

13. Lanthanoide

Intermetallische Phasen der Lanthanoide, Magnetmaterialien



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

Einleitung

Atomare
Eigenschaften

Elementare
Metalle

Legierungen

Magnet-
Materialien

Klassifizierung
physikalischer
Materialeigen-
schaften (Wdh.)

Grundlagen des
Magnetismus

Anwendung

Magnetische
Kopplungen

Materialien

Weitere *Ln*-
Materialien

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
 $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

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
 - Hydrid-Speicher
 - Katalysatoren
 - ZINTL-Phasen und die Wunderwelt von $Gd_5(Si/Ge)_4$

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
 $Gd_5(Si/Ge)_4$

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

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

7 ENDE

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
 $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

PSE: Einordnung der Lanthanoid-Elemente

1	2											III	IV	V	VI	VII	VIII
I	II											13	14	15	16	17	18
H												B	C	N	O	F	He
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg						
Fr	Ra	Ac	Db	Jl	Rf	Bh	Hn	Mt									
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

13.

Lanthanoide

Einleitung

Atomare
Eigenschaften

Elementare
Metalle

Legierungen

Magnet-
Materialien

Klassifizierung
physikalischer
Materialeigen-
schaften (Wdh.)

Grundlagen des
Magnetismus

Anwendung

Magnetische
Kopplungen

Materialien

Weitere Ln-
Materialien

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
Gd₅(Si/Ge)₄

ENDE

PSE: Einordnung der Lanthanoid-Elemente

1	2											III	IV	V
I	II													
Li	Be													
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
Fr	Ra	Ac	Db	Jl	Rf	Bh	Hn	Mt						
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
 $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

PSE: Einordnung der Lanthanoid-Elemente

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

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
 $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

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

⑦ ENDE

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

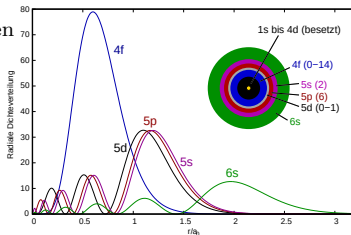
ZINTL-Phasen inkl.
 $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

ENDE

f -Zustände: Radiale Dichten

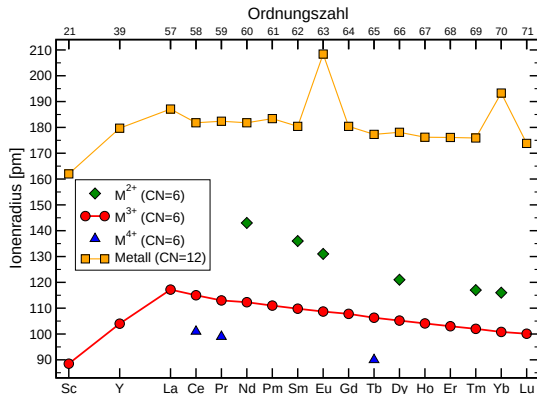
- ▶ Ln : Auffüllung der sieben $4f$ -Niveaus ($n=4$, $l=3$, $m_l = +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$)
- ▶ von Ce^0 : $[Xe] 6s^2 5d^1 4f^1$ bis Lu^0 : $[Xe] 6s^2 5d^1 4f^{14}$
- ▶ radiale Wahrscheinlichkeitsdichten: f -Zustände nicht ausgedehnt (• `qmatom`)

- ▶ $4f$: 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)

► Lanthanoiden-Kontraktion



► Winkelabhängigkeit ('Formen' der f -Orbitale)

► $\mapsto$ Kugelflächenfunktionen $Y_{3,N}$ (spherical harmonics):

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

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

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

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

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

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

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

► qatom-Applet

► Orbitron (statische Bilder)

Formen der f -Orbitale im kubischen Ligandenfeld

Linear-Kombinationen im kubischen = oktaedrischen
Ligandenfeld:

t_{1u} 3 $\times$ '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

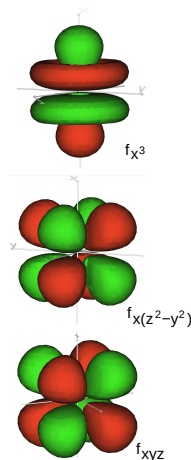
t_{2u} 3 $\times$ Würfel, z.T. auf den Achsdiagonalen

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

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

- ▶ $f_{xyz} = f_{xyz}$ VRML

▶ Orbitron (statische Bilder)



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

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

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

f-Zustände: Regeln zur Bestimmung der Grundterme

- **HUND'sche Regeln** zur energetischen Reihenfolge der Mikrozustände:

- ① maximale Spinmultiplizität S = maximale Zahl ungepaarter e^-
- ② maximaler Gesamt-Bahndrehimpuls L
- ③ bei weniger(mehr) als halbgefüllten Unterschalen liegt der Term mit dem kleineren(größeren) J energetisch tiefer

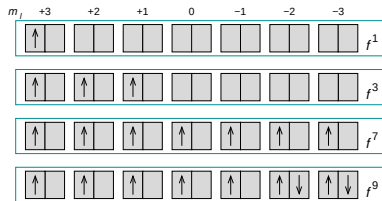
- **Beispiele**

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

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

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

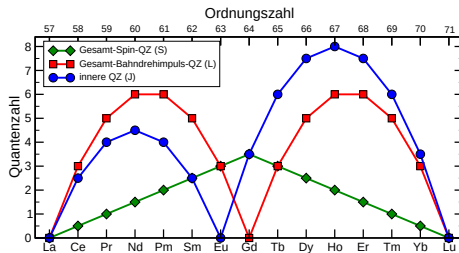
$$f^9 \quad S = \frac{5}{2} \mapsto 2S + 1 = 6; \quad L = 5 \mapsto H; \\ J = 5 + \frac{5}{2} = \frac{15}{2} \Rightarrow {}^6H_{\frac{15}{2}} \quad (\text{Dy}^{3+})$$



Grundterme für die Ln^{3+} -Ionen

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

- ! Lochformalismus
- aber J abweichend



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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
 $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

Magnetische Eigenschaften der Ln^{3+} -Ionen

13.

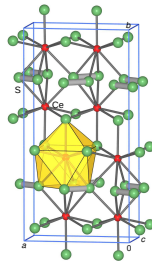
Lanthanoide

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

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

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

Kristallstruktur
von $\text{CeS}_2 \Rightarrow$



Einleitung

Atomare
Eigenschaften

Elementare
Metalle

Legierungen

Magnet-
Materialien

Klassifizierung
physikalischer
Materialeigen-
schaften (Wdh.)

Grundlagen des
Magnetismus

Anwendung

Magnetische
Kopplungen

Materialien

Weitere Ln -
Materialien

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
 $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

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

⑦ ENDE

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

Hydrid-Speicher

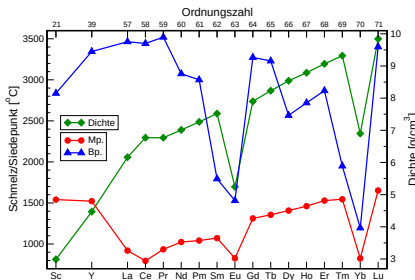
Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
 $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

Eigenschaften der Elemente

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



- ▶ 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
Materialeigen-
schaften (Wdh.)

Grundlagen des
Magnetismus

Anwendung

Magnetische
Kopplungen

Materialien

Weitere Ln-
Materialien

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
 $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

ENDE

① Schmelzfluss-Elektrolyse der Chloride

- ▶ vorgeschaltet: Carbochlorierung der Oxide (1000-1200 °C)
$$\text{Ln}_2\text{O}_3 + 3\text{Cl}_2 + 3\text{C} \longrightarrow 2\text{LnCl}_3 + 3\text{CO}$$
- ▶ Elektrolyse: Zuschläge zur Schmelzpunkterniedrigung
- ▶ $T = 700\text{ °C}$, $U = 9$ 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

- ▶
$$\text{Ln}_2\text{O}_3 + 3\text{Ca} \longrightarrow 2\text{Ln} + 3\text{CaO}$$
- ▶ verwendet z.B. für Sm-Reduktion

► **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:** $\Downarrow$

Strukturen der Metalle: Hochdruckformen

- ▶ zahlreiche HP-Modifikationen*
- ▶ häufig: Zunahme der *c*-Stapel-folgen
- ▶ hohe Kompressibilität

▶ Bsp: Gadolinium
(V/Ln , 10^6 pm^3)

▶ *h*, *hP2* (33.1)

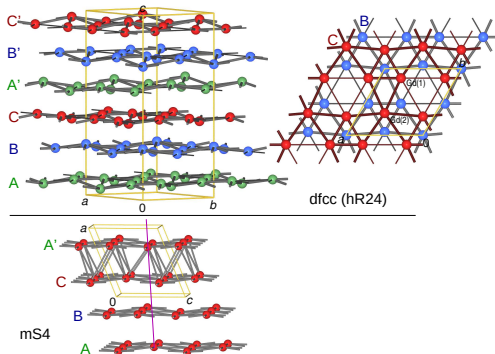
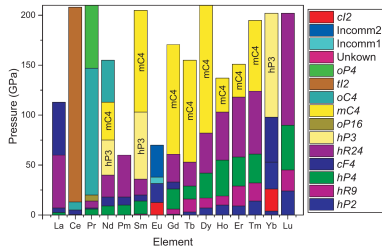
>1.5 GPa *hhc*

>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)



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

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	$^8S_{\frac{7}{2}}$
μ_{mag}	0	2.54	3.58	3.62	2.68	0.85	0	7.94
μ_{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	
μ_{mag}	9.72	10.65	10.60	9.58	7.56	4.54	0	
μ_{exp} (Metall)	9.0	10.9	10.6	9.6	7.6	0	0	

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

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

Kollektive magnetische Wechselwirkungen

RT paramagnetisch (außer Gd, s.u.)

<RT komplexe magnetische Ordnungen:

▶ s - f /RKKY-Austauschwechselwirkung

▶ hohe Ln -Spinmomente

↳ Polarisation der Leitungselektronen

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

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

▶ Grösse der WW fällt mit R_{Ln-Ln}^3

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

↳ frühe Ln = kleine Ordnungstemperaturen

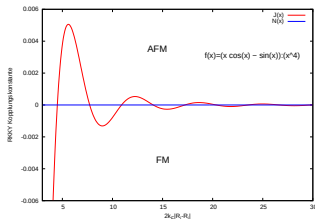
▶ Vorzeichen der WW wechselnd

↳ FM und AFM Ordnungen möglich

Ce-Eu: AFM

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

▶ schwerere Ln /kleine T /hex. Strukturen
↳ nichtkollineare magnetische Ordnungen



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

R_{ij} : Abstand der Atome i, j

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

Δ : Kopplungskonstante für die WW zwischen lokalisierten und Leitungselektronen

13.

Lanthanoide

Einleitung

Atomare Eigenschaften

Elementare Metalle

Legierungen

Magnet-Materialien

Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung

Magnetische Kopplungen

Materialien

Weitere Ln -Materialien

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl. $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

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 (<i>c</i>)	2.54	0.6			13.7	12.5	–
Pr (<i>hc</i>)	3.58	2.7*			0.05		–
Nd (<i>hc</i>)	3.62	2.2*			19.9	8.2	–
Sm (<i>hhc</i>)	0.85	0.13*			106	14.0	–
Eu (b.c.c.)	7.94	5.1	–	–	–	90.4	–
Gd (<i>h</i>)	7.94	7.63	317	317	–	–	293
Tb (<i>h</i>)	9.72	9.34	195	239	230	–	220
Dy (<i>h</i>)	10.65	10.33	121	169	179	–	89
Ho (<i>h</i>)	10.61	10.34	73	88	132	–	20
Er (<i>h</i>)	9.58	9.9	9.1	62	33	–	20
Tm (<i>h</i>)	7.56	7.14	41	–17	58	–	32

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

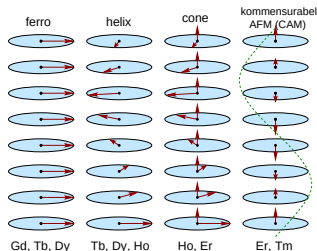
Beispiele:

Nd: < 20 K: AFM

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

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

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



magn. Ordnungen in späten *Ln*

Einleitung

Atomare
Eigenschaften

Elementare
Metalle

Legierungen

Magnet-
Materialien

Klassifizierung
physikalischer
Materialeigen-
schaften (Wdh.)

Grundlagen des
Magnetismus

Anwendung

Magnetische
Kopplungen

Materialien

Weitere *Ln*-
Materialien

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
 $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

ENDE

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

- 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
 - Hydrid-Speicher
 - Katalysatoren
 - ZINTL-Phasen und die Wunderwelt von $Gd_5(Si/Ge)_4$

⑦ ENDE

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
 $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

Legierungsbildung: Übersicht

Li	Be																	Al	Si									
Na	Mg																											
K	Ca	Sc															Ga	Ge	As									
Rb	Sr	Y															In	Sn	Sb									
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
A1																A2		B1		B2								

13.
Lanthanoide

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

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

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

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

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

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

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

Einleitung

Atomare
Eigenschaften

Elementare
Metalle

Legierungen

Magnet-
Materialien

Klassifizierung
physikalischer
Materialeigen-
schaften (Wdh.)

Grundlagen des
Magnetismus

Anwendung

Magnetische
Kopplungen

Materialien

Weitere Ln -
Materialien

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
 $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

Einleitung

Atomare
Eigenschaften

Elementare
Metalle

Legierungen

Magnet-
Materialien

Klassifizierung
physikalischer
Materialeigen-
schaften (Wdh.)

Grundlagen des
Magnetismus

Anwendung

Magnetische
Kopplungen

Materialien

Weitere *Ln*-
Materialien

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
 $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

ENDE

► Beispiele für anwendungsrelevante *Ln*-Legierungen

- SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ und $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ als Magnetmaterialien
- $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ für die Magnetokalorik
- geringe *Ln*-Anteile in Leichtmetall-Legierungen auf der Basis von Al bzw. Mg
- *Ln*-aufgefüllte Skutterudite (CoAs_3 etc.) als Thermoelektrika
- LnPd_3 als Hydrier-Katalysatoren
- LaNi_5 , als H_2 -Speicher

► Herstellung der Legierungen

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

① Einleitung

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

③ Elementare Metalle

④ Legierungsbildung: Übersicht

⑤ Magnetmaterialien

Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften (Wdh.)

Grundlagen des Magnetismus

Anwendung von Magnetmaterialien (Übersicht)

Magnetische Kopplungen in Legierungen
Materialien

⑥ Weitere *Ln*-Materialien

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

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

⑦ ENDE

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
 $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

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
 - Hydrid-Speicher
 - Katalysatoren
 - ZINTL-Phasen und die Wunderwelt von $Gd_5(Si/Ge)_4$

⑦ ENDE

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
 $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

Wdh.: Klassifizierung physikalischer Materialeigenschaften

Ursache: Änderung äußerer Parameter/Feldgröße (Zustandsvariable¹)

① Polarisations-Eigenschaften

- ▶ statischer Response, Gleichgewicht
- ▶ ∞ -hoher Transport-Widerstand
- ▶ $\mapsto$ Änderung in einer Mengen/Zustandsgröße² (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

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

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

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

Übersicht: Polarisations-Eigenschaften¹

	Feldgröße X			
Mengen	Temperatur	elektrisches Feld	Magnetfeld	mechanische Spannung
größe $Y \downarrow$	T [K]	E_i [V/m]	H_i [Vs/m ²]	$\sigma_{i,j}$ [N/m ²]
Entropie S [J/m ² s]	Wärmekapazität $\chi^{ST} = c_p = \frac{\delta S}{\delta T} T$	elektrokalo- rischer Effekt $\chi_i^{SE} = \frac{\delta S}{\delta E}$	magnetokalo- rischer Effekt $\chi_i^{SH} = \frac{\delta S}{\delta H}$	$\chi_{i,j}^{S\sigma} = \frac{\delta S}{\delta \sigma}$
elektrische Pola- risation P_k [As/m ²]	pyroelektrischer Effekt $\chi_k^{PT} = \frac{\delta P}{\delta T}$	elektrische Suszepti- bilität $\chi_{i,k}^{PE} = \frac{\delta P}{\delta E}$	magnetoelektri- scher Effekt $\chi_{i,k}^{PH} = \frac{\delta P}{\delta H}$	piezoelektrischer Effekt $\chi_{i,j,k}^{P\sigma} = \frac{\delta P}{\delta \sigma}$ piezoelektrische Moduln
Magneti- sierung M_k [A/m]	pyromagnetischer Effekt $\chi_k^{MT} = \frac{\delta M}{\delta T}$	elektromagnetischer Effekt $\chi_{i,k}^{ME} = \frac{\delta M}{\delta E}$	magnetische Sus- zeptibilität $\chi_{i,k}^{MH} = \frac{\chi}{\mu} = \frac{\delta M}{\delta H}$	piezomagne- tischer Effekt $\chi_{i,j,k}^{M\sigma} = \frac{\delta P}{\delta \sigma}$ piezomagnetische Moduln
mecha- nische Deforma- tion $\epsilon_{k,l}$	thermische Aus- dehnung $\chi_{k,l}^{\epsilon T} = \alpha_{k,l} = \frac{\delta \epsilon}{\delta T}$	reziproker piezo- elektrischer Effekt (Elektrostriktion) $\chi_{i,k,l}^{\epsilon E} = \frac{\delta \epsilon}{\delta E}$	reziproker piezo- magnetischer Effekt $\chi_{i,k,l}^{\epsilon H} = \frac{\chi}{\mu} = \frac{\delta \epsilon}{\delta H}$	Spannungs- Dehnungs- Verhalten $\chi_{i,j,k,l}^{\epsilon \sigma} = \frac{\delta \epsilon}{\delta \sigma}$ Elastizitäts-/ YOUNG-Moduln
	thermischer Ver- zerrungstensor	piezoelektrische Mo- duln	piezomagnetische Moduln	

¹ thermodynamische Klassifizierung phänomenologischer Material'konstanten'

Einleitung

Atomare
Eigenschaften

Elementare
Metalle

Legierungen

Magnet-
Materialien

Klassifizierung
physikalischer
Materialeigen-
schaften (Wdh.)

Grundlagen des
Magnetismus

Anwendung

Magnetische
Kopplungen

Materialien

Weitere Ln -
Materialien

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
 $Gd_5(Si/Ge)_4$

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

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

⑦ ENDE

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
 $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

Magnetismus: Grundlagen

▶ im Vakuum

- ▶ magnetische Feldstärke (Erregung): H (in [A/m])
- ▶ $\mapsto$ magnetische Induktion (Flußdichte): B (in [T = Vs/m²])
- ▶ $B = \mu_0 H$ ❶ mit der magnetischen Feldkonstante $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/Am}$

▶ mit Materie (im homogenen Magnetfeld)

- ▶ statt $B = B_{\text{ausßen}}$ ist im Innern des Stoffes: $B_{\text{innen}} = \mu_r B_{\text{ausßen}}$ ❷
- ▶ $\mu_r = \frac{B_{\text{innen}}}{B_{\text{ausßen}}}$ (dimensionslos) = Permeabilität = 'Durchlässigkeit' (1)
- ▶ magnetische Polarisation J = im Stoff hinzukommende/wegfallende Induktion: $J = B_{\text{innen}} - B_{\text{ausßen}}$ ❸
- ▶ ❷ in ❸ einsetzen: $J = (\mu_r - 1) B_{\text{ausßen}}$ ❹
- ▶ J (in [T]) $\propto B_{\text{ausßen}}$: $J = \chi_V B_{\text{ausßen}}$ ❺
- ▶ Proportionalitätsfaktor $\chi = \text{magn. Suzeptibilität} = \text{'Aufnahmefähigkeit'}$ (0)
- ▶ durch Vergleich von ❹ und ❺ folgt $\chi_V = \mu_r - 1$ ❻
- ▶ für J folgt insgesamt:
$$J = B_{\text{innen}} - B_{\text{ausßen}} = (\mu_r - 1) B_{\text{ausßen}} = \chi_V B_{\text{ausßen}} = \chi_V \mu_0 H$$
- ▶ Magnetisierung M [A/m] (Bezug zum äußeren Feld):
$$M = \frac{J}{\mu_0} = \chi_m H$$

Einleitung

Atomare
EigenschaftenElementare
Metalle

Legierungen

Magnet-
MaterialienKlassifizierung
physikalischer
Materialeigen-
schaften (Wdh.)Grundlagen des
Magnetismus

Anwendung

Magnetische
Kopplungen

Materialien

Weitere Ln-
Materialien

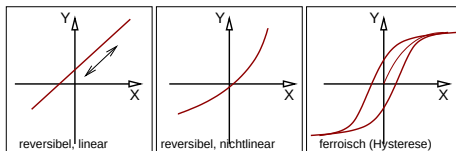
Hydrid-Speicher

Katalysatoren

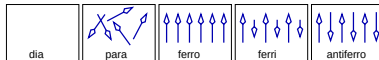
ZINTL-Phasen inkl.
 $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

ENDE

Abweichungen von der Linearität $\mapsto$ Ferroische Eigenschaften



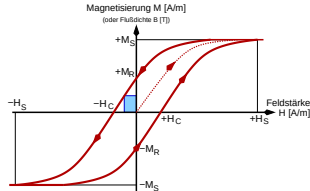
- ▶ praktisch interessant vor allem für Hauptdiagonale (direkte Effekte)
- ▶ nur für Spalten 2-4 (beide Größen richtungsabhängig)



- ▶ 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 gegensinnige Ausrichtung
 - keine resultierende Gesamtpolarisation, keine Hysterese
 - ▶ **ferri**: gegensinnige Ausrichtung, aber unterschiedlich große Polarisation
 - ▶ **zusätzlich**: nichtkollineare Spinstrukturen (s.o.)

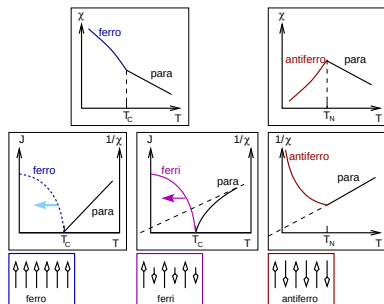
Ferroische Eigenschaften: Hysterese

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



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

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 $\mapsto \chi$ fällt mit steigendem T

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
 $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

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

⑦ ENDE

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

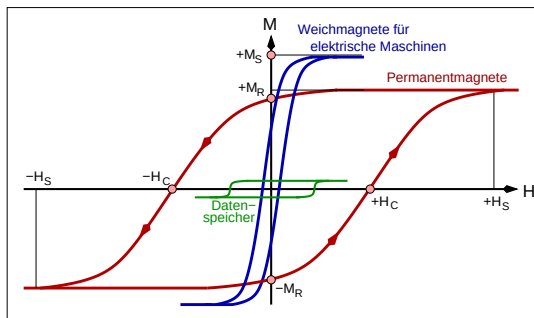
ZINTL-Phasen inkl.
 $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

Hysterese-Schleifen nach Anwendungsbereichen

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

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



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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

Zintl-Phasen inkl.
 $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

ENDE

Lanthanoide

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

ENDE

Anwendungen von Magnetmaterialien (allgemein)

① Dauermagnete (Hartmagnete)

- ▶ große Remanenz, sehr große Koerzitivfeldstärke H_c
- ▶ typische **Materialien**: SmCo_5 , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ $\Rightarrow$
- ▶ Stator in Elektromotoren/Generatoren
(zum Funktionsprinzip)

② Weichmagnete für die Elektrotechnik

- ▶ Transformatoren, Spulenanker in Motoren und Generatoren
- ▶ geringe Fläche $B \times H$ (Energie!)
- ▶ d.h. große Sättigungsmagnetisierung M_S bei kleiner Koerzitivfeldstärke H_c
- ▶ geringe elektronische Leitfähigkeit
- ▶ **Materialien**:
 - Fe mit isolierenden Zwischenschichten
 - 45 Permalloy (Fe/Ni: 55/45)
 - weichmagnetische/kubische Ferrite

③ Datenspeicherung $\Downarrow$

- ▶ rechteckige Hysterese-Kurve (1-0)
- ▶ mittlere Remanenzen
- ▶ **Materialien**:
 - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Spinell-Struktur)
 - CrO_2 (Rutil-Struktur)
 - div. Metall-Legierungen (z.B. CoPtCrB-Legierungen)



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

Magnetmaterialien: physikalische Größen

Anwen- dung	Material	μ_r -	B_S [T]	H_C [A/m]	M_R [T]	$(B \cdot H)_{\max}$ [TA/m]	T_c [°C]
Dauer- magnete	SmCo ₅			760 000	0.95	200 000	725
	Nd ₂ Fe ₁₄ B			880 000	1.2	360 000	310
	AlNiCo 1			35 000	0.71	11 000	780
Weich- magnete	Fe	5 000	2.14	10-200			770
	45-Permalloy (Fe/Ni)	25 000	1.6	20			
	B2 Ferroxcube (Ni,Zn)Fe ₂ O ₄		0.3				
Daten- spei- cherung	γ-Fe ₂ O ₃			30 000	0.07-0.11		580-650
	γ-Fe ₂ O 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
Materialeigen-
schaften (Wdh.)

Grundlagen des
Magnetismus

Anwendung

Magnetische
Kopplungen

Materialien

Weitere Ln-
Materialien

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
Gd₅(Si/Ge)₄

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

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

⑦ ENDE

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
 $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

Mechanismen der magnetischen Kopplung in Ln -Legierungen

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

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

Einleitung

Atomare
EigenschaftenElementare
Metalle

Legierungen

Magnet-
MaterialienKlassifizierung
physikalischer
Materialeigen-
schaften (Wdh.)Grundlagen des
Magnetismus

Anwendung

Magnetische
Kopplungen

Materialien

Weitere Ln -
Materialien

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
 $Gd_5(Si/Ge)_4$

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

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

⑦ ENDE

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

Hydrid-Speicher

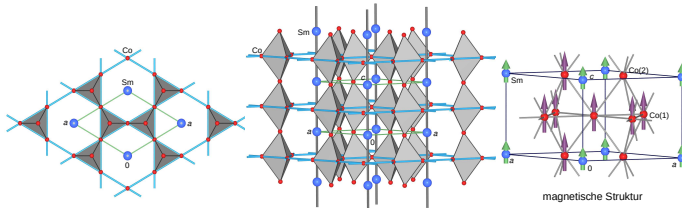
Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
 $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

SmCo₅ (1. Generation, ab 1967)

- ▶ $H_C=600-2000$ kA/m; $(BH)_{\max}=200\,000$ TA/m (231 kJ/m³), $T_C = 720$ °C
- ▶ Struktur: **CaCu₅-Typ**

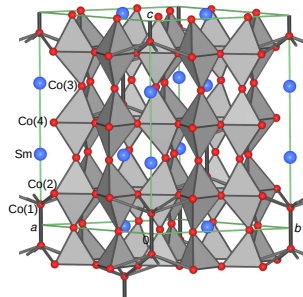


- ▶ |:AA:|-Stapelung von Co-Kagomé-Netzen (3.6.3.6.-Netze)
- ▶ CN(Co) = 12 (Ikosaeder, FRANK-KASPER-Polyeder (FK) 12)
- ▶ CN(Sm) = 18 Co + 2 Sm (FK20)
- ▶ alle FM || [001]; magnetische Momente (bei $T = 5$ K¹):
Sm: $1 \mu_B$ (theor. für Sm³⁺: $0.85 \mu_B$)
Co(1,2): $2.2 \mu_B$ (theor. für Co⁰: $2.49 \mu_B$; exp. in Co-Metall: $1.72 \mu_B$)
gesamt: $9.7 \mu_B$ (exp.)
- ▶ Warum Sm?: Ln ab Gd koppeln antiparallel zum Co-Gitter; Pr und Nd mit komplexem T-abhängigem Magnetismus || [100]; andere A1-Metalle: keine Fe/Co-Verbindungen!

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

Sm₂Co₁₇ (2. Generation, ab 1977)

- ▶ etwas besser als SmCo₅ (mehr Co/f.u.)
- ▶ H_C ca. 900 kA/m
- ▶ $(BH)_{\max}$ bis 300 000 TA/m
- ▶ **Struktur:** Th₂Zn₁₇-Typ
($R\bar{3}m$, $a=836.6$, $c=1223.4$ pm)
 - ▶ |:AA:|-Stapelung von Co-Kagomé-Netzen (3.6.3.6.-Netze)
 - ▶ gegenüber CaCu₅-Typ: $\frac{1}{3}$ der Ln durch Co₂-'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
Materialeigen-
schaften (Wdh.)

Grundlagen des
Magnetismus

Anwendung

Magnetische
Kopplungen

Materialien

Weitere Ln -
Materialien

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
 $Gd_5(Si/Ge)_4$

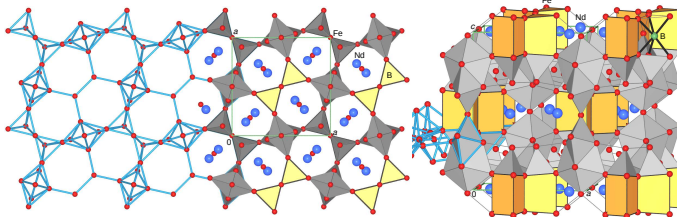
ENDE

Nd₂Fe₁₄B (3. Generation, ab 1983)

- ▶ bester Dauermagnet: $H_C = 880 \text{ kA/m}$, $(BH)_{\max} = 360\,000 \text{ TA/m}$ (512 kJ/m³)

- ▶ $T_C = 310 \text{ °C (!!)}$

Struktur



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

Nd: ca. $3.2 \mu_B$ (theoretisch für Nd³⁺: $3.7 \mu_B$)

Fe: $2.09\text{--}2.64 \mu_B$ (theoretisch für Fe⁰: $3.63 \mu_B$)

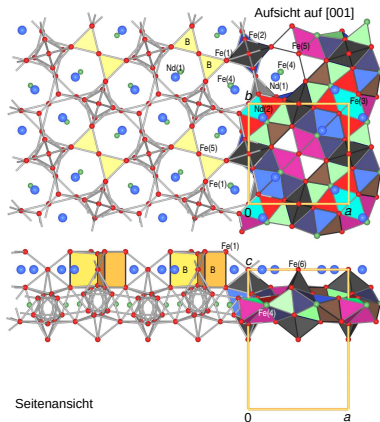
gesamt: $37.2 \mu_B/\text{F.E.}$ (exp.)

- ▶ Nd:Pr 3:1, zusätzlich 6 % Dy

Nd₂Fe₁₄B: 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:
 - ▶ Nd³⁺: $3.62 \mu_B$
 - ▶ Fe³⁺: $5 \mu_B$

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



Einleitung

Atomare
EigenschaftenElementare
Metalle

Legierungen

Magnet-
MaterialienKlassifizierung
physikalischer
Materialeigen-
schaften (Wdh.)Grundlagen des
Magnetismus

Anwendung

Magnetische
Kopplungen

Materialien

Weitere Ln-
Materialien

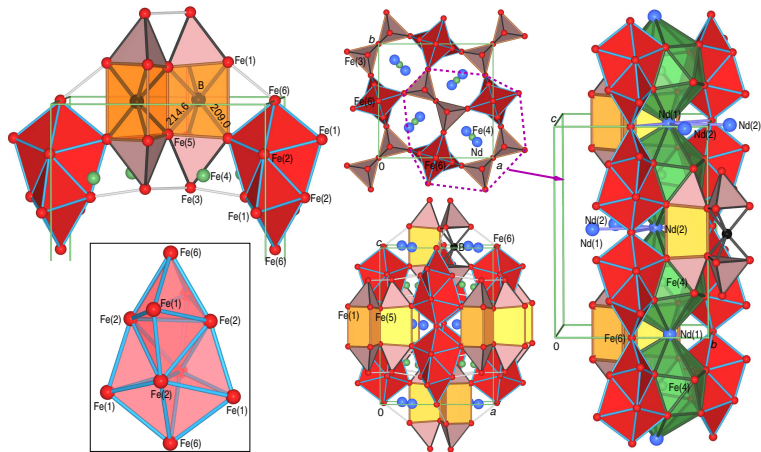
Hydrid-Speicher

Katalysatoren

Zintl-Phasen inkl.
Gd₅(Si/Ge)₄

ENDE

Nd₂Fe₁₄B: Details zur Struktur II



► Detail der Fe-Tetraederpackung

► Detail der Gesamtstruktur

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

Zintl-Phasen inkl.
Gd₅(Si/Ge)₄

ENDE

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

- ▶ alle drei *Ln*-haltigen Hartmagnet-Materialien
 - ⊕ ausgeprägte magnetische Anisotropie
 - ↳ hexagonale/tetragonale *c*-Achse = 'leichte' Achse
 - ↳ magnetische Momente entlang [001] ausgerichtet
 - ⊕ stärkste Hartmagnete (z.B. im Vergleich zu AlNiCo)
 - ⊖ teuer (Herstellung und Rohstoffe)
- ▶ $\text{SmCo}_5/\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$
 - ⊕ hohe Curie-Temperaturen ↳ HT-Anwendungen möglich
 - ⊕ geringe Abnahme von $(BH)_{\text{max}}$ mit T
 - ⊕ resistenter gegen Korrosion als $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
 - ⊖ Co als 'kritisches' Metall, Sm seltener als Nd/Pr
- ▶ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ¹
 - ⊕ stärkster Hartmagnet (höchstes $(BH)_{\text{max}}$ aller Permanentmagnete)
 - ⊖ > 200 °C rasche Abnahme der hartmagnetischen Eigenschaften
 - ↳ nur bis ca. 180 °C anwendbar, optimiert bis ca. 230 °C
 - ⊕ weniger spröde als SmCo_5
 - ⊖ sehr korrosions-empfindlich
 - ↳ mit ca. 1.5% Co verbessertes Korrosionsverhalten
 - ↳ Metall- oder Epoxy-Beschichtung; Verkapselung ('bonded' Materialien)

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

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

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

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

Zintl-Phasen inkl.
 $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

ENDE

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

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

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

Fertigungstoleranz 230 °C

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

Zintl-Phasen inkl.
 $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

ENDE

Herstellung von Nd₂Fe₁₄B-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 μ m kleine Metall-Kristallite
- 3 Wasserstoff-'Decrepitation' (Brandsetzen)
 - ▶ Reduktion oberflächlich vorhandener Oxide
 - ▶ Diffusion von H₂ in Korngrenzen
 - ▶ Bildung von Hydriden: spröde, Volumenzunahme
 - ▶ $\mapsto$ Metall-Block zerfällt zu Körnern, ideale Abmessung ca. 5 μ m

Herstellung von Nd₂Fe₁₄B-Magneten (Forts.)

Prozess-Schritte (Forts.)

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

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

Zintl-Phasen inkl.
Gd₅(Si/Ge)₄

ENDE

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

Einleitung

Atomare
EigenschaftenElementare
Metalle

Legierungen

Magnet-
MaterialienKlassifizierung
physikalischer
Materialeigen-
schaften (Wdh.)Grundlagen des
Magnetismus

Anwendung

Magnetische
Kopplungen

Materialien

Weitere Ln-
Materialien

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

Zintl-Phasen inkl.
 $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

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

⑦ ENDE

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

Zintl-Phasen inkl.
 $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

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
 - Hydrid-Speicher
 - Katalysatoren
 - ZINTL-Phasen und die Wunderwelt von $Gd_5(Si/Ge)_4$

⑦ ENDE

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
 $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

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

Einleitung

Atomare
EigenschaftenElementare
Metalle

Legierungen

Magnet-
MaterialienKlassifizierung
physikalischer
Materialeigen-
schaften (Wdh.)Grundlagen des
Magnetismus

Anwendung

Magnetische
Kopplungen

Materialien

Weitere *Ln*-
Materialien

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

Zintl-Phasen inkl.
 $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

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
 - Hydrid-Speicher
 - Katalysatoren
 - ZINTL-Phasen und die Wunderwelt von $Gd_5(Si/Ge)_4$

⑦ ENDE

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
 $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

► Bedeutung *Ln*-haltiger intermetallischer Phasen

- ① direkte Kat-Wirkung
- ② Bildung aktiver Katalysatoren durch Zersetzungen
- ③ Bildung einer IP auf dem *Ln*-Oxid-Support aus dem aufgetragenen 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. $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{0.6}$ z.T. wohl auch von
Nitriden ??
- ② Methanol-Synthese: aus Syngas $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$
- ③ Methanisierung, Fischer-Tropsch-Synthese
- ④ Hydrierungen/Dehydrierungen
- ⑤ Elektrokatalyse

* in Pöttgen, Jüstel, Strassert (Eds) *Rare Earth Chemistry*, DeGruyter, 2020.

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

⑦ ENDE

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

Zintl-Phasen inkl.
 $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

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

► fehlt noch, sorry

13.

Lanthanoide

Einleitung

Atomare
Eigenschaften

Elementare
Metalle

Legierungen

Magnet-
Materialien

Klassifizierung
physikalischer
Materialeigen-
schaften (Wdh.)

Grundlagen des
Magnetismus

Anwendung

Magnetische
Kopplungen

Materialien

Weitere Ln -
Materialien

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
 $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

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
 - Hydrid-Speicher
 - Katalysatoren
 - ZINTL-Phasen und die Wunderwelt von $Gd_5(Si/Ge)_4$

⑦ ENDE

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

ZINTL-Phasen inkl.
 $Gd_5(Si/Ge)_4$

ENDE

Ende

DANKE !!!



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

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

Hydrid-Speicher

Katalysatoren

Zintl-Phasen inkl.
 $\text{Gd}_5(\text{Si/Ge})_4$

ENDE