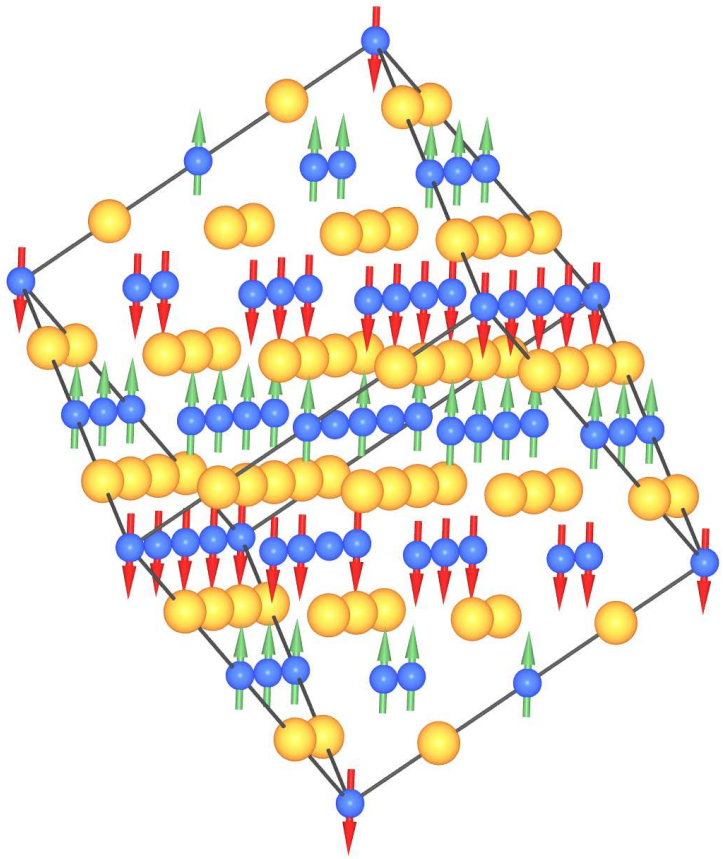
1. Allgemeine Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern
2. Grundlagen des Magnetismus
   - Physikalische Grundlagen
   - Atomarer/molekularer Magnetismus
   - Kollektiver Magnetismus
3. Messung magnetischer Eigenschaften*
   - 'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)
   - Mößbauerspektroskopie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

Übergangsmetalloxide $M^{II}O$

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



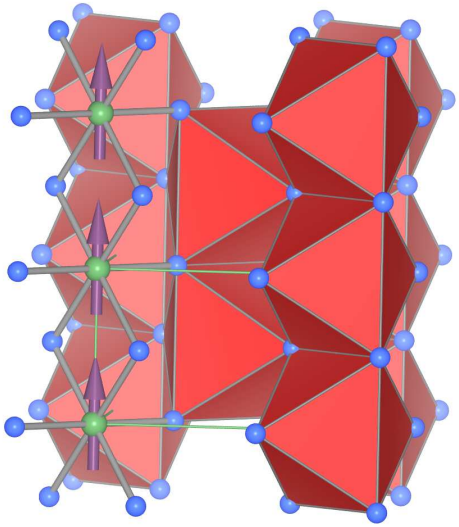
Neutronen-Pulverdiffraktogramm von MnO unter-/oberhalb T_N

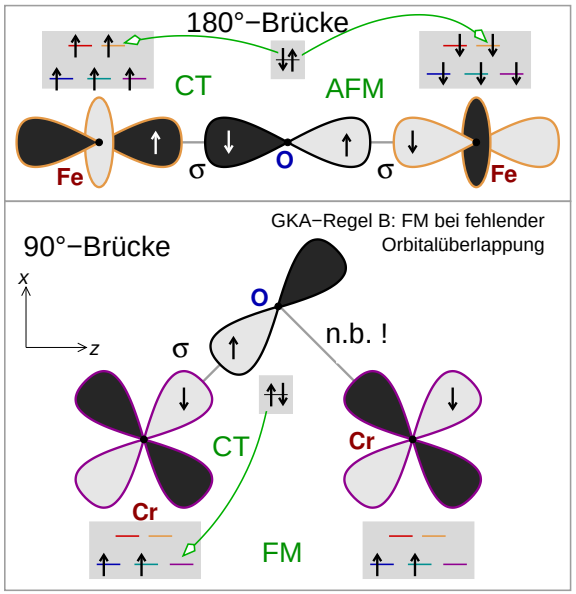


Spinstruktur von MnO

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

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





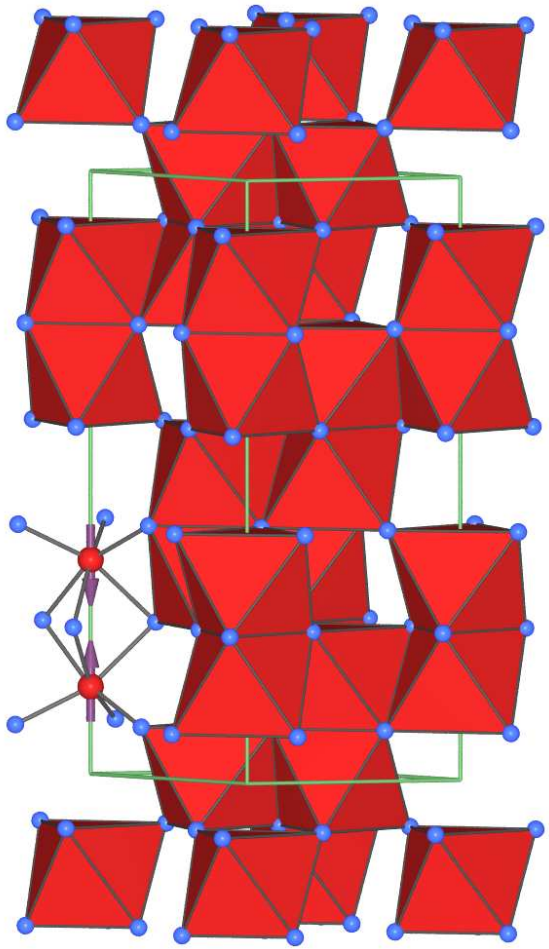
FM, nach der GKA-Regel B

* Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln

Übergangsmetalloxide $M^{III}{}_2O_3$

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

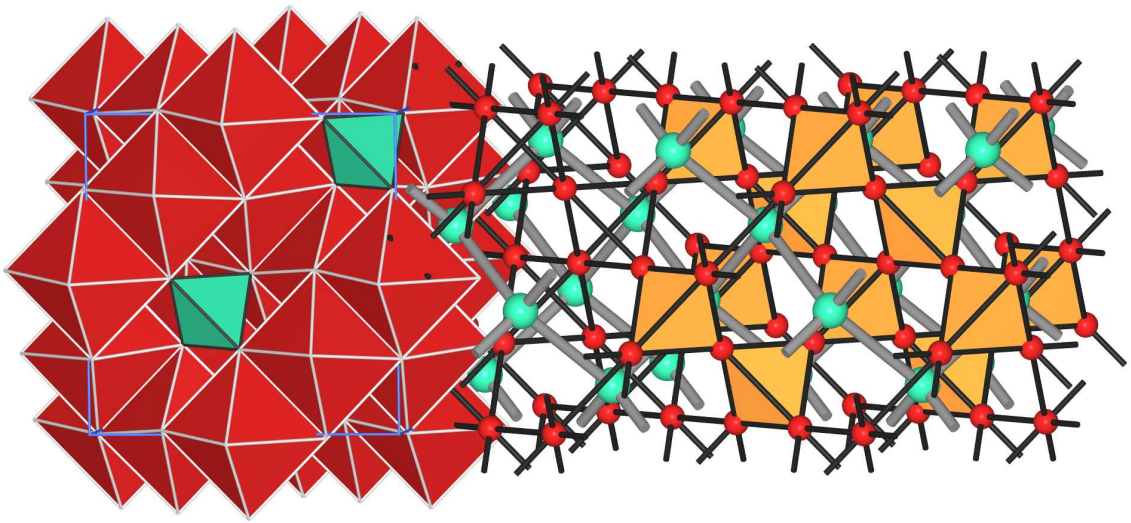
- Korund-Struktur ⇒
- antiferromagnetisch, Spins von HS-d^5 Fe^{3+} in über eine Flächen verknüpften $[FeO_6]$-Oktaedern antiparallel orientiert
- keine Hysterese = keine Anwendung

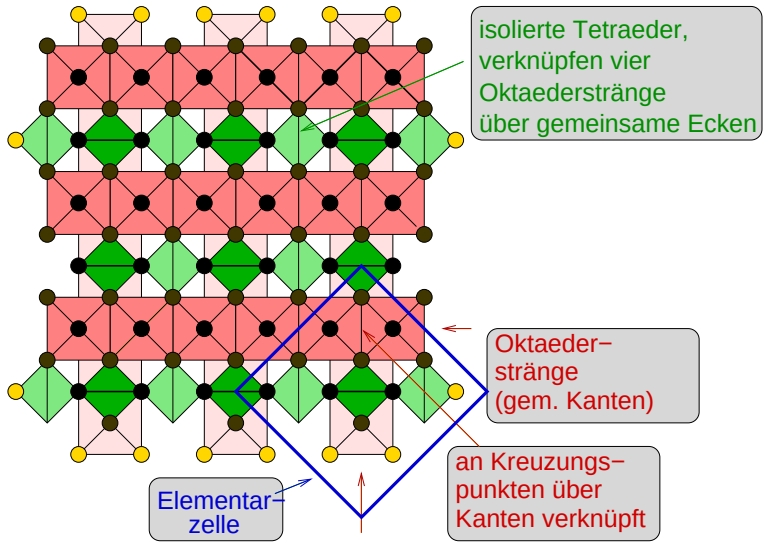


Spinstruktur von α-Fe_2O_3

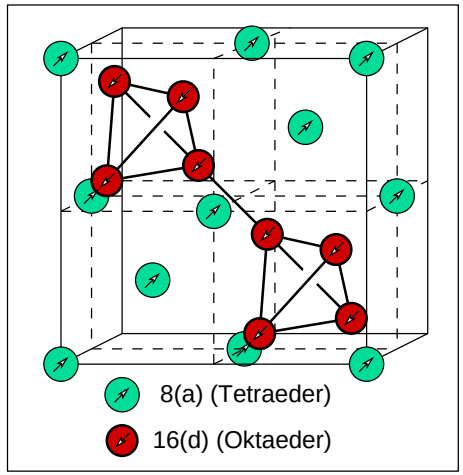
Spinelle I

- kubische, weichmagnetische Ferrite: $M\mathrm{Fe_2O_4}$
- meist ferri-magnetisch (s.u.)
- $A^{\mathrm{t}}[B_2]^{\mathrm{o}}\mathrm{O_4}$: Spinell- ($\mathrm{MgAl_2O_4}$) Struktur
  - f.c.c. von O^{2-}-Ionen
  - A^{2+}-Ionen in $\frac{1}{8}$ der Tetraederlücken (t)
  - B^{3+}-Ionen in $\frac{1}{2}$ der Oktaederlücken (o)
  - Ionen auf t- und o-Plätzen koppeln antiparallel (Superaustausch)
- Invers-Spinell: B^{3+}-Ionen auf t-Plätzen $\mapsto$ $B^{\mathrm{t}}[AB]^{\mathrm{o}}\mathrm{O_4}$ (z.B. Magnetit $\mathrm{Fe_3O_4}$)





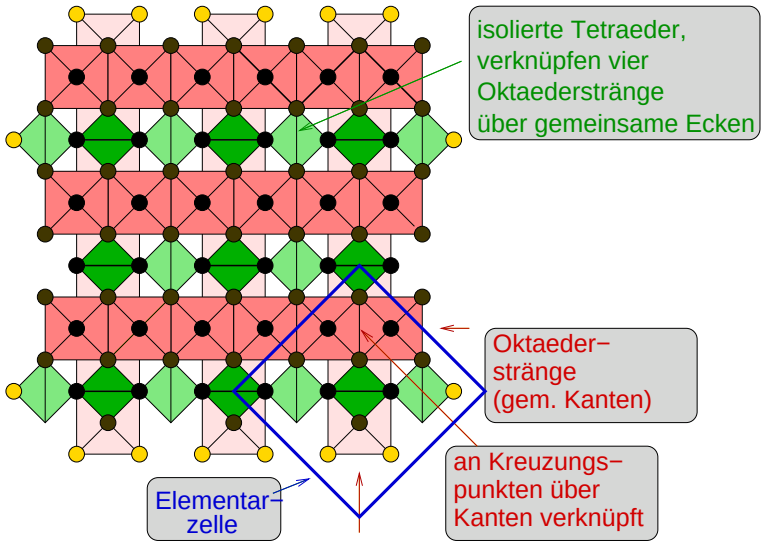
Spinellstruktur (schematisch)



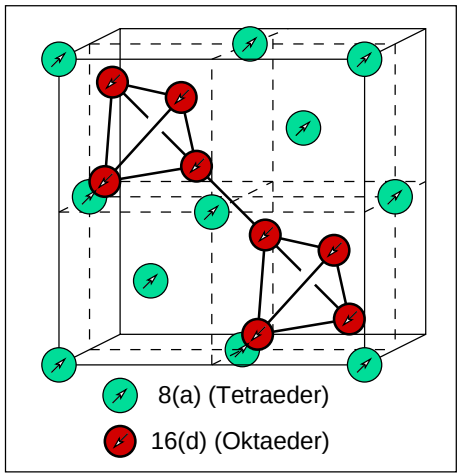
Spin-Struktur der Spinelle

Spinelle II

- Inversionsgrad bestimmt Magnetismus
- z.B. $MgFe_2O_4$
  - komplette Inversion:
    $1 \times Fe^{3+}$ (d^5) auf t,
    $1 \times$ auf o-Platz $\mapsto$ antiferro-magnetisch $\mapsto$
    keine Hysterese $\mapsto$ keine Anwendung
  - unvollständige Inversion: $\mapsto$ ferri-magnetisch
    $\mapsto$ Hysterese $\mapsto$ Anwendung
- technische wichtige Ferrite: $M^{2+}Fe_2O_4$
  (M^{2+} = Mg, Ni, Mn)
  - ab ca. 1941 ('Ferrocube' Fa. Philips)
  - Mg/Mn-Ferrit
    $Mg_{0.45}Mn^{II}{}_{0.55}Mn^{III}{}_{0.23}Fe_{1.77}O_4$
    - hoher spezifischer elektrischer Widerstand
    - rechteckige Hysteresekurve
    - Verwendung für Kernspeicher



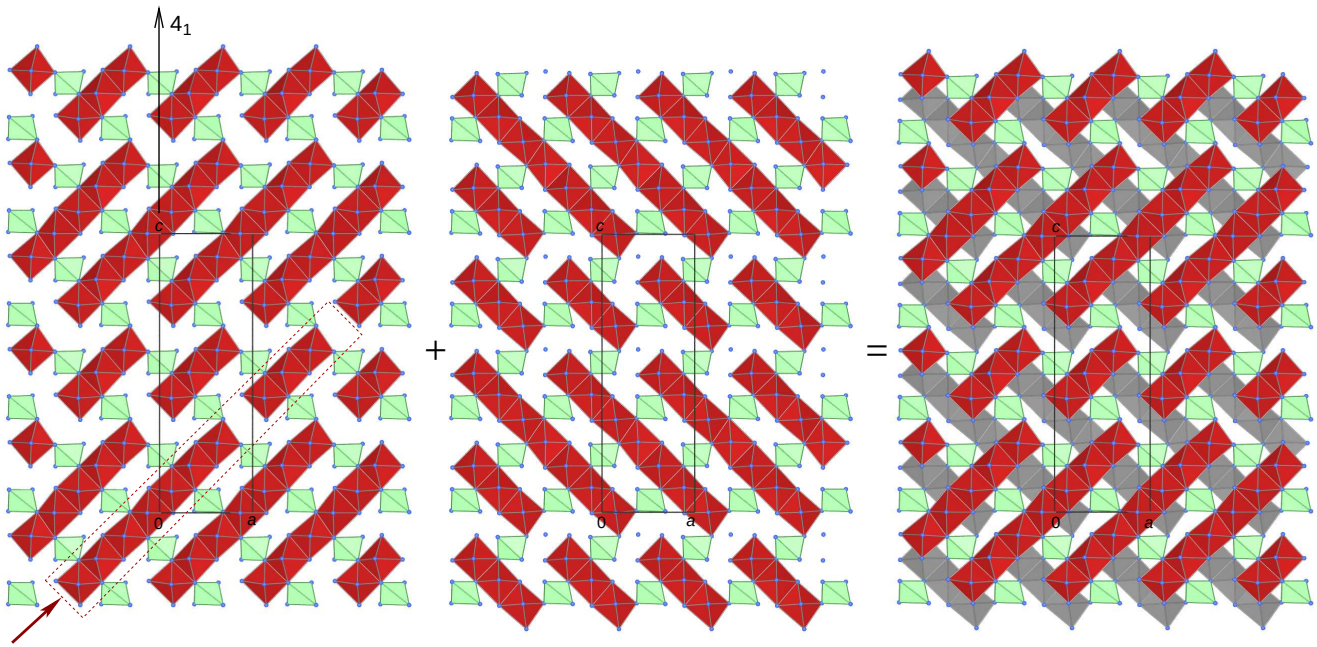
Spinellstruktur (schematisch)



Spin-Struktur der Spinelle

Spinelle III: γ-Fe_2O_3 (Maghemit)

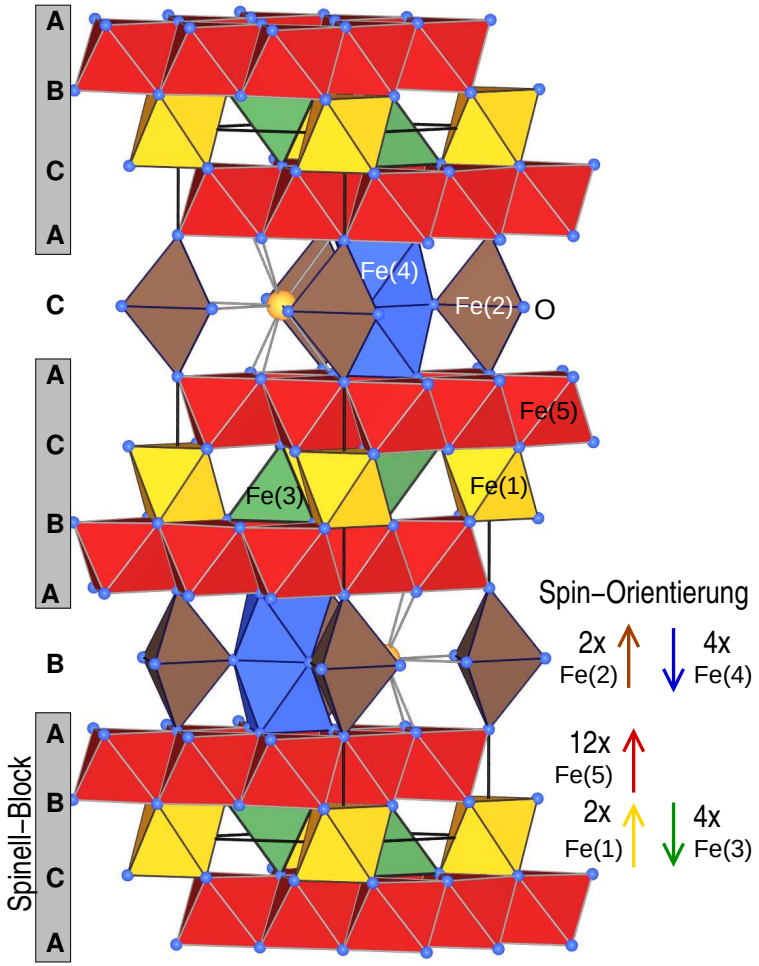
- <u>das</u> Material für DAT-Bänder zur Datenarchivierung
  (T_c = 590-650°C, H_C=0.17 T, M_S = 20-40 kA/m)
- kristallisiert in Nadeln (l=30 nm, d=5 nm)
- Struktur: tetragonal, Raumgruppe $P4_12_12$ (c=3c^*)
- Defektspinell gemäß
  - $A^{2+}B^{3+}{}_2O_4 \xrightarrow{\times 6} A^{2+}{}_6B^{3+}{}_{12}O_{24} \xrightarrow[6A^{2+}\rightarrow 6A^{3+}]{\text{-}2\times B^{3+}} A^{3+}{}_6B^{3+}{}_{10}O_{24} \xrightarrow{/8} [AB]^{3+}{}_2O_3$
- Oktaederstränge mit 2 Defekten pro 12 Oktaeder (|:7 □ 3 □ :|)



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

hexagonale Ferrite/Hartferrite

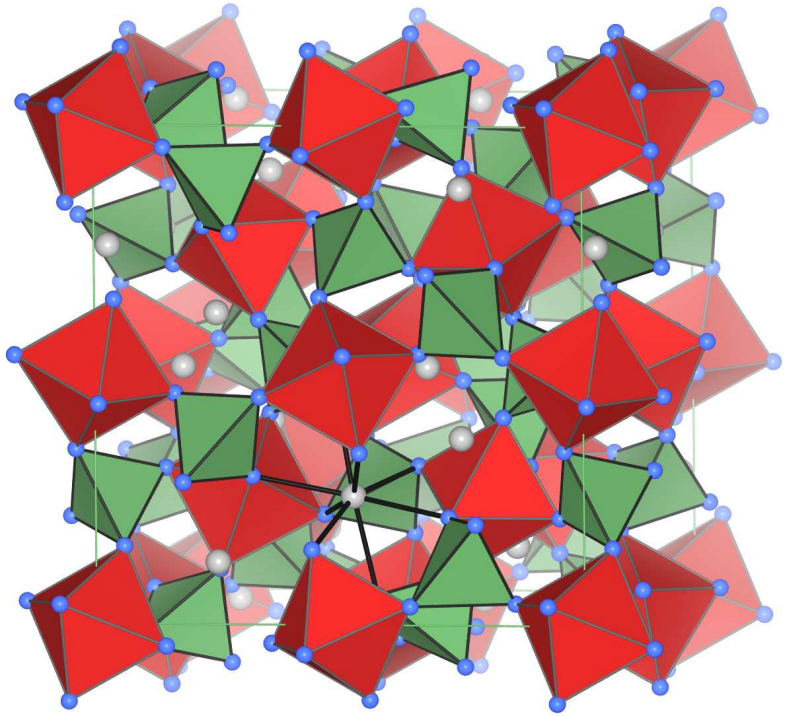
- $BaFe_{12}O_{19}$ und $SrFe_{12}O_{19}$
- seit 1985: Bänder, erste (ED-)Disketten
- ferri-magnetisch, hartmagnetisch, ausgeprägte magnetische Anisotropie
- H_c = 30-190 kA/m, M_R = bis 0.4 T
- hexagonale Struktur, Raumgruppe $P6_3/mmc$, kristallisiert in hexagonalen Plättchen
- O^{2-}: dichte Kugelpackung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



Granate

- allgemeine Formel: $A_3B_2C_3O_{12}$
- Struktur:
  - AlO_6-Oktaeder; SiO_4-Tetraeder
  - fast linear über O-Liganden verknüpft $\mapsto$ guter Superaustausch
- YIG etc, alle ferrimagnetisch $\mapsto$ Hysterese
- kein Problem mit Inversion, da Untergitter mit 2:3 Ionenzahlverhältnis
- Einbau von Seltenerd-Ionen mit hohem Paramagnetismus möglich
- Anwendungen im Hochfrequenz-Bereich (Faraday-Effekt)

	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

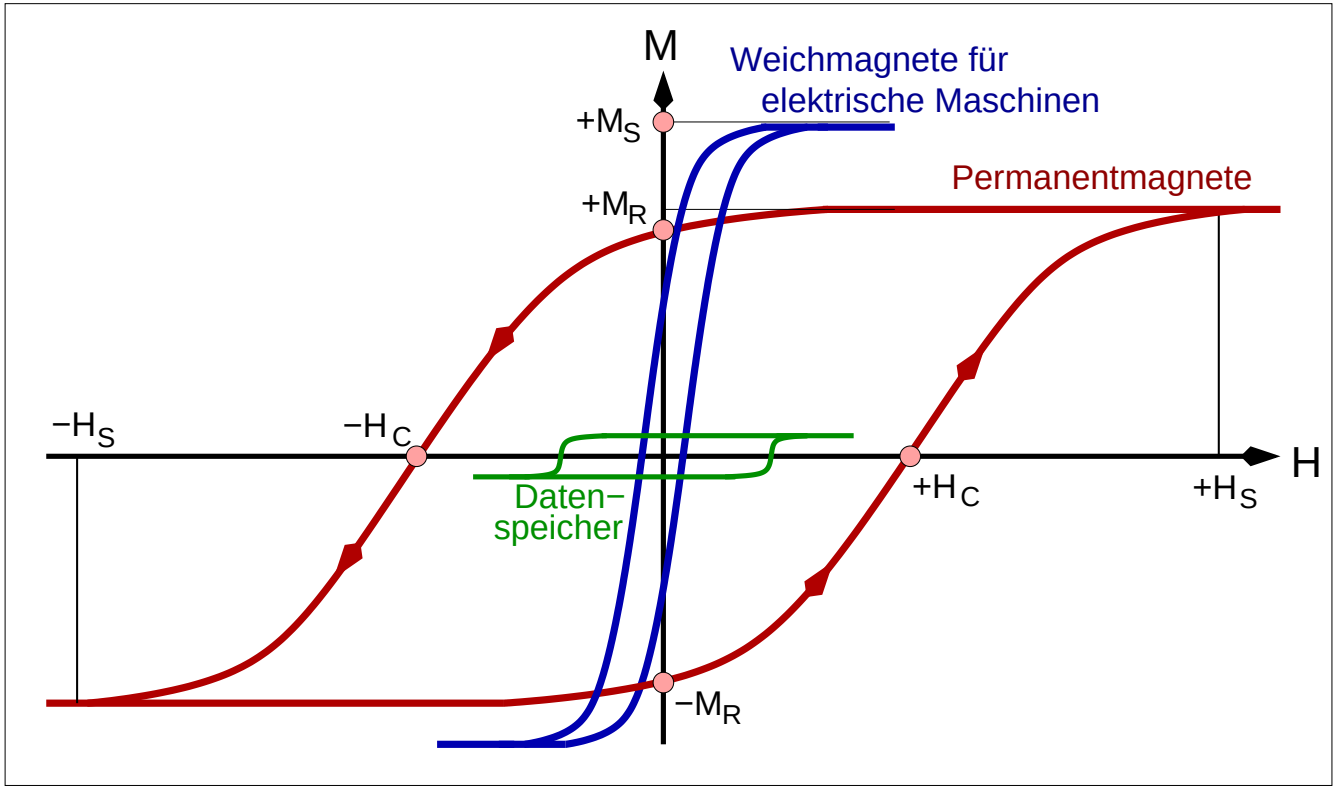


1. Allgemeine Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern
2. Grundlagen des Magnetismus
   - Physikalische Grundlagen
   - Atomarer/molekularer Magnetismus
   - Kollektiver Magnetismus
3. Messung magnetischer Eigenschaften*
   - 'Magnetische Messungen' (SQUID-Magnetometer)
   - Mößbauerspektroskopie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

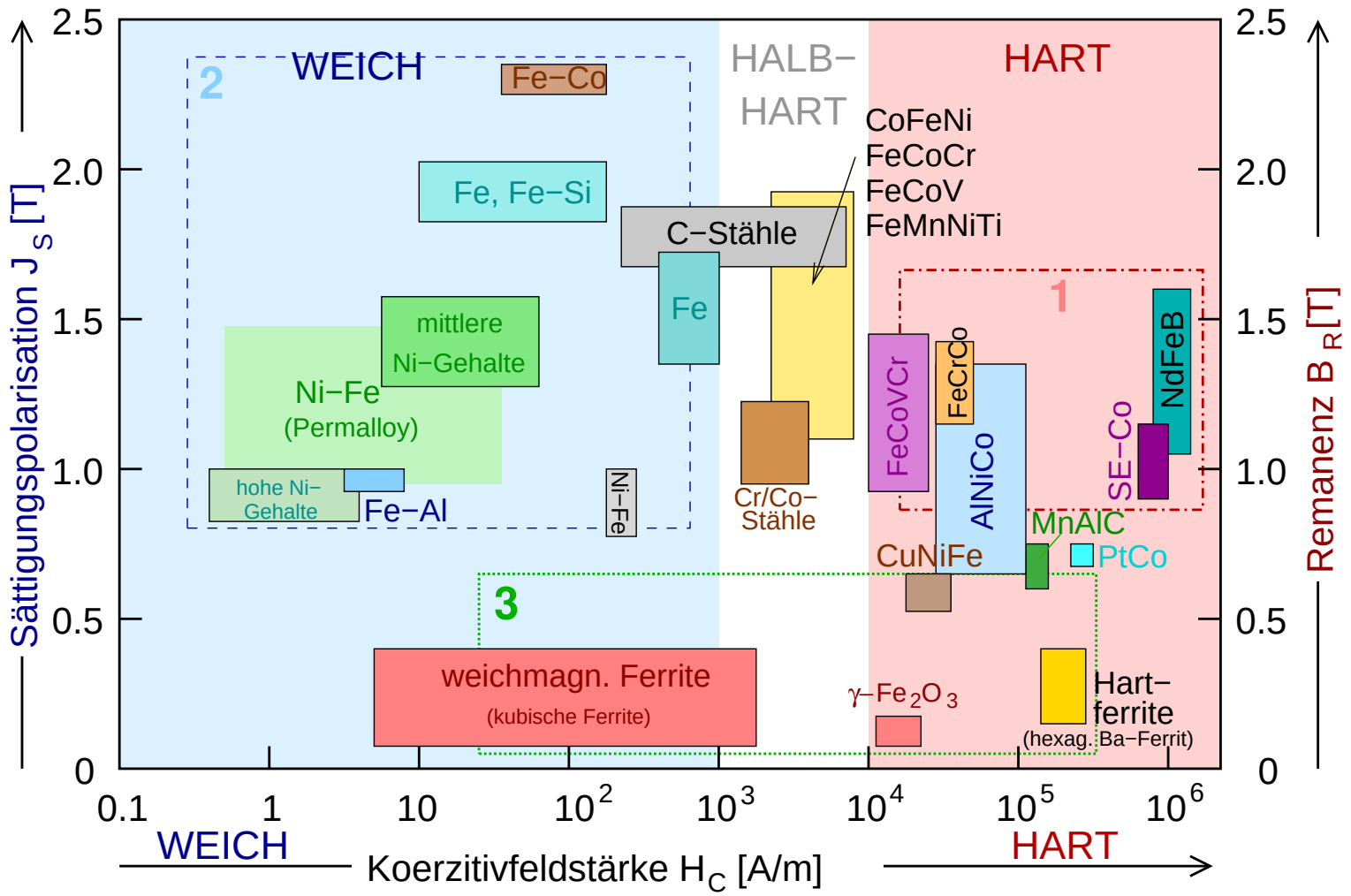
Hysterese-Schleifen nach Anwendungsbereichen

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

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



Magnetmaterialien: Übersicht



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

Magnetmaterialien: physikalische Größen

Anwendung	Material	μ_r -	B_s [T]	H_c [A/m]	M_R [T]	$(\mathrm{B} \cdot \mathrm{H})_{\max}$ [TA/m]	T_c [°C]
Dauer-magnete	$SmCo_5$			760 000	0.95	200 000	725
	$Nd_2Fe_{14}B$			880 000	1.2	360 000	310
Weich-magnete	Fe	5 000	2.14	10-200			770
	45-Permalloy (Fe/Ni)	25 000	1.6	20			
	B2 Ferroxcube $(Ni,Zn)Fe_2O_4$		0.3				
Daten-speicherung	γ-Fe_2O_3			30 000	0.07-0.11		580-650
	γ-Fe_2O_3:Co			60 000	0.08		
	CrO_2			110 000	0.08		120
	$BaFe_{12}O_{19}$			190 000	0.4	20 000	450
	Fe-Pigmente			75 000-130 000	0.28		
	Fe/Co (70/30)			90 000-160 000	0.8-1.3		
	Co:Pt (v. CoPtCrB)			300 000	0.8		

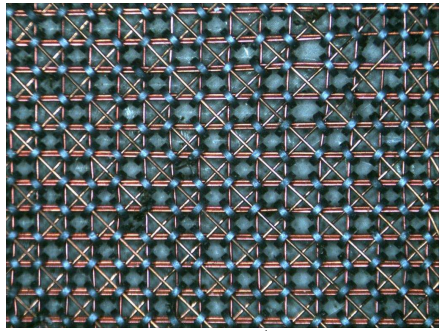
Anwendungen I

1. Dauermagnete (Hartmagnete)
   - große Remanenz, sehr große Koerzitivfeldstärke H_c
   - typische Materialien: $SmCo_5$, $Nd_2Fe_{14}B$ $\Rightarrow$
   - Stator in Elektromotoren/Generatoren
   - (oder für viele andere Sachen)
2. Weichmagnete für die Elektrotechnik
   - Transformatoren, Spulenanker in Motoren und Generatoren (zum Funktionsprinzip)
   - geringe Fläche $M \times H$ (Energie!)
   - d.h. große Sättigungsmagnetisierung M_S bei kleiner Koerzitivfeldstärke H_c
   - geringe elektronische Leitfähigkeit
   - Materialien:
     - Fe mit isolierenden Zwischenschichten
     - 45 Permalloy (Fe/Ni: 55/45)
     - weichmagnetische/kubische Ferrite
3. Datenspeicherung $\Downarrow$

Dauermagnete aus 'NdFeB' ($Nd_2Fe_{14}B$)

Anwendungen II

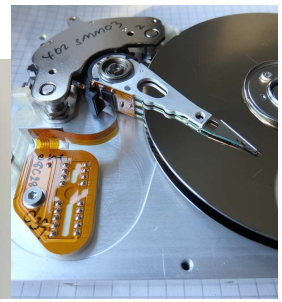
1. Dauermagnete (Hartmagnete)
2. Weichmagnete für die Elektrotechnik
3. Datenspeicherung
   - rechteckige Hysterese-Kurve (1-0)
   - kleines $B \cdot H$, mittelgr. Remanenzen
   - ca. 1960: Kernspeicher aus Mg/Mn-Ferrit (nicht flüchtig!) (zum selber probieren der Funktionsweise)
   - Materialien: für Bänder (und Disketten)
     - Rein-Eisen (H_C=75-140 A/m, M_R = 1 T)
     - CrO_2 (ferromagnetisch, Rutil-Typ)
     - $BaFe_{12}O_{19}$ (z.B. ED-Disketten, 3 μm)
     - γ-Fe_2O_3 (z.B. DD-Disketten, 720 kB; 2 μm)
     - γ-Fe_2O_3 mit 4 % Co (HD-Disketten, 1.44 MB, 1.2 μm; Standardmaterial für Daten-Tapes)
   - Datenarchivierung: Langzeitstabilität, geringer Preis
   - aktuell Standard: 45 TB/Band
   - Materialien: für Festplatten ⇓



Ferrit-Kernspeicher (UNIVAC, 1961)

Musik-Kassette Cr-E II (CrO_2)

3.5” HD-Diskette, ab 1986

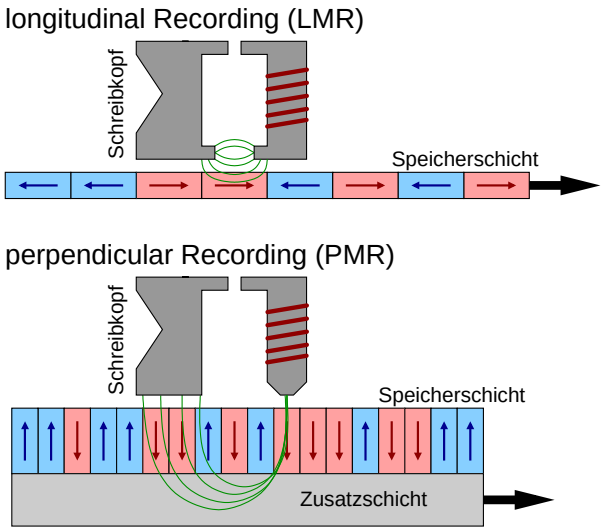


DDS-1-Tape Festplatte (4.3 GB)

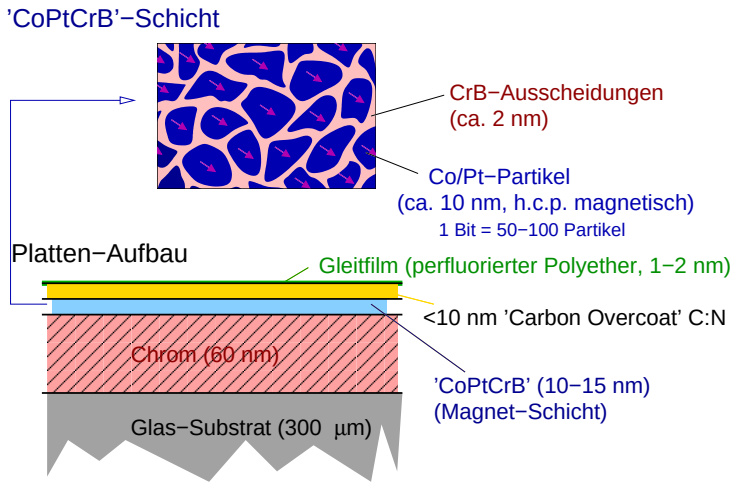
Anwendung III: Festplatten

- 'Longitudinal'/'perpendicular recording' ⇒
- Substrat-Scheibe nicht magnetisch, formstabil, geringe Rauigkeit (< 10 nm): Al, Mg, Glas
- dünne Diamant-Schicht ('carbon overcoat') gegen mechanische Beschädigung
- Magnetmaterialien älterer Platten:
  - Fe-Pt-Legierungen, auch γ-Fe_2O_3
- aktuelle Platten: 'CoPtCrB'-Legierung
  - Magnetmaterial: Co mit 15-25 % Pt (h.c.p.)
  - magnetisierbare Partikel durch CrB-Grenzschichten getrennt ⇒
  - Chrom-Zwischenschicht zum Substrat
  - 1 Bit liegt auf ca. 50-100 Partikeln
- Plattenkapazitäten/Datendichten
  - aktuell: 3.5" Zehnplatter bis 22 TB
  - 50 TB für 2026 angekündigt (Seagate)
- Lesekopf: GMR-Materialien

Videos Fa. Seagate und Erklärung zu Festplatten und MR



Aufzeichnungs-Varianten



schematischer Aufbau einer CoPtCrB-HDD

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

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, γ-Fe_2O_3)
- Anwendungen
  1. Permanentmagnete (hart)
  2. Weichmagnete der E-Technik (weich)
  3. Datenspeicherung

Literatur

- A. R. West: Solid state chemistry and it's application, 2. Aufl., Wiley, 2014
- D. R. Askeland, W. Wright: Science and engineering of materials, 7. Aufl., Cengage Learning, 2021
- R. D. Tilley: Understanding solids: The science of materials, 3. Aufl., Wiley, 2021.
- W. D. Callister, R. W. Rethwisch, Fundamentals of Materials Science and Engineering. An integrated approach, 5. Ed., 2015.
- Lehrbücher der Physik
- Lehrbücher der Festkörperphysik, z.B.
  - Ch. Kittel: Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg.
  - R. Gross, A. Marx: Festkörperphysik, DeGruyter, 2014.
  - N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, D. Wei: Solid state Physics, Cengage Learning Asia, 2016.
- H. Lueken: Magnetochemie, Teubner Studienbücher Chemie (1999).
- auf ruby (CR): Materialien/PDFs zu den Vorlesungen:
  - FK-Chemie (SS 22)
  - Lanthanoide (WS 21/22)
  - Intermetallische Phasen u.A. der Lanthanoide (PDF) (SS 25)

DANKE!