13. Lanthanoide

Intermetallische Phasen der Lanthanoide, Magnetmaterialien

Vorlesung Intermetallische Phasen, Sommersemester 2026

Stefanie Gärtner (UR), Constantin Hoch (LMU), Caroline Röhr (ALU)

13. Lanthanoide

Einleitung

Atomare Eigenschaften

Elementare Metalle

Legierungen

Magnet-Materialien

Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung

Magnetische Kopplungen

Materialien

Weitere *Ln*-Materialien

ENDE

1. Einleitung

2. Atomare Eigenschaften (f-Orbitale, Termsymbole)

3. Elementare Metalle

4. Legierungsbildung: Übersicht

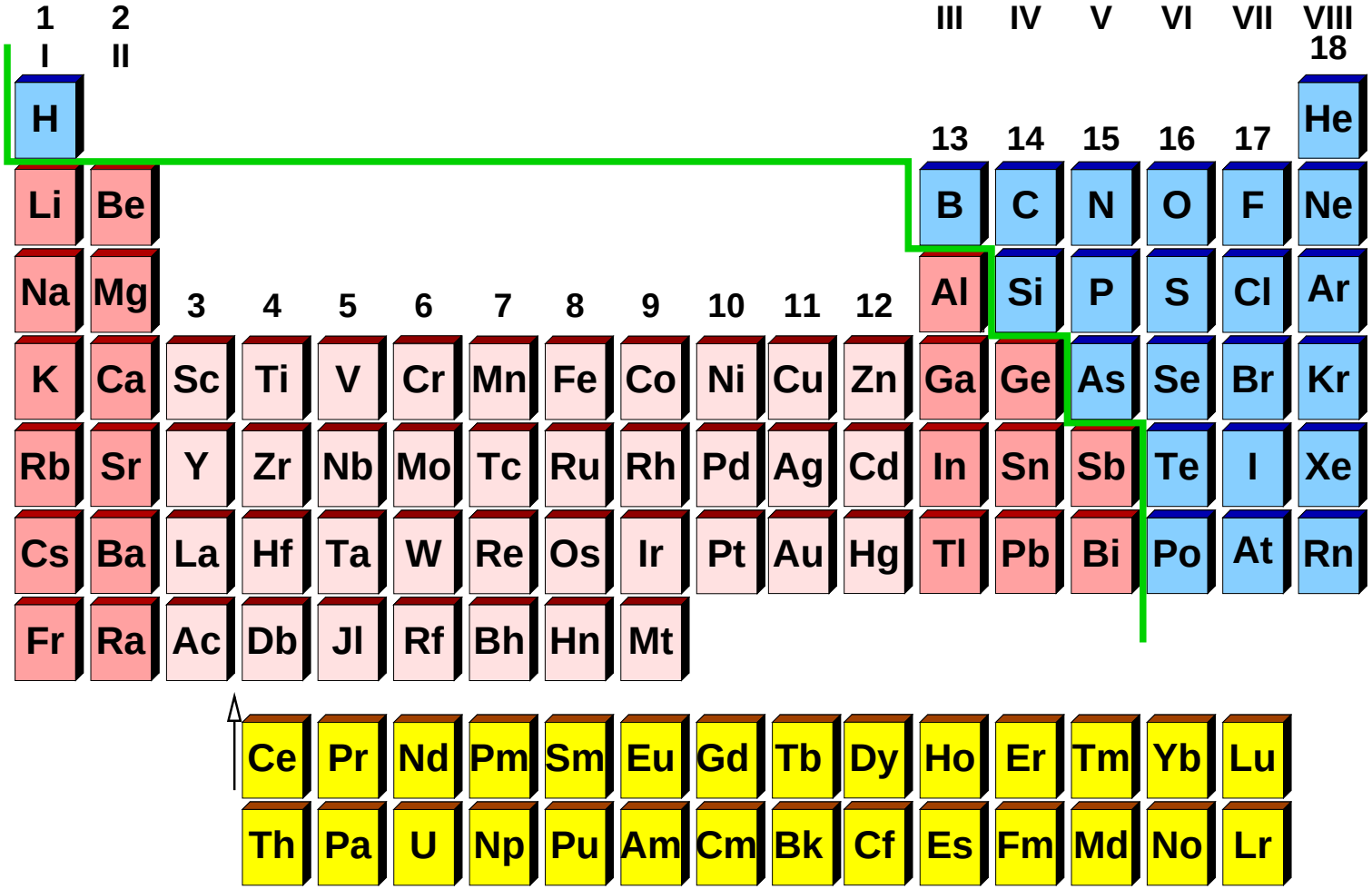
5. Magnetmaterialien
   - Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)
   - Grundlagen des Magnetismus
   - Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)
   - Magnetische Kopplungen in Legierungen
   - Materialien

6. Weitere Ln-Materialien

7. ENDE

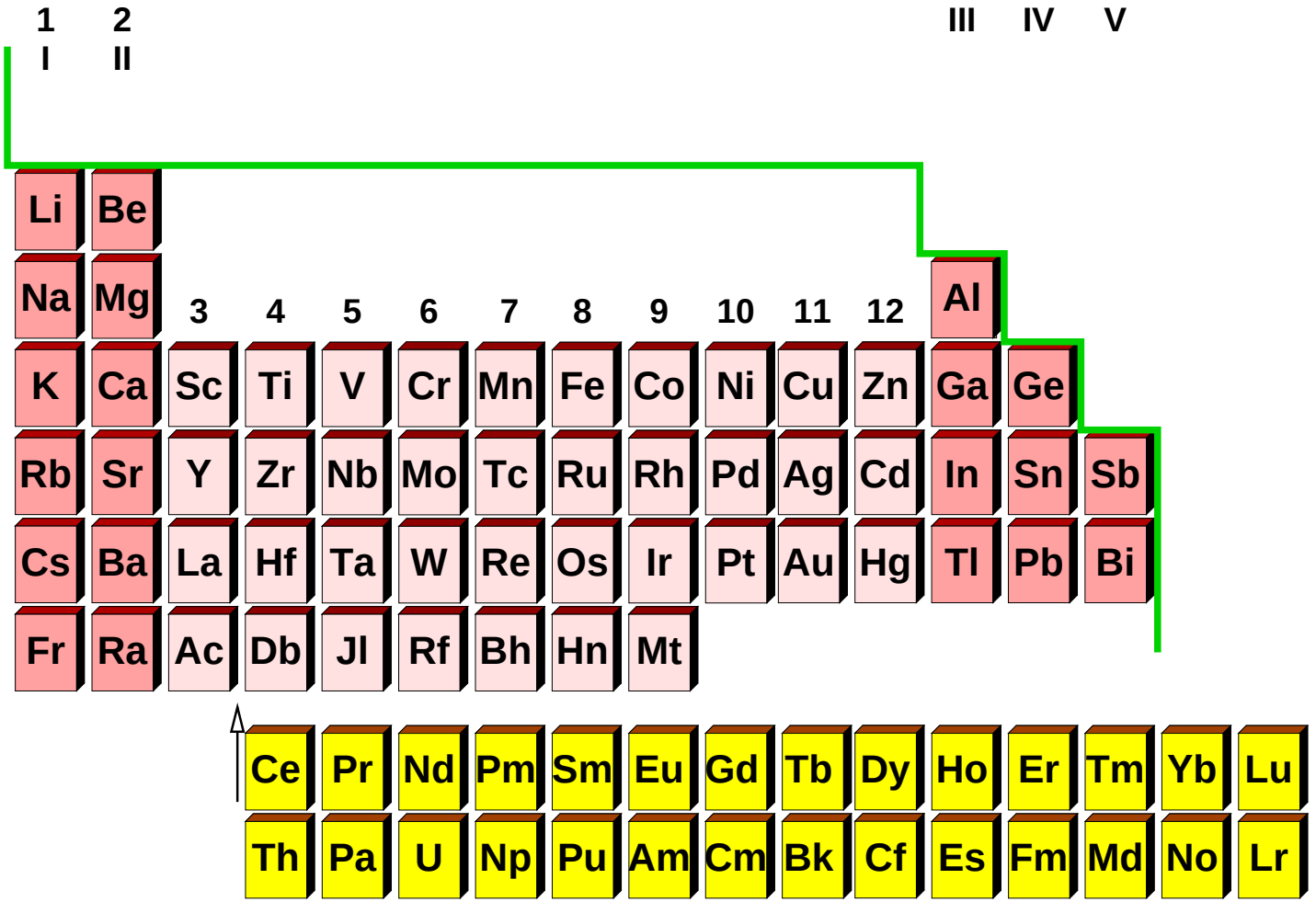
1. Einleitung
2. Atomare Eigenschaften (f-Orbitale, Termsymbole)
3. Elementare Metalle
4. Legierungsbildung: Übersicht
5. Magnetmaterialien
   - Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)
   - Grundlagen des Magnetismus
   - Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)
   - Magnetische Kopplungen in Legierungen
   - Materialien
6. Weitere Ln-Materialien
7. ENDE

PSE: Einordnung der Lanthanoid-Elemente



Einleitung
Atomare Eigenschaften
Elementare Metalle
Legierungen
Magnet-Materialien
Klassifizierung physikalischer Materialeigen-schaften (Wdh.)
Grundlagen des Magnetismus
Anwendung
Magnetische Kopplungen
Materialien
Weitere *Ln*-Materialien
ENDE

PSE: Einordnung der Lanthanoid-Elemente



Einleitung

Atomare Eigenschaften

Elementare Metalle

Legierungen

Magnet-Materialien

Klassifizierung physikalischer Materialeigen-schaften (Wdh.)

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung

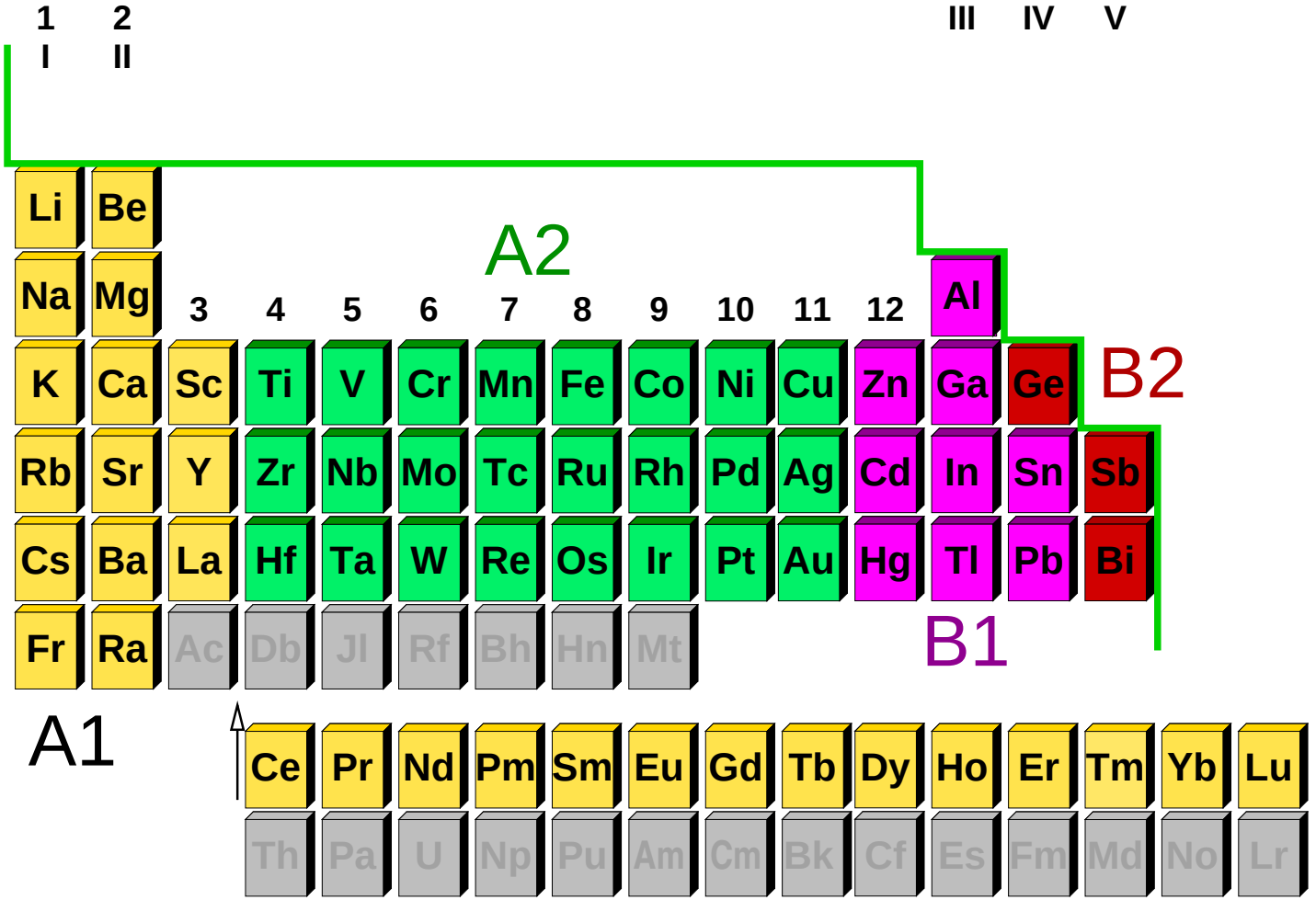
Magnetische Kopplungen

Materialien

Weitere *Ln*-Materialien

ENDE

PSE: Einordnung der Lanthanoid-Elemente



Einleitung
Atomare Eigenschaften
Elementare Metalle
Legierungen
Magnet-Materialien
Klassifizierung physikalischer Materialeigen-schaften (Wdh.)
Grundlagen des Magnetismus
Anwendung
Magnetische Kopplungen
Materialien
Weitere *Ln*-Materialien
ENDE

1 Einleitung

2 Atomare Eigenschaften (f-Orbitale, Termsymbole)

3 Elementare Metalle

4 Legierungsbildung: Übersicht

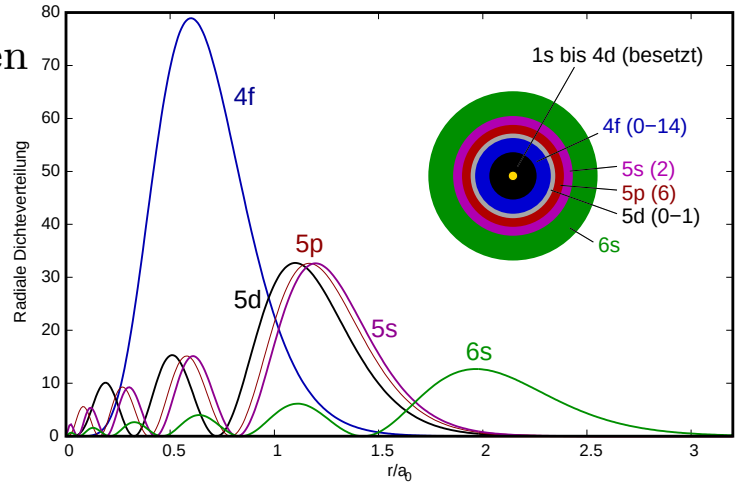
5 Magnetmaterialien
- Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)
- Grundlagen des Magnetismus
- Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)
- Magnetische Kopplungen in Legierungen
- Materialien

6 Weitere Ln-Materialien

7 ENDE

f-Zustände: Radiale Dichten

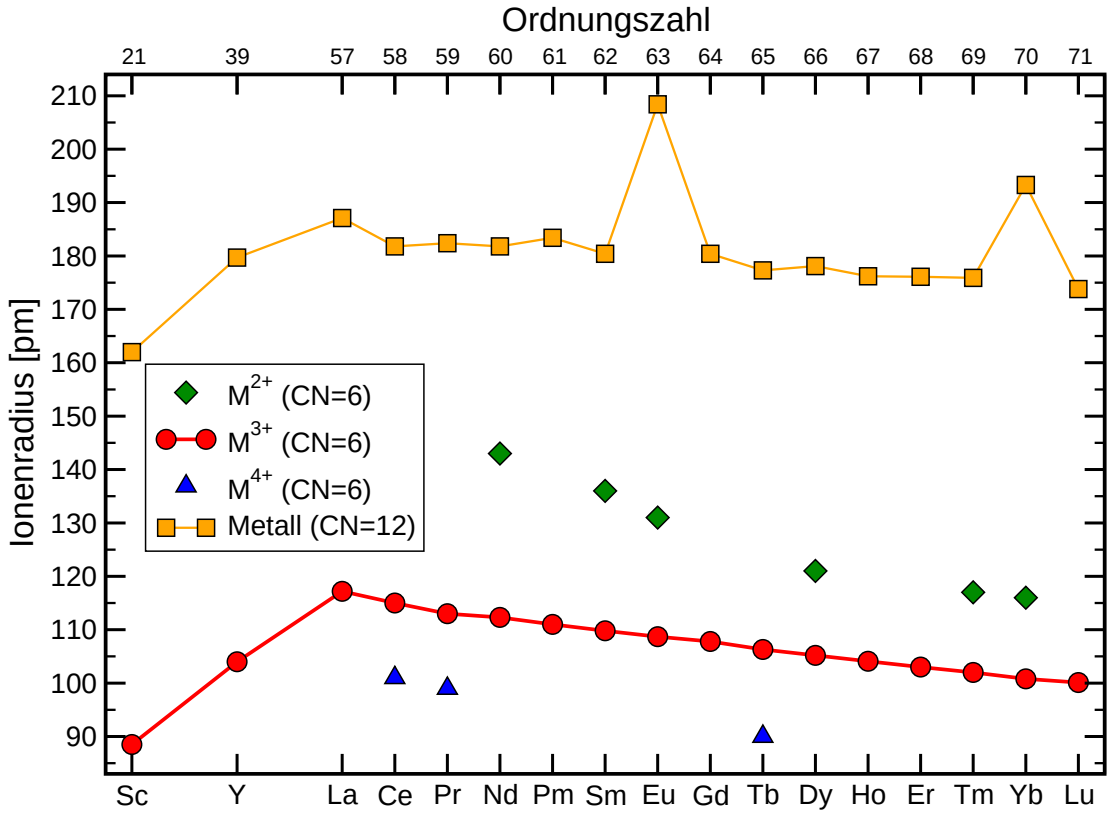
- Ln: Auffüllung der sieben $4f$-Niveaus (n=4, l=3, $m_l = +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$)
- von Ce^0: [Xe] $6s^2 5d^1 4f^1$ bis Lu^0: [Xe] $6s^2 5d^1 4f^{14}$
- radiale Wahrscheinlichkeitsdichten: f-Zustände nicht ausgedehnt (• qmatom)
- $4f$: keine Knoten



- 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)

Metall- und Ionen-Radien

- Lanthanoiden-Kontraktion



13. Lanthanoide

Einleitung

Atomare Eigenschaften

Elementare Metalle

Legierungen

Magnet-Materialien

Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung

Magnetische Kopplungen

Materialien

Weitere *Ln*-Materialien

ENDE

Formen der f-Orbitale

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

1. $Y_{3,-3} = f_{y(3x^2-y^2)} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{35}{2\pi}}\frac{(3x^2-y^2)y}{r^3}$ VRML
2. $Y_{3,-2} = f_{xyz} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{105}{\pi}}\frac{xyz}{r^3}$ VRML
3. $Y_{3,-1} = f_{yz^2} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{21}{2\pi}}\frac{y(4z^2-x^2-y^2)}{r^3}$ VRML
4. $Y_{3,0} = f_{z^3} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}}\frac{z(2z^2-3x^2-3y^2)}{r^3}$ VRML
5. $Y_{3,1} = f_{xz^2} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{21}{2\pi}}\frac{x(4z^2-x^2-y^2)}{r^3}$
6. $Y_{3,2} = f_{z(x^2-y^2)} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{\pi}}\frac{z(x^2-y^2)}{r^3}$ VRML
7. $Y_{3,3} = f_{x(x^2-3y^2)} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{35}{2\pi}}\frac{(x^2-3y^2)x}{r^3}$ VRML

- qmatom-Applet
- Orbitron (statische Bilder)

13. Lanthanoide

Einleitung

Atomare Eigenschaften

Elementare Metalle

Legierungen

Magnet-Materialien

Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung

Magnetische Kopplungen

Materialien

Weitere *Ln*-Materialien

ENDE

Formen der f-Orbitale im kubischen Ligandenfeld

Linear-Kombinationen im kubischen = oktaedrischen Ligandenfeld:

t_{1u} 3 × 'Zwillingsschnuller'

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

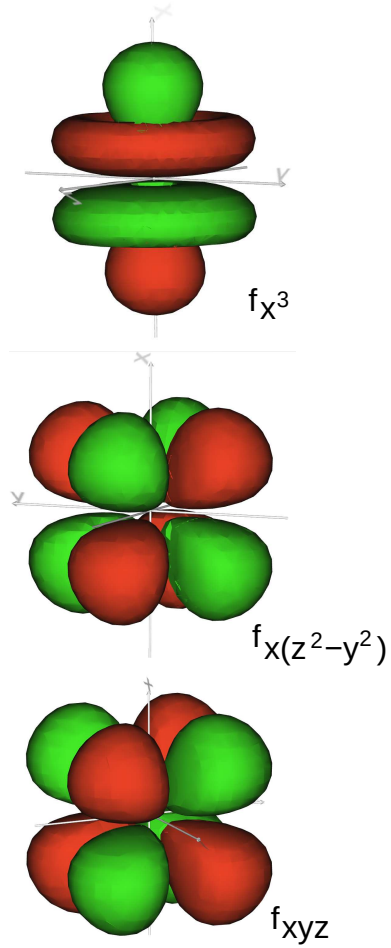
t_{2u} 3 × Würfel, z.T. auf den Achsdiagonalen

- $f_{z(x^2-y^2)} = f_{z(x^2-y^2)}$ 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 × Würfel, alle Orbitallappen zwischen den Achsen

- $f_{xyz} = f_{xyz}$ VRML

- Orbitron (statische Bilder)



13. Lanthanoide

Einleitung

Atomare Eigenschaften

Elementare Metalle

Legierungen

Magnet-Materialien

Klassifizierung physikalischer Materialeigen-schaften (Wdh.)

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung

Magnetische Kopplungen

Materialien

Weitere *Ln*-Materialien

ENDE

Spin-Bahn-Kopplung, Termsymbole, Mikrozustände

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

$$\vec{J} = \vec{S} + \vec{L} = \Sigma_i \vec{s_i} + \Sigma_i \vec{l_i}$$

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

Einleitung
Atomare Eigenschaften
Elementare Metalle
Legierungen
Magnet-Materialien
Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)
Grundlagen des Magnetismus
Anwendung
Magnetische Kopplungen
Materialien
Weitere *Ln*-Materialien
ENDE

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

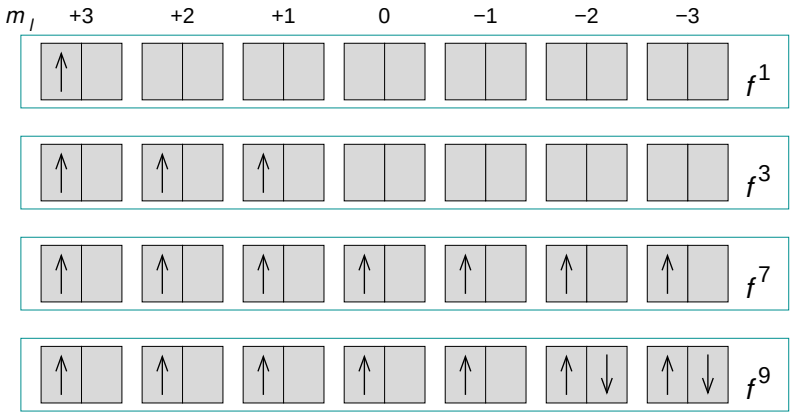
- Beispiele

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

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

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

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

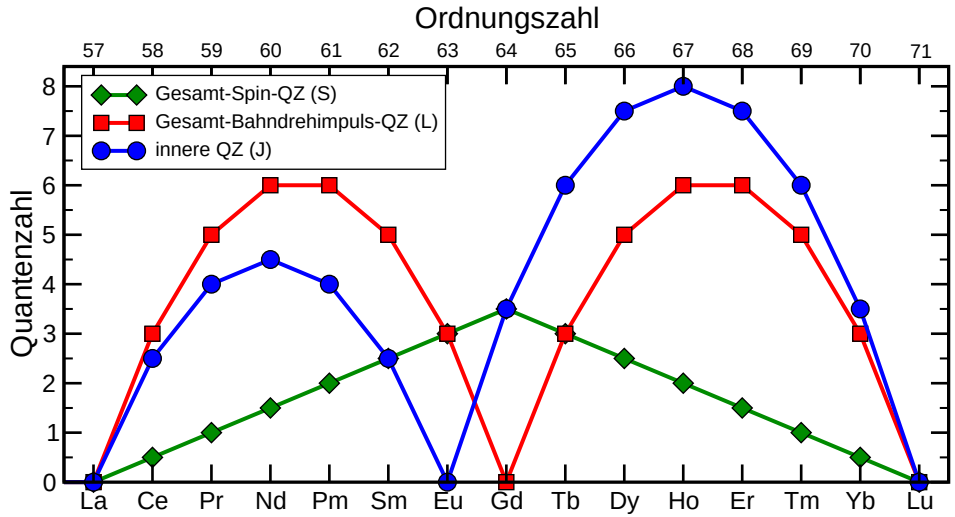


Einleitung
Atomare Eigenschaften
Elementare Metalle
Legierungen
Magnet-Materialien
Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)
Grundlagen des Magnetismus
Anwendung
Magnetische Kopplungen
Materialien
Weitere *Ln*-Materialien
ENDE

Grundterme der 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



13. Lanthanoide

Einleitung

Atomare Eigenschaften

Elementare Metalle

Legierungen

Magnet-Materialien

Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung

Magnetische Kopplungen

Materialien

Weitere Ln-Materialien

ENDE

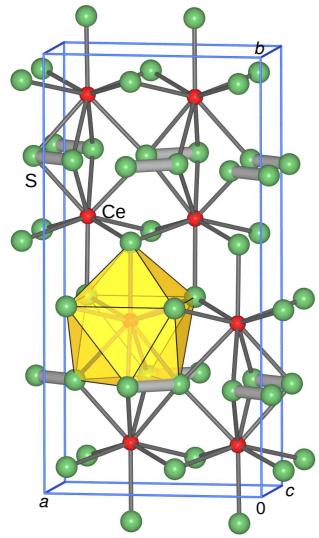
Magnetische Eigenschaften der Ln^{3+}-Ionen

- 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)

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

- beobachtete Werte i.A. in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Grundzustandswerten
- z.B. für Ce^{3+} mit ${}^2F_{\frac{5}{2}}$ 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
Klassifizierung physikalischer Materialeigen-schaften (Wdh.)
Grundlagen des Magnetismus
Anwendung
Magnetische Kopplungen
Materialien
Weitere Ln-Materialien
ENDE

1 Einleitung

2 Atomare Eigenschaften (f-Orbitale, Termsymbole)

3 Elementare Metalle

4 Legierungsbildung: Übersicht

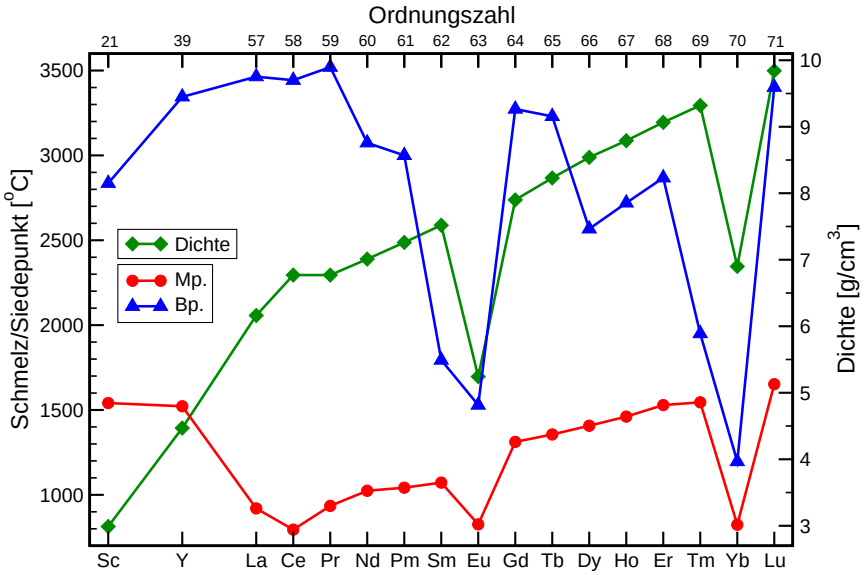
5 Magnetmaterialien
- Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)
- Grundlagen des Magnetismus
- Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)
- Magnetische Kopplungen in Legierungen
- Materialien

6 Weitere Ln-Materialien

7 ENDE

Eigenschaften der Elemente

- elektropositive Elemente:
  $\chi = 1.08$ (La) - 1.14 (Lu)
  $E^0(Ln^{3+/0}) = -2.4 \ldots -1.99$ V
- Schmelzpunkte: 700 bis 1600 °C
- hohe Dichte: $\rho = 6.15$-9.8 g/cm^3
- zum Vergleich:
  Al: Mp: 660 °C, $\rho = 2.70$ g/cm^3
  Ca: Mp: 839 °C, $\rho = 1.54$ g/cm^3
- (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

13. Lanthanoide

Einleitung

Atomare Eigenschaften

Elementare Metalle

Legierungen

Magnet-Materialien

Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung

Magnetische Kopplungen

Materialien

Weitere *Ln*-Materialien

ENDE

Verfahren zur Gewinnung der reinen Metalle

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
   - $T = 700$ °C, $U = 9$ bis 12 V, $I = 1500$ bis 50000 A
   - Fe-, Graphit-, Mo-, W- oder Ta-Tiegel
   - kontinuierliche oder diskontinuierliche Prozesse
2. Schmelzfluss-Elektrolyse der Fluoride
   - ähnlich Al-Elektrolyse
   - Schmelze aus LiF, BaF_2 und LnF_3
   - kontinuierliche Zugabe von Ln_2O_3 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
Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)
Grundlagen des Magnetismus
Anwendung
Magnetische Kopplungen
Materialien
Weitere *Ln*-Materialien
ENDE

Strukturen der Metalle

- 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: α-U-Typ
- Hochdruck-Formen: $\Downarrow$

13. Lanthanoide

Einleitung

Atomare Eigenschaften

Elementare Metalle

Legierungen

Magnet-Materialien

Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung

Magnetische Kopplungen

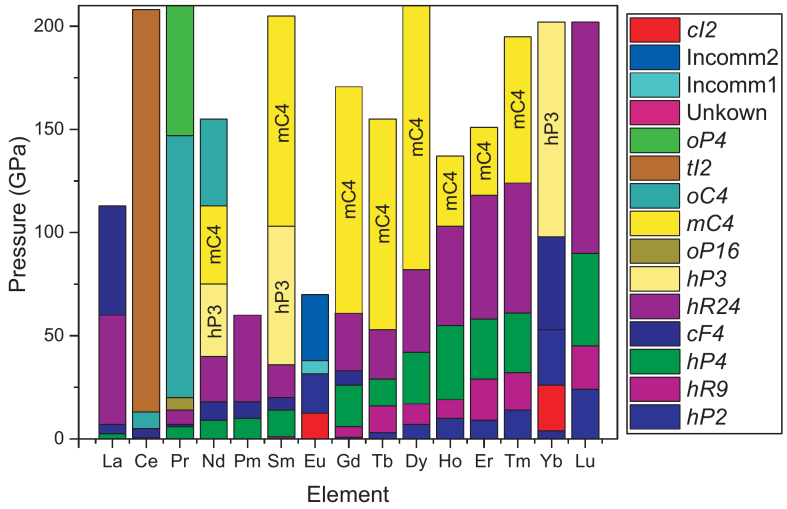
Materialien

Weitere *Ln*-Materialien

ENDE

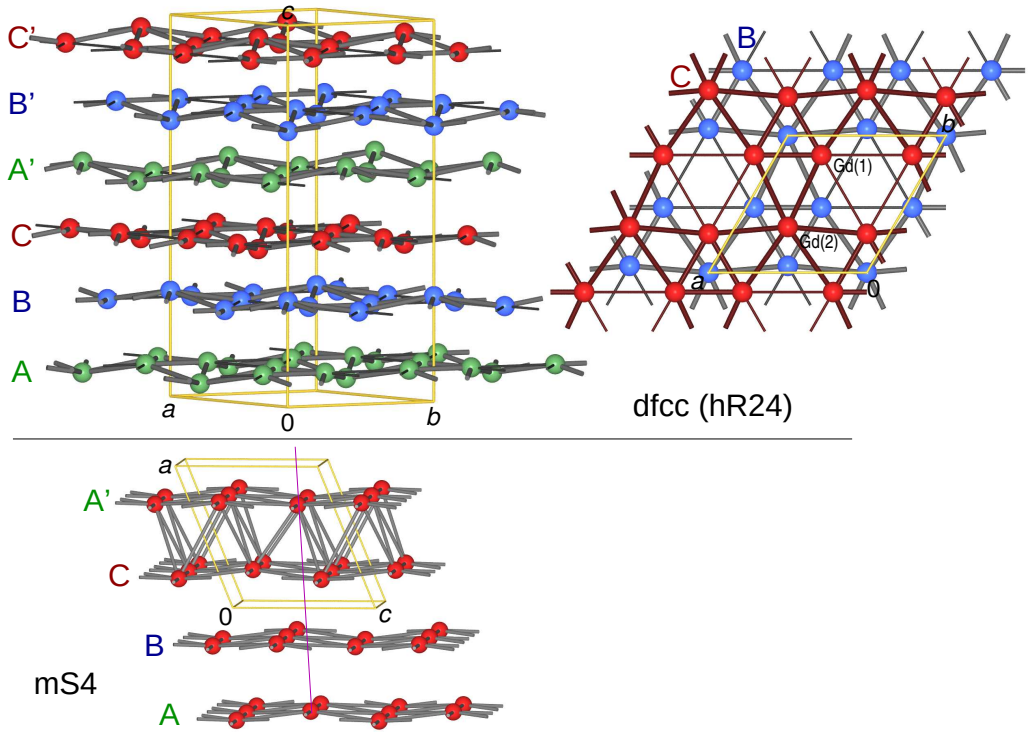
Strukturen der Metalle: Hochdruckformen

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



- Bsp: Gadolinium (V/Ln, 10^6 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)



13. Lanthanoide

Einleitung

Atomare Eigenschaften

Elementare Metalle

Legierungen

Magnet-Materialien

Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung

Magnetische Kopplungen

Materialien

Weitere Ln-Materialien

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^{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	$^1S_0$	$^2F_{\frac{5}{2}}$	$^3H_4$	$^4I_{\frac{9}{2}}$	$^5I_4$	$^6H_{\frac{5}{2}}$	$^7F_0$	$^8S_{\frac{7}{2}}$
$\mu_{\mathbf{mag}}$	0	2.54	3.58	3.62	2.68	0.85	0	7.94
$\mu_{\mathbf{exp}}$ **(Metall)**	0	2.3	3.5	3.7	–	2.1	8.3	7.8
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		$^7F_6$	$^6H_{\frac{15}{2}}$	$^5I_8$	$^4I_{\frac{15}{2}}$	$^3H_6$	$^2F_{\frac{7}{2}}$	$^1S_0$
$\mu_{\mathbf{mag}}$		9.72	10.65	10.60	9.58	7.56	4.54	0
$\mu_{\mathbf{exp}}$ **(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)

Einleitung
Atomare Eigenschaften
Elementare Metalle
Legierungen
Magnet-Materialien
Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)
Grundlagen des Magnetismus
Anwendung
Magnetische Kopplungen
Materialien
Weitere *Ln*-Materialien
ENDE

Kollektive magnetische Wechselwirkungen

RT paramagnetisch (außer Gd, s.u.)

<RT komplexe magnetische Ordnungen:

- s–f/RKKY-Austauschwechselwirkung
  - hohe Ln-Spinmomente
    $\mapsto$ Polarisation der Leitungselektronen
    $\mapsto$ Einfluss auf $\vec{S}$ der Nachbar-Atome
    $\mapsto$ gem. Werte z.T. $>$ atomare μ(J)
  - Grösse der WW fällt mit R^3_{Ln-Ln}

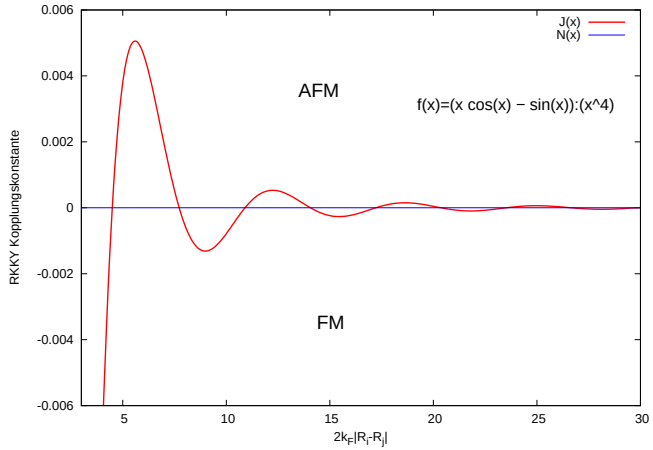
$$H_{ij} = \frac{\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j}{4} \frac{|\Delta_{k_F}|^2 m_*}{(2\pi)^3 R_{ij}^4 \hbar^2} \left[2k_F R_{ij} \cos(2k_F R_{ij}) - \sin(2k_F R_{ij})\right]$$

    $\mapsto$ frühe Ln = kleine Ordnungstemperaturen
  - Vorzeichen der WW wechselnd
    $\mapsto$ FM und AFM Ordnungen möglich

Ce-Eu: AFM

Gd-Tm: mittleres T: AFM, kleineres T: FM

- schwerere Ln/kleine T/hex. Strukturen
  $\mapsto$ nichtkollineare magn. Ordnungen



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

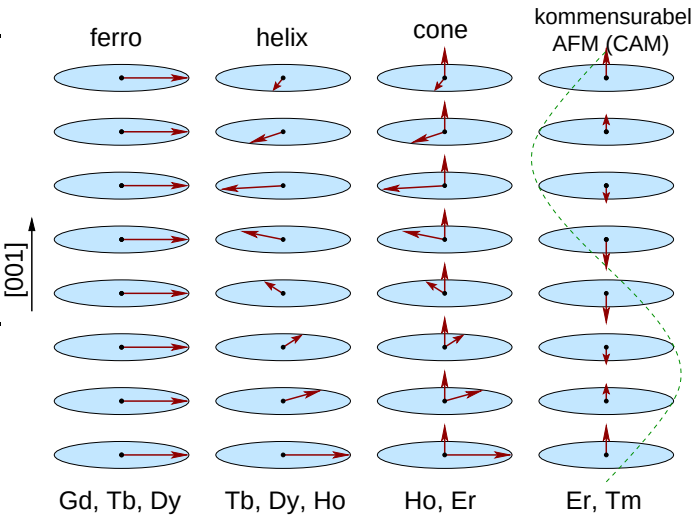
R_{ij}: Abstand der Atome i, j

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

Δ: Kopplungskonstante für die WW zwischen lokalisierten und Leitungselektronen

Kollektive magnetische Wechselwirkungen, Forts.

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



magn. Ordnungen in späten Ln

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)

13. Lanthanoide

Einleitung

Atomare Eigenschaften

Elementare Metalle

Legierungen

Magnet-Materialien

Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung

Magnetische Kopplungen

Materialien

Weitere Ln-Materialien

ENDE

1 Einleitung

2 Atomare Eigenschaften (f-Orbitale, Termsymbole)

3 Elementare Metalle

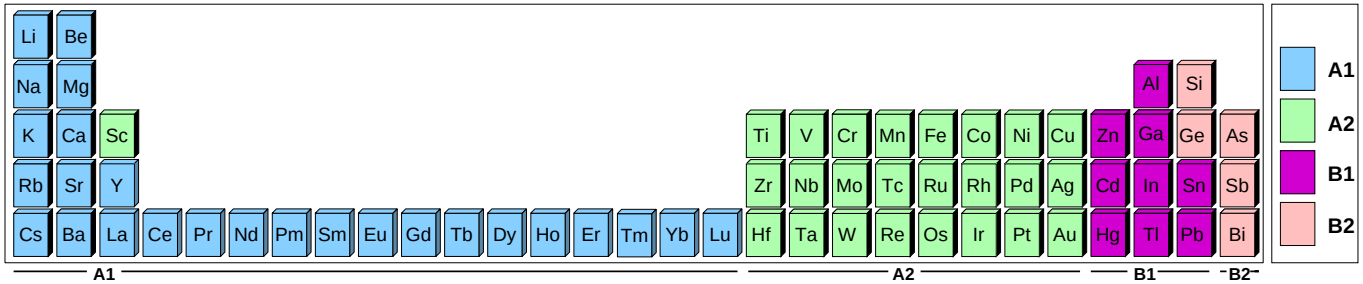
4 Legierungsbildung: Übersicht

5 Magnetmaterialien
- Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)
- Grundlagen des Magnetismus
- Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)
- Magnetische Kopplungen in Legierungen
- Materialien

6 Weitere Ln-Materialien

7 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

13. Lanthanoide

Einleitung

Atomare Eigenschaften

Elementare Metalle

Legierungen

Magnet-Materialien

Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung

Magnetische Kopplungen

Materialien

Weitere *Ln*-Materialien

ENDE

Legierungen mit interessanten Eigenschaften/Anwendungen

- Beispiele für anwendungsrelevante *Ln*-Legierungen
  - $SmCo_5$, Sm_2Co_{17} und $Nd_2Fe_{14}B$ als Magnetmateralien
  - $Gd_5Ge_2Si_2$ 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.

Einleitung
Atomare Eigenschaften
Elementare Metalle
Legierungen
Magnet-Materialien
Klassifizierung physikalischer Materialeigen-schaften (Wdh.)
Grundlagen des Magnetismus
Anwendung
Magnetische Kopplungen
Materialien
Weitere *Ln*-Materialien
ENDE

1 Einleitung

2 Atomare Eigenschaften (f-Orbitale, Termsymbole)

3 Elementare Metalle

4 Legierungsbildung: Übersicht

5 Magnetmaterialien
- Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)
- Grundlagen des Magnetismus
- Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)
- Magnetische Kopplungen in Legierungen
- Materialien

6 Weitere Ln-Materialien

7 ENDE

1 Einleitung

2 Atomare Eigenschaften (f-Orbitale, Termsymbole)

3 Elementare Metalle

4 Legierungsbildung: Übersicht

5 Magnetmaterialien

Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)

Magnetische Kopplungen in Legierungen

Materialien

6 Weitere Ln-Materialien

7 ENDE

Wdh.: Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften

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

① Polarisations-Eigenschaften

- 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 $\Rightarrow$
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

13. Lanthanoide
Einleitung
Atomare Eigenschaften
Elementare Metalle
Legierungen
Magnet-Materialien
Klassifizierung physikalischer Materialeigen-schaften (Wdh.)
Grundlagen des Magnetismus
Anwendung
Magnetische Kopplungen
Materialien
Weitere *Ln*-Materialien
ENDE

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

Einleitung
Atomare Eigenschaften
Elementare Metalle
Legierungen
Magnet-Materialien
Klassifizierung physikalischer Materialeigen-schaften (Wdh.)
Grundlagen des Magnetismus
Anwendung
Magnetische Kopplungen
Materialien
Weitere *Ln*-Materialien
ENDE

Übersicht: Polarisations-Eigenschaften[1]

.	Feldgröße X			
Mengen größe $Y \Downarrow$	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 $\chi_{i,j,k,l}^{\epsilon\sigma} = \frac{\delta \epsilon}{\delta \sigma}$ Elastizitäts-/ YOUNG-Moduln

13. Lanthanoide

Einleitung

Atomare Eigenschaften

Elementare Metalle

Legierungen

Magnet-Materialien

Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung

Magnetische Kopplungen

Materialien

Weitere *Ln*-Materialien

ENDE

1 Einleitung

2 Atomare Eigenschaften (f-Orbitale, Termsymbole)

3 Elementare Metalle

4 Legierungsbildung: Übersicht

5 Magnetmaterialien
- Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)
- Grundlagen des Magnetismus
- Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)
- Magnetische Kopplungen in Legierungen
- Materialien

6 Weitere Ln-Materialien

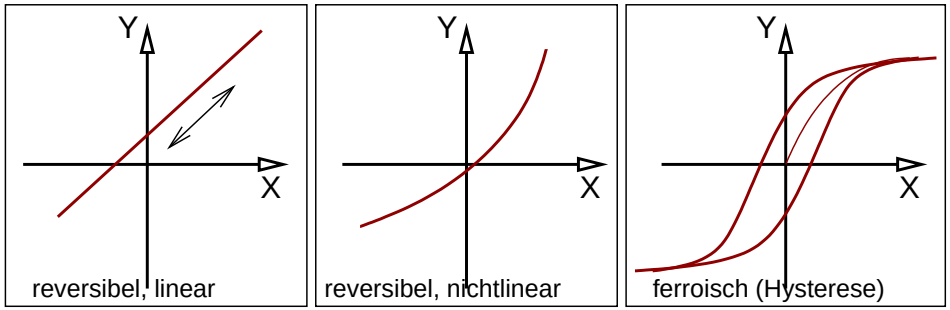
7 ENDE

Magnetismus: Grundlagen

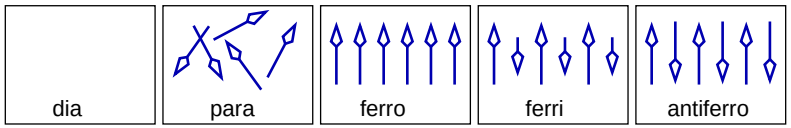
- im Vakuum
  - magnetische Feldstärke (Erregung): H (in [A/m])
  - $\mapsto$ magnetische Induktion (Flußdichte): B (in [T = Vs/m^2])
  - $B = \mu_o H$ ❶ mit der magnetischen Feldkonstante μ_0=4$\pi\cdot$10^{-7}Vs/Am
- mit Materie (im homogenen Magnetfeld)
  - statt $B = B_{\text{aussen}}$ ist im Innern 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):
    $M = \frac{J}{\mu_0} = \chi_m H$

Einleitung
Atomare Eigenschaften
Elementare Metalle
Legierungen
Magnet-Materialien
Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)
Grundlagen des Magnetismus
Anwendung
Magnetische Kopplungen
Materialien
Weitere *Ln*-Materialien
ENDE

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
  - zusätzlich: nichtkollineare Spinstrukturen (s.o.)

13. Lanthanoide

Einleitung

Atomare Eigenschaften

Elementare Metalle

Legierungen

Magnet-Materialien

Klassifizierung physikalischer Materialeigen-schaften (Wdh.)

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung

Magnetische Kopplungen

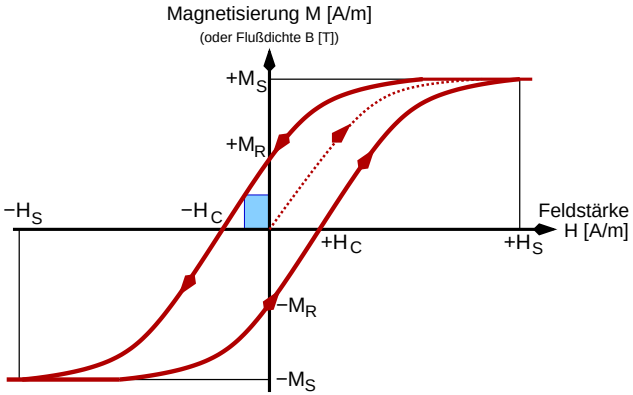
Materialien

Weitere *Ln*-Materialien

ENDE

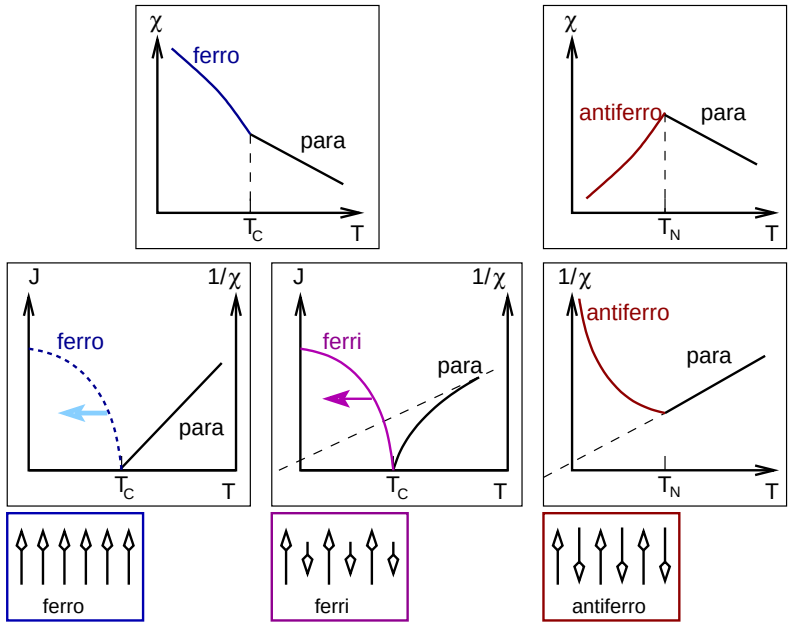
Ferroische Eigenschaften: Hysterese

- 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 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'
- $[\frac{\mathrm{A}}{\mathrm{m}}\ \mathrm{T} = \frac{\mathrm{A}}{\mathrm{m}}\frac{\mathrm{Vs}}{\mathrm{m}^2} = \frac{\mathrm{AVs}}{\mathrm{m}^3} = \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{m}^3}]$

T-Abhängigkeit kollektiver magnetischer Eigenschaften



- para-magnetisch, mit paralleler/antiparalleler Wechselwirkung der Spins
  - Curie-Weiss-Gesetz: $\chi_{\text{para}} = \frac{C}{T-\theta}$
  - θ: paramagnetische Curie-Temperatur (Weiss-Konstante)
    - $\oplus$ bei paralleler ($\uparrow\uparrow$), $\ominus$ bei antiparalleler ($\uparrow\downarrow$) WW
- ferro-magnetisch (T_C: Curie-Temperatur)

  $<T_C$ χ fällt mit steigendem $T \mapsto$ Unordnung durch thermische Bewegung
- antiferro-magnetisch (T_N: Néel-Temperatur)

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

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

13. Lanthanoide

Einleitung

Atomare Eigenschaften

Elementare Metalle

Legierungen

Magnet-Materialien

Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung

Magnetische Kopplungen

Materialien

Weitere *Ln*-Materialien

ENDE

1 Einleitung

2 Atomare Eigenschaften (f-Orbitale, Termsymbole)

3 Elementare Metalle

4 Legierungsbildung: Übersicht

5 Magnetmaterialien
- Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)
- Grundlagen des Magnetismus
- Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)
- Magnetische Kopplungen in Legierungen
- Materialien

6 Weitere Ln-Materialien

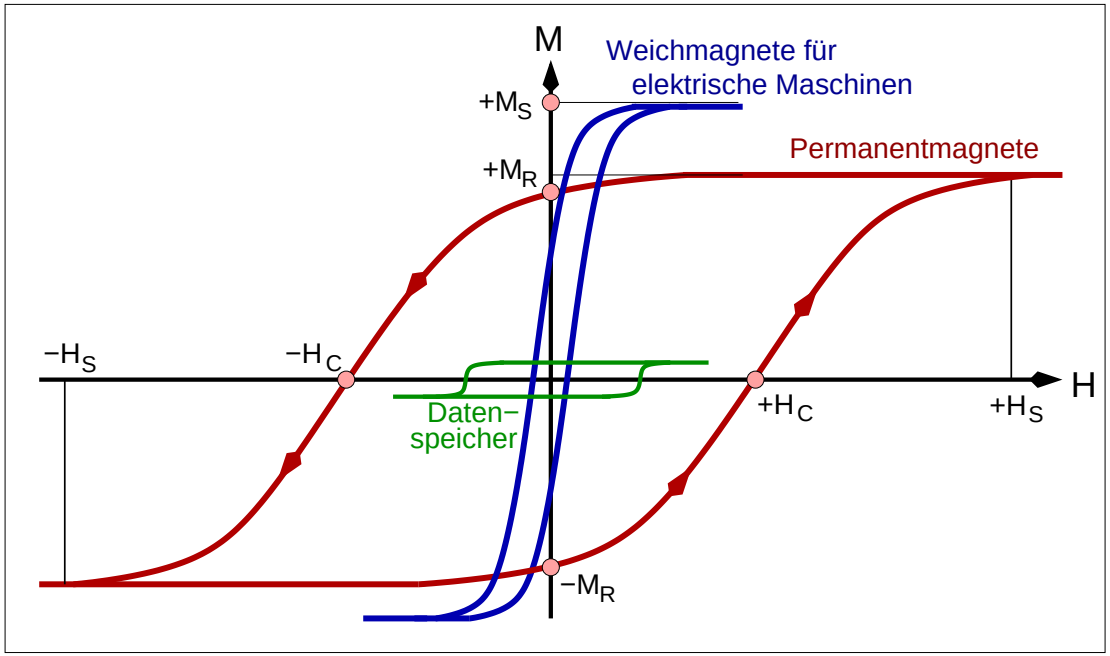
7 ENDE

Hysterese-Schleifen nach Anwendungsbereichen

Ferro-/Ferri-Magnetismus $\mapsto$ Hysterese !

drei Anwendungsbereiche:

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



13. Lanthanoide

Einleitung

Atomare Eigenschaften

Elementare Metalle

Legierungen

Magnet-Materialien

Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung

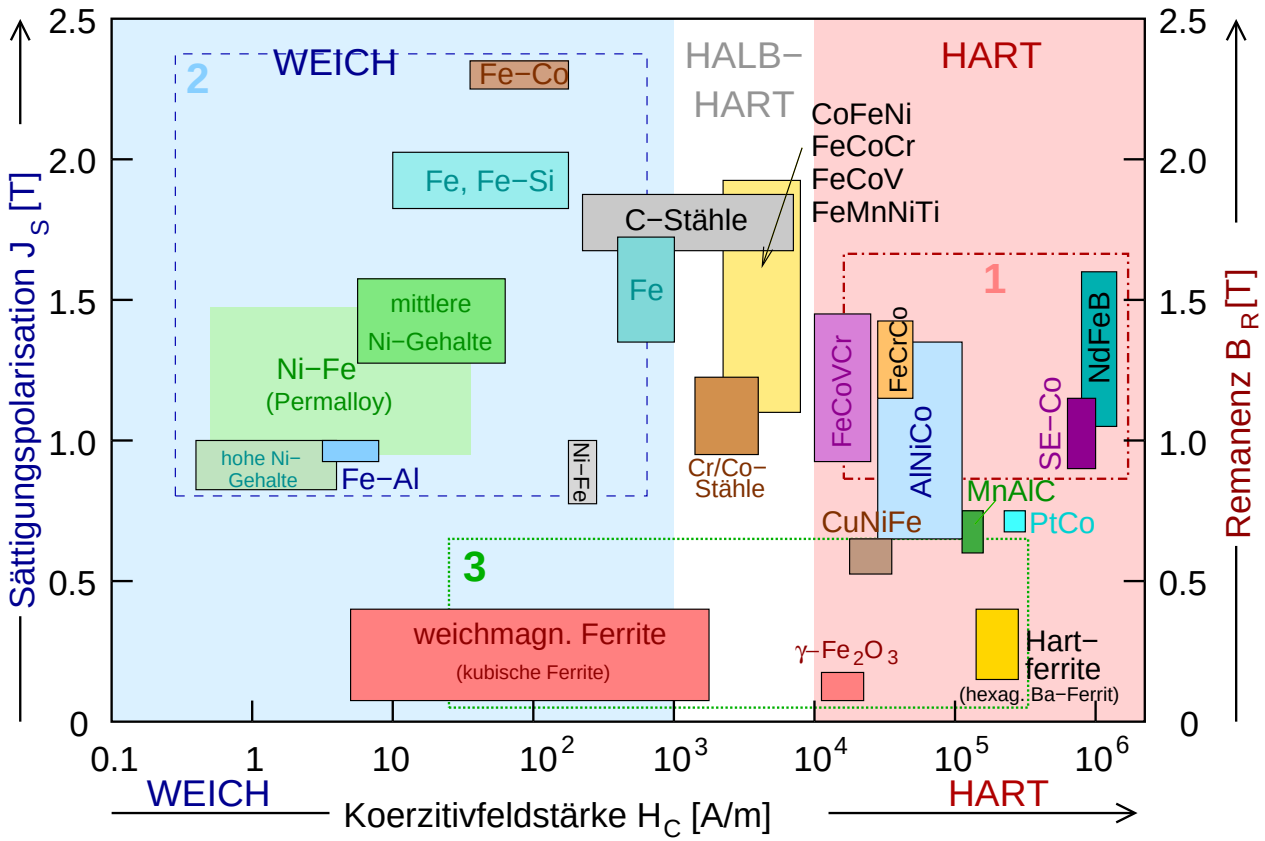
Magnetische Kopplungen

Materialien

Weitere *Ln*-Materialien

ENDE

Magnetmaterialien: Übersicht



13. Lanthanoide

Einleitung

Atomare Eigenschaften

Elementare Metalle

Legierungen

Magnet-Materialien

Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung

Magnetische Kopplungen

Materialien

Weitere *Ln*-Materialien

ENDE

Anwendungen von Magnetmaterialien (allgemein)

1. Dauermagnete (Hartmagnete)
   - große Remanenz, sehr große Koerzitivfeldstärke H_c
   - typische Materialien: $SmCo_5$, $Nd_2Fe_{14}B$ $\Rightarrow$
   - Stator in Elektromotoren/Generatoren (Prinzip)
2. Weichmagnete für die Elektrotechnik
   - geringe Fläche $B \times H$ (Energie!)
   - d.h. große Sättigungsmagnetisierung M_S bei kleiner Koerzitivfeldstärke H_c
   - geringe elektronische Leitfähigkeit
   - Transformatoren, Spulenanker in Motoren und Generatoren
   - Materialien:
     - Fe mit isolierenden Zwischenschichten
     - 45 Permalloy (Fe/Ni: 55/45)
     - weichmagnetische/kubische Ferrite
3. Datenspeicherung
   - rechteckige Hysterese-Kurve (1-0)
   - mittlere Remanenzen
   - Materialien:
     - γ-Fe_2O_3 (Spinell-Struktur)
     - CrO_2 (Rutil-Struktur)
     - div. Metall-Legierungen (z.B. CoPtCrB-Legierungen)

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

13. Lanthanoide

Einleitung

Atomare Eigenschaften

Elementare Metalle

Legierungen

Magnet-Materialien

Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung

Magnetische Kopplungen

Materialien

Weitere *Ln*-Materialien

ENDE

Magnetmaterialien: physikalische Größen

Anwendung	Material	μ_r -	B_S [T]	H_C [A/m]	M_R [T]	$(B \cdot H)_{\max}$ [TA/m]	T_c [°C]
Dauermagnete	$SmCo_5$			760 000	0.95	200 000	725
	$Nd_2Fe_{14}B$			880 000	1.2	360 000	310
	AlNiCo 1			35 000	0.71	11 000	780
Weichmagnete	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				
Datenspeicherung	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		

Einleitung
Atomare Eigenschaften
Elementare Metalle
Legierungen
Magnet-Materialien
Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)
Grundlagen des Magnetismus
Anwendung
Magnetische Kopplungen
Materialien
Weitere *Ln*-Materialien
ENDE

1 Einleitung

2 Atomare Eigenschaften (f-Orbitale, Termsymbole)

3 Elementare Metalle

4 Legierungsbildung: Übersicht

5 Magnetmaterialien
- Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)
- Grundlagen des Magnetismus
- Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)
- Magnetische Kopplungen in Legierungen
- Materialien

6 Weitere Ln-Materialien

7 ENDE

Mechanismen der magnetischen Kopplung in *Ln*-Legierungen

- magnetische Wechselwirkungen in Legierungen der *Ln* mit 3*d*-Metallen:
  - $4f$–$4f$-WW
    - RKKY via Leitungselektronen (s.o.)
    - schwach, für typische Hartmagnet-Legierungen vernachlässigbar
  - $3d$–$3d$-WW
    - wie bei reinen 3*d*-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.)
  - 3*d*: freie Metall-Atome (effektive Magnetonen-Zahl im reinen Metall, gegenüber s^2d^n durch zusätzliche Population des oberen HUBBARD-Bandes durch s-e^- erniedrigt)

    Fe: 3.63 μ_B (2.22 μ_B)
    Co: 2.49 μ_B (1.72 μ_B)
    Ni: 1.26 μ_B (0.606 μ_B)
- *Ln* $\mapsto$ strukturelle und magnetische Anisotropie (hohe EFG $\mapsto$ $(BH)_{\max}$)
  - Verbindungsbildung mit Fe/Co, Fe–Fe/Co–Co-Abstände

1 Einleitung

2 Atomare Eigenschaften (f-Orbitale, Termsymbole)

3 Elementare Metalle

4 Legierungsbildung: Übersicht

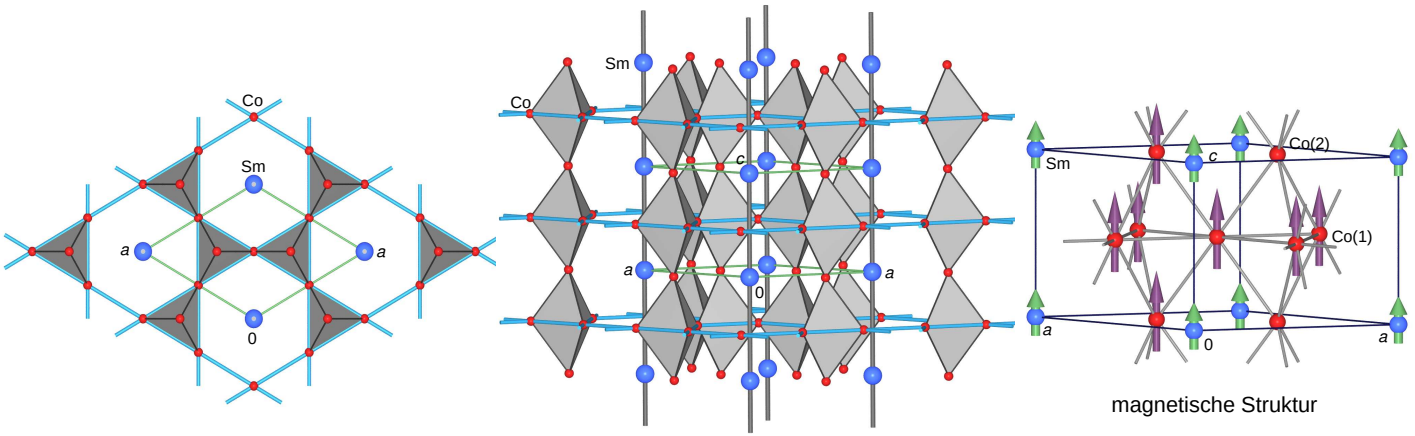
5 Magnetmaterialien
- Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)
- Grundlagen des Magnetismus
- Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)
- Magnetische Kopplungen in Legierungen
- Materialien

6 Weitere Ln-Materialien

7 ENDE

$SmCo_5$ (1. Generation, ab 1967)

- H_C = 600-2000 kA/m; $(BH)_{max}$ = 200 000 TA/m (231 kJ/m^3), T_C = 720 °C
- Struktur: $CaCu_5$-Typ



magnetische Struktur

  - |: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[1]):

Sm: 1 μ_B (theor. für Sm^{3+}: 0.85 μ_B)

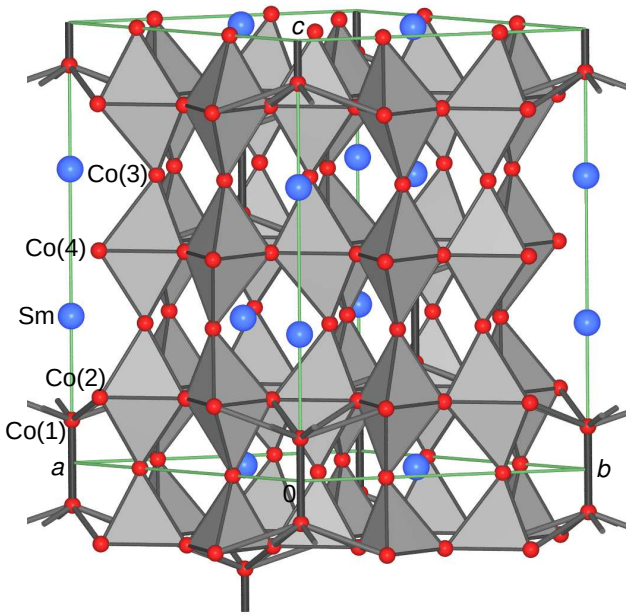
Co(1,2): 2.2 μ_B (theor. für Co^0: 2.49 μ_B; exp. in Co-Metall: 1.72 μ_B)

gesamt: 9.7 μ_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!

Sm_2Co_{17} (2. Generation, ab 1977)

- etwas besser als $SmCo_5$ (mehr Co/f.u.)
- H_C ca. 900 kA/m
- $(BH)_{max}$ bis 300 000 TA/m
- Struktur: Th_2Zn_{17}-Typ ($R\bar{3}m$, a=836.6, c=1223.4 pm)
  - |:AA:|-Stapelung von Co-Kagomé-Netzen (3.6.3.6.-Netze)
  - gegenüber $CaCu_5$-Typ: $\frac{1}{3}$ der Ln durch Co_2-'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: ?



13. Lanthanoide

Einleitung

Atomare Eigenschaften

Elementare Metalle

Legierungen

Magnet-Materialien

Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung

Magnetische Kopplungen

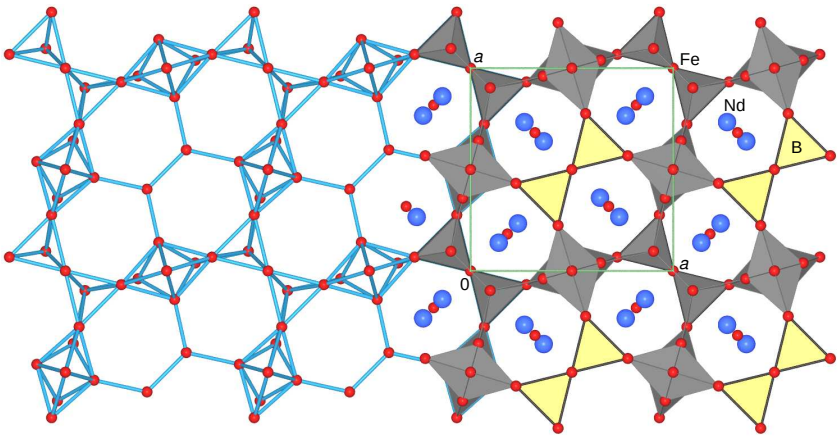
Materialien

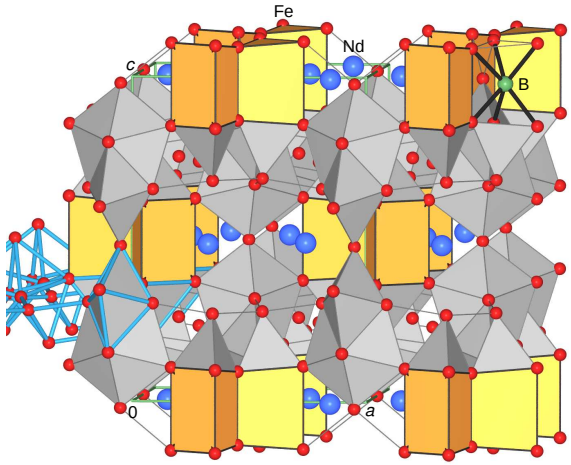
Weitere *Ln*-Materialien

ENDE

$Nd_2Fe_{14}B$ (3. Generation, ab 1983)

- bester Dauermagnet: $H_C = 880$ kA/m, $(BH)_{max} = 360\,000$ TA/m (512 kJ/m^3)
- $T_C = 310$ °C (!!)
- Struktur





- magnetische Momente (bei $T = 5$ K):

  Nd: ca. 3.2 μ_B (theoretisch für Nd^{3+}: 3.7 μ_B)

  Fe: 2.09-2.64 μ_B (theoretisch für Fe^0: 3.63 μ_B)

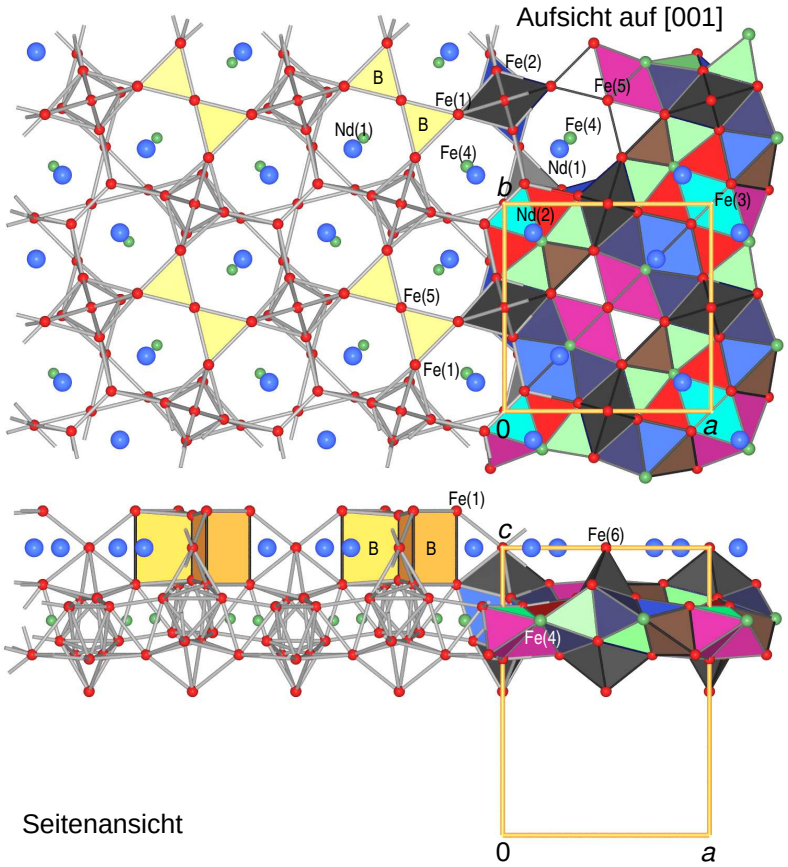
  gesamt: 37.2 μ_B/F.E. (exp.)

- Nd:Pr 3:1, zusätzlich 6 % Dy

$Nd_2Fe_{14}B$: Details zur Struktur I

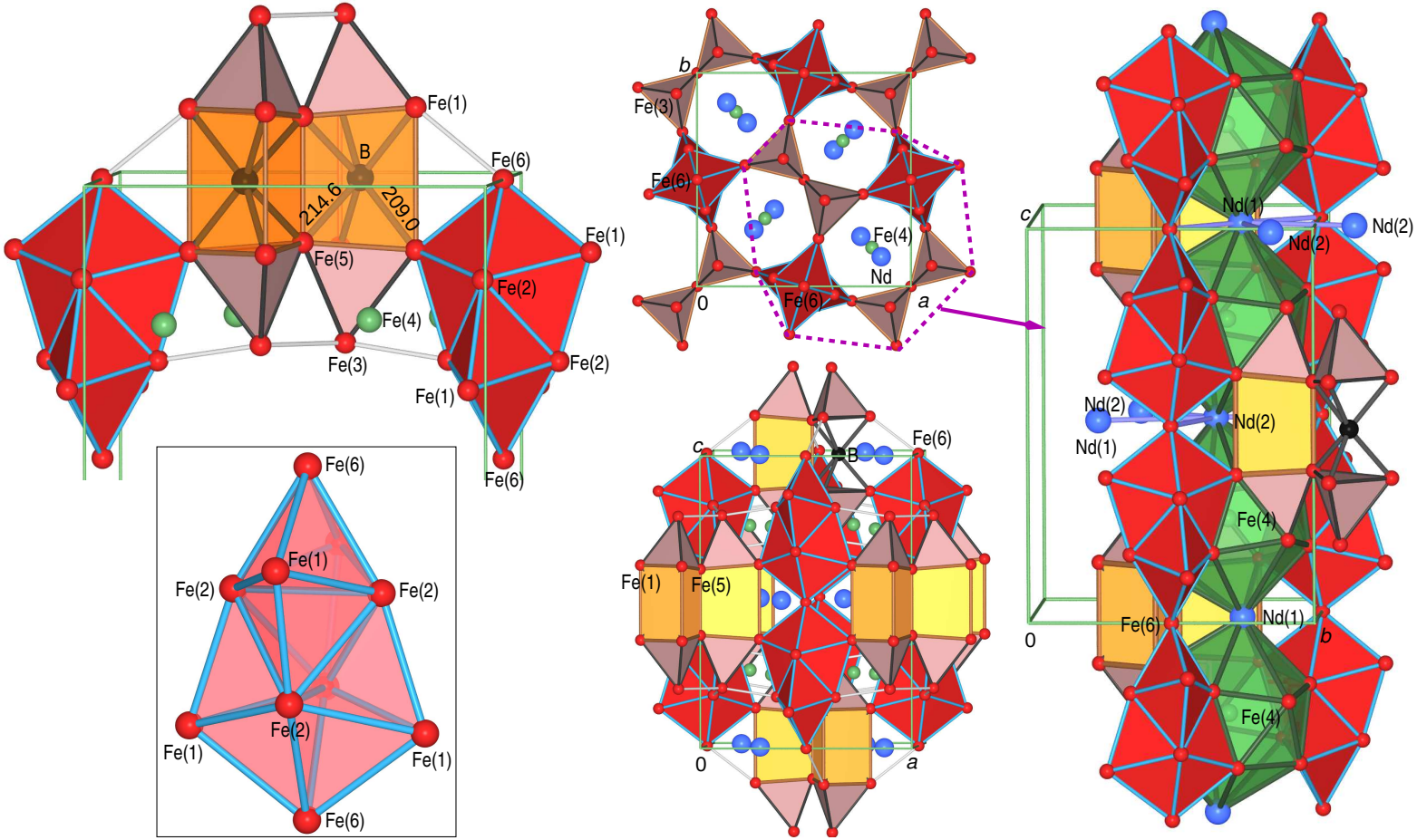
- tetragonal, $P4_2/mnm$,
  $a = 880.8$, $c = 1220.7$ pm, $Z = 4$
- 6 Fe- und 2 Nd-Lagen
- magn. Momente $\parallel c$ (FM)
- Werte für die Ionen:
  - Nd^{3+}: 3.62 μ_B
  - Fe^{3+}: 5 μ_B

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



Einleitung
Atomare Eigenschaften
Elementare Metalle
Legierungen
Magnet-Materialien
Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)
Grundlagen des Magnetismus
Anwendung
Magnetische Kopplungen
Materialien
Weitere *Ln*-Materialien
ENDE

$Nd_2Fe_{14}B$: Details zur Struktur II



- Detail der Fe-Tetraederpackung
- Detail der Gesamtstruktur

Einleitung
Atomare Eigenschaften
Elementare Metalle
Legierungen
Magnet-Materialien
Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)
Grundlagen des Magnetismus
Anwendung
Magnetische Kopplungen
Materialien
Weitere *Ln*-Materialien
ENDE

Vergleich von $SmCo_5/Sm_2Co_{17}$ und $Nd_2Fe_{14}B$

- 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)
- $SmCo_5/Sm_2Co_{17}$
  - ⊕ hohe Curie-Temperaturen ↦ HT-Anwendungen möglich
  - ⊕ geringe Abnahme von $(BH)_{max}$ mit T
  - ⊕ resistenter gegen Korrosion als $Nd_2Fe_{14}B$
  - ⊖ Co als 'kritisches' Metall, Sm seltener als Nd/Pr
- $Nd_2Fe_{14}B$ [1]
  - ⊕ stärkster Hartmagnet (höchstes $(BH)_{max}$ aller Permanentmagnete)
  - ⊖ $> 200\ ^\circ C$ rasche Abnahme der hartmagnetischen Eigenschaften
    ↦ nur bis ca. $180\ ^\circ C$ anwendbar, optimiert bis ca. $230\ ^\circ C$
  - ⊕ weniger spröde als $SmCo_5$
  - ⊖ sehr korrosions-empfindlich
    ↦ mit ca. 1.5% Co verbessertes Korrosionsverhalten
    ↦ Metall- oder Epoxy-Beschichtung; Verkapselung ('bonded' Materialien)

Einleitung
Atomare Eigenschaften
Elementare Metalle
Legierungen
Magnet-Materialien
Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)
Grundlagen des Magnetismus
Anwendung
Magnetische Kopplungen
Materialien
Weitere *Ln*-Materialien
ENDE

Anwendungsbereiche von $SmCo_5/Sm_2Co_{17}$ und $Nd_2Fe_{14}B$

- $Nd_2Fe_{14}B$ 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
- $SmCo_5/Sm_2Co_{17}$, 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

13. Lanthanoide

Einleitung

Atomare Eigenschaften

Elementare Metalle

Legierungen

Magnet-Materialien

Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung

Magnetische Kopplungen

Materialien

Weitere *Ln*-Materialien

ENDE

Verwendung von $Nd_2Fe_{14}B$-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
Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)
Grundlagen des Magnetismus
Anwendung
Magnetische Kopplungen
Materialien
Weitere *Ln*-Materialien
ENDE

Herstellung von $Nd_2Fe_{14}B$-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 μm kleine Metall-Kristallite
3. Wasserstoff-'Decrepitation' (Brandsetzen)
   - Reduktion oberflächlich vorhandener Oxide
   - Diffusion von H_2 in Korngrenzen
   - Bildung von Hydriden: spröde, Volumenzunahme
   - $\mapsto$ Metall-Block zerfällt zu Körnern, ideale Abmessung ca. 5 μm

Einleitung
Atomare Eigenschaften
Elementare Metalle
Legierungen
Magnet-Materialien
Klassifizierung physikalischer Materialeigen-schaften (Wdh.)
Grundlagen des Magnetismus
Anwendung
Magnetische Kopplungen
Materialien
Weitere *Ln*-Materialien
ENDE

Herstellung von $Nd_2Fe_{14}B$-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 Elektroplatierung mit Cu/Ni-Legierungen
   - oder Überzug mit einer Epoxy-Schicht
10. eigentliche Magnetisierung in Spule: 12 kA, 2400 V, wenige s

Einleitung
Atomare Eigenschaften
Elementare Metalle
Legierungen
Magnet-Materialien
Klassifizierung physikalischer Materialeigen-schaften (Wdh.)
Grundlagen des Magnetismus
Anwendung
Magnetische Kopplungen
Materialien
Weitere *Ln*-Materialien
ENDE

Links

- Videos und Web-Seiten zur Herstellung
  - BJMT-Seite zur Herstellung von NdFeB
  - Film 1, NdFeB-Magnetherstellung in China (2015)
  - Film 2, Magnetherstellung in China (2024), inkl. Mineralprozessierung
- 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.

13. Lanthanoide

Einleitung

Atomare Eigenschaften

Elementare Metalle

Legierungen

Magnet-Materialien

Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung

Magnetische Kopplungen

Materialien

Weitere *Ln*-Materialien

ENDE

1 Einleitung

2 Atomare Eigenschaften (f-Orbitale, Termsymbole)

3 Elementare Metalle

4 Legierungsbildung: Übersicht

5 Magnetmaterialien
- Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)
- Grundlagen des Magnetismus
- Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)
- Magnetische Kopplungen in Legierungen
- Materialien

6 Weitere Ln-Materialien

7 ENDE

Hydrid-Speicher

- s. Vorlesungsstunde 'Interstitielle Verbindungen' (SG + CH)
- vor allem $LaNi_5$ und $LnPt_3$ etc.
- Bedeutung in der Katalyse ⇓

Ln-Legierungen als Katalysatoren

- 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 aufgebrachten Edelmetall
- Vorteile/Wirkung der intermetallischer Phasen
  - intermediäre Bildung von Hydriden z.B. $LaNi_5H_6$
  - 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. $Sm_2Fe_{17}H_{0.6}$ z.T. wohl auch von Nitriden ??
  2. Methanol-Synthese: aus Syngas $CO/CO_2/H_2$
  3. Methanisierung, Fischer-Tropsch-Synthese
  4. Hydrierungen/Dehydrierungen
  5. Elektrokatalyse

Einleitung
Atomare Eigenschaften
Elementare Metalle
Legierungen
Magnet-Materialien
Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)
Grundlagen des Magnetismus
Anwendung
Magnetische Kopplungen
Materialien
Weitere *Ln*-Materialien
ENDE

$Gd_5(Si/Ge)_4$ und *Ln*-haltige Zintl-Phasen

- fehlt noch, sorry

13. Lanthanoide

Einleitung

Atomare Eigenschaften

Elementare Metalle

Legierungen

Magnet-Materialien

Klassifizierung physikalischer Materialeigen-schaften (Wdh.)

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung

Magnetische Kopplungen

Materialien

Weitere *Ln*-Materialien

ENDE

1 Einleitung

2 Atomare Eigenschaften (f-Orbitale, Termsymbole)

3 Elementare Metalle

4 Legierungsbildung: Übersicht

5 Magnetmaterialien
- Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)
- Grundlagen des Magnetismus
- Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)
- Magnetische Kopplungen in Legierungen
- Materialien

6 Weitere Ln-Materialien

7 ENDE

Einleitung

Atomare Eigenschaften

Elementare Metalle

Legierungen

Magnet-Materialien

Klassifizierung physikalischer Materialeigen-schaften (Wdh.)

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung

Magnetische Kopplungen

Materialien

Weitere Ln-Materialien

ENDE

Ende

DANKE !!!

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

13. Lanthanoide

Einleitung

Atomare Eigenschaften

Elementare Metalle

Legierungen

Magnet-Materialien

Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung

Magnetische Kopplungen

Materialien

Weitere *Ln*-Materialien

ENDE