

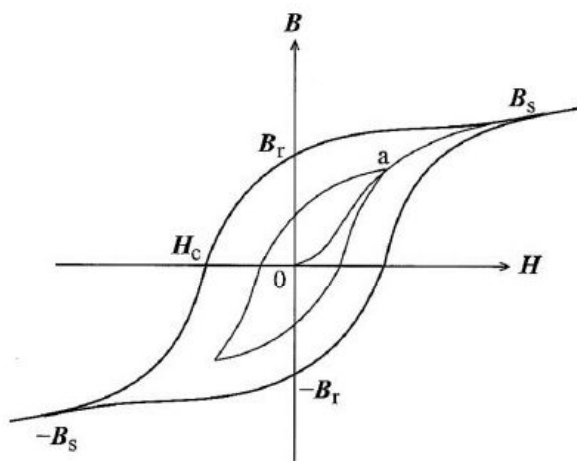
Ülevaade magnetmaterjalidest ja nende omadustest

Ainete klassifikatsioon magnetiliste omaduste põhjal. Aluseks on magnetilise läbitavuse μ või magnetilise vastuvõtlikkuse χ_m väärtused. Teatavasti $\mu = 1 + \chi_m$.

- **Diamagneetikud** on ained, milles χ_m on absoluutväärtuselt väike, $|\chi_m| \ll 1$, negatiivne ($\chi_m < 0$) ja mitte sõltuv temperatuurist. Diamagneetikud veidi nõrgendavad neile väljastpoolt mõjuvat magnetvälja.
- **Paramagneetikud** on ained, milles χ_m on absoluutväärtuselt väike, $|\chi_m| \ll 1$, positiivne ($\chi_m > 0$) ja sõltuv temperatuurist. Paramagneetikud veidi tugevdavad neile väljastpoolt mõjuvat magnetvälja.
- **Ferromagneetikud** on ained, milles nii μ kui χ_m on väga suured (10^2 - 10^6) ja (allpool Curie temperatuuri) mitte sõltuvad temperatuurist. Ferromagneetikutes esineb hüsterees (B või M sõltuvus H -st). Ferromagneetikud tugevdavad neile väljastpoolt mõjuvat magnetvälja tuhandeid kordi, sest naaberaatomite magnetmomendid on neis domeeni piires omavahel paralleelsed (esineb spontaanne magneetumine).
- **Antiferromagneetikud** on ained, milles naaberaatomite magnetmomendid on domeeni piires omavahel antiparalleelsed. Seetõttu puhtad antiferromagneetikud ei tugevda neile väljastpoolt mõjuvat magnetvälja.
- **Ferrimagneetikud** on ained, milles naaberaatomite magnetmomendid on domeeni piires omavahel antiparalleelsed, kuid erineva suurusega, mistõttu väljastpoolt mõjuv magnetväli neis tugevneb.

Tähtsaimad ferromagnetilist materjali iseloomustavad suurused on:

- **Curie** [loe: kürii] temperatuur T_C , milleni püsib ferromagneetiku spontaanne magneetumus (domeenstruktuur). Curie temperatuurist kõrgematel temperatuuridel lõhub soojusliikumine domeenstruktuuri ja ferromagneetik muutub paramagneetikuks. Lähenedes Curie temperatuurile altpoolt koertsitiivsus kiiresti väheneb ja materjal muutub kergemini ümbermagneeditavaks (seda kasutatakse termomagnetilisel infosalvestusel).
- **Koertsitiivsus** H_c – varem rakendatule vastassuunalise magnetvälja tugevus, mille mõjul aine varasem magneetumus nullistub. Kõvade ferromagneetikute korral eristatakse aine sisemist (*intrinsic*) koertsitiivsust H_{ic} (nullistub magneetumus M) ja summaarset koertsitiivsust H_{Bc} (nullistub magnetinduktsioon B).
- **Küllastusmagneetumus** M_s ning sellele vastav magnetinduktsioon $B_s = \mu_0 (M_s + H_s)$ (s - saturation). Küllastusseisundi saavutamisel magneetumus H suurendamisel enam ei kasva, sest kõigi aineosakeste magnetmomendid on juba pöördunud välise magnetvälja suunale. Magneetimisel piki kergmagneetimis telge (*easy axis*) erinevad küllastusmagneetumus ning jääkmagneetumus tavaliselt väga vähe.



Joonis 1. Ferromagneetiku hüstereesisilmus. Joont $0 \rightarrow a \rightarrow B_s$ nimetatakse magneetumise algkõveraks.

- **Jääkmagneetumus** M_r ning sellele vastav magnetinduktsioon $B_r = \mu_0 M_r$ (r – remanence). See on M (või B) selline väärtus, mis säilib H vähendamisel küllastusest nullini.
- **Magnetiline läbitavus** μ näitab, kui mitu korda aine tugevdab talle mõjuvat magnetvälja. Rakenduslikku huvi pakub mitte μ staatiline väärtus $\mu = B / \mu_0 H$ vaid dünaamiline väärtus $\mu = (1/\mu_0) (\partial B / \partial H)$, kuna just see iseloomustab olukorda magneetumiskõvera $B = B(H)$ antud punktis.

Kergesti ümber magneeditavat ainet (hüstereesisilmus kitsas, koertsitiivsus väike) nimetatakse magnetiliselt **pehmeks**, raskesti ümber magneeditavat ainet (hüstereesisilmus lai, koertsitiivsus suur) nimetatakse aga magnetiliselt **kõvaks**.

Magnetostaatilised nähtused taanduvad tõsiasjale, et kui kaks või rohkem magnetilist dipooli (püsimagnetit, magnetnõela, vm magnetmomenti omavat osakest) paiknevad samal sihil:

$S \rightarrow N \quad S \rightarrow N \quad S \rightarrow N$

siis nad tugevdavad teineteise välja (püüavad teineteist veelgi rohkem magnetida). Niisugune paigutus vastab magnetostaatilise energia miinimumile ja on seetõttu püsiv tasakaaluseisund (ühe dipooli põhjapoolus tõmbub vastu teise lõunapoolust). Demagneetimistegur $N = 0$.

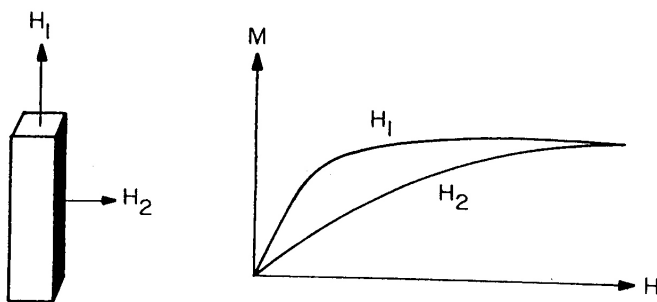
Kui aga kaks magnetilist dipooli paiknevad „kõrvuti“:

$$\begin{array}{cc} \mathbf{N} & \mathbf{N} \\ \uparrow & \uparrow \\ \mathbf{S} & \mathbf{S} \end{array}$$

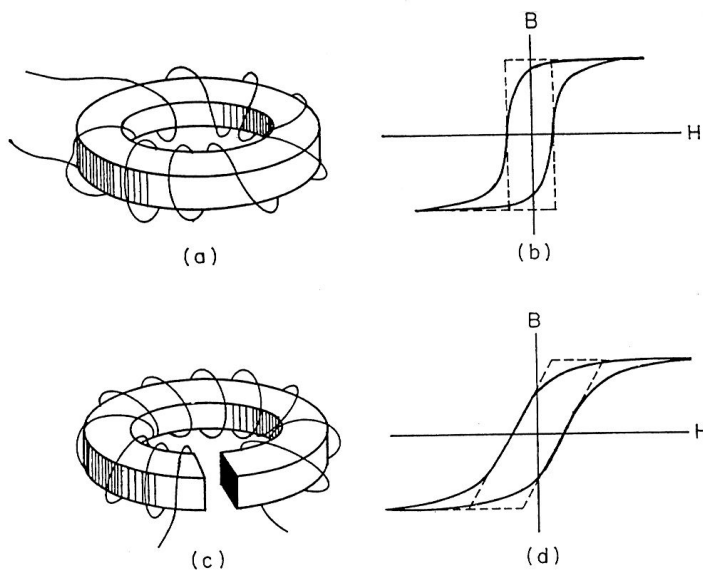
siis nad nõrgendavad teineteise välja (püüavad teineteist demagnetida) ja seetõttu tõukuvad. Magneto-
staatiline energia on suur. Demagneetimistegur $N = 1$. Kerakujulise objekti korral $N = 1/3$.

Üldjuhul on lokaalne magnetvälja tugevus ferromagneetikus selle pinna lähedal $\mathbf{H}_{lok}$ väljastpoolt rakendatud magnetvälja tugevuse $\mathbf{H}_a$ (*applied field*) ja ferromagneetiku tüki kujust tingitud nn demagneetiva välja tugevuse $\mathbf{H}_d$ summa. **Demagneetimistegur** N näitab, kui suure osa moodustab demagneetiva välja tugevus magnetumusvektorist, olles sellega alati vastassuunaline (miinusmärk!):

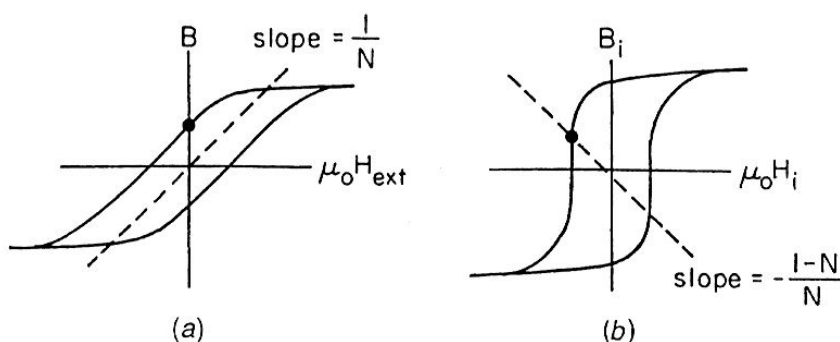
$$\mathbf{H}_{lok} = \mathbf{H}_a + \mathbf{H}_d = \mathbf{H}_a - N \mathbf{M}$$



Joonis 2. Magnetuva aine pikergusele tükile pikisuunas rakendatud magnetväljaga H_1 saavutatakse sama väljatugevuse juures palju suurem magnetumus M (jõutakse kiiremini küllastusse), kui pikisuunaga ristuva magnetvälja H_2 korral.



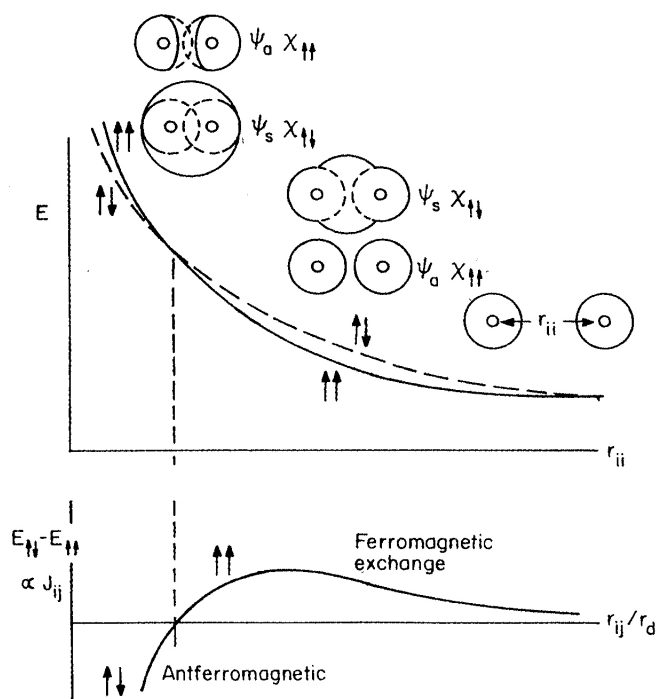
Joonis 3. Õhuvahe puudumisel toroidi südamikus (a) ei eksisteeri pindu, millel saaksid tekkida demagneetivad efektid ja magnetumiskõver on koertsitiivsuspunktides ($B = 0$) peaaegu vertikaalne (b). Õhuvahega südamiku (c) korral on sellised pinnad ja seega ka demagneetivad efektid olemas, magnetumiskõver on koertsitiivsuspunktides ($B = 0$) paremale kaldu (d).



Joonis 4. Magnetumiskõvera tõus koertsitiivsuspunktide ($B = 0$) läheduses on demagneetumisteguri N pöördväärtus (a). Demagneetumistegur määrab ka punkti, milleni magnetumiskõver on vertikaalne (b).

Materjalile annavad ferromagnetilised omadused reeglina selle koostisesse kuuluvad 3d- ja 4f-elementide. Ferromagnetismi tekitab:

- nende elementide aatomite **suur summaarne spinn** (pooleldi täitunud d- või f-orbitaalid, mille paiknevatel elektronidel on Hundi reegli kohaselt erinev magnetkvantarv kuid sama spinnkvantarv, d-elementidel kuni 5 ja f-elementidel kuni 7 paardumata spinni liituvad);
- naaberaatomite d- või f-elektronide **vahetusmõju** (*exchange interaction*), mille käigus tekib side samasuunaliste spinnidega elektrone sisaldavate orbitaalide vahel. Interakteeruvate aatomite tuumade vahekaugus ületab vahetusmõjuliste d- või f-orbitaalide keskmist kaugust tuumast just nii palju, et samasuunaliste spinnidega elektronide lainefunktsioonide superpositsioonil tekiks vähima energiaga orbitaal. Vahetusmõju energeetiline süvapõhjus on elektrostaatiline: samasuunalisi spinne omavad elektronid saavad olla erinevatel orbitaalidel ja seega ruumiliselt üksteisest maksimaalselt kaugel, mistõttu nende kulonilise tõukumise energia on selles seisundis minimaalne.



Joonis 5. Kahe spinni vahetusmõju (*exchange interaction*) kirjeldav kõver. Joonise vasakpoolses osas tekib vähima summaarse energiaga orbitaal vastassuunalisi spinne omavate elektronide lainefunktsioonide superpositsioonil (katkendjoon ülemisel koguenergia graafikul). Tulemuseks on magnetmomentide **antiferromagneetiline** paigutus. Parempoolses osas aga, kus interakteeruvate aatomite vahekaugus r_{ij} ületab vajalikul määral vahetusmõjuliste d-elektronide keskmist kaugust oma tuumast r_d , tekib siduv orbitaal samasuunaliste spinnide korral. Ülemisel graafikul pidevjoonega kujutatud samasuunaliste spinnidega paari koguenergia on väiksem vastassuunaliste spinnidega paari energiast. Selles piirkonnas domineerib **ferromagnetism**. Kui suhe r_{ij}/r_d on juba väga suur, siis on spinnide paigutusest tulenev energeetiline erinevus väike ja soojusliikumine lõhub kergesti spinnide ferromagneetilise struktuuri (Curie temperatuur on madal, materjal ei kõlba praktilisteks rakendusteks). ψ_s tähistab ruumiliselt sümmeetrilist ja ψ_a – antisümmeetrilist lainefunktsiooni.

Tabel 1. Ferromagnetiliste 3d- ja 4f-elementide magnetilised omadused [2,3]

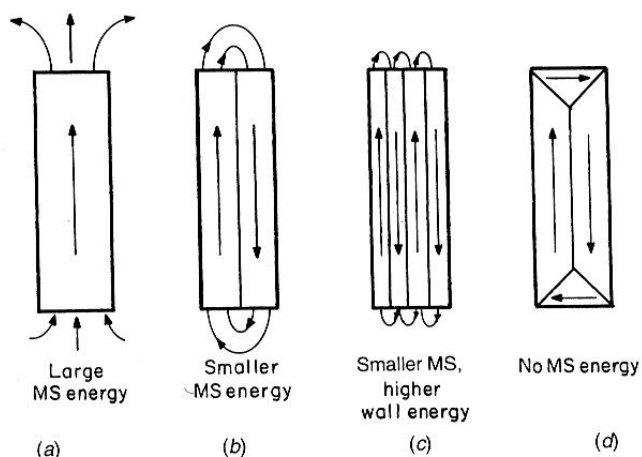
Element (ioon)	d- või f-elektronide arv	Põhioleku kvantarvud (S , L ja J)	Ligikaudne Curie temperatuur (K)	Küllastusoleku magnetmoment ühe iooni kohta (μ_B) @ 0 K	Magnetinduktsioon küllastusolekus B_s (T) @ 300 K	Anisotroopsuskonstant K_1 (kJ m ⁻³) @ 300 K
Fe ³⁺	5 (d)	5/2 0 5/2	1043	2,22	2,18	48
Fe ²⁺	6 (d)	2 2 4	1043	2,22	2,18	48
Co ²⁺	7 (d)	3/2 3 9/2	1388	1,72	1,76	450
Ni ²⁺	8 (d)	1 3 4	635	0,61	0,60	-5
Gd ³⁺	7 (f)	7/2 0 7/2	293	7,63; 8,0		
Tb ³⁺	8 (f)	3 3 6	220	9,34; 9,5		
Dy ³⁺	9 (f)	5/2 5 15/2	89	10,33; 10,6		
Ho ³⁺	10 (f)	2 6 8	20	10,34; 10,4		
Er ³⁺	11 (f)	3/2 6 15/2	20	9,10; 9,5		
Tm ³⁺	12 (f)	1 5 6	32	7,14; 7,3		

Pehmed magnetmaterjalid peavad rahuldama järgmisi nõudeid:

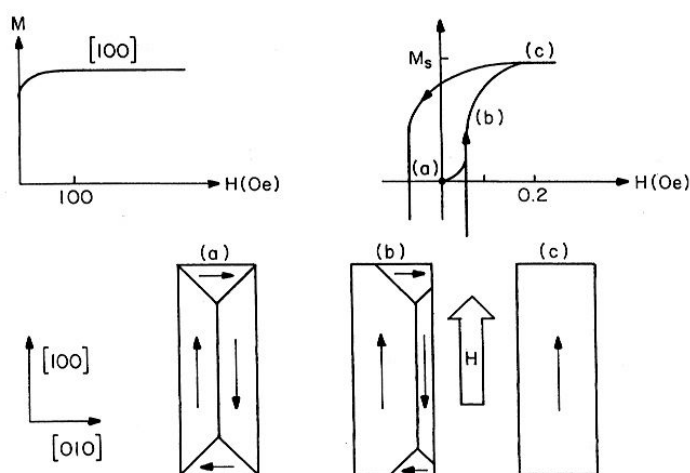
- väike koertsitiivsus (alla 1 kA m^{-1})
- suur magnetiline läbitavus ($10^3 - 10^5$)
- väikesed energiakaod ümbermagneetumisel (väike hüstereesisilmuse pindala, soovitavalt alla 1 kJ m^{-3})

Enamasti kaasnevad aga nende omadustega:

- suur jääkmagneetumus (selle asemel soovitakse hüstereesi täielikku puudumist)
- nõrk magnetostriksioon (magnetoelastsus ei tohi põhjustada magnetilist anisotroopiat)
- halb elektrijuhtivus



Joonis 6. Domeenide kuju ning suurus on selline, et magnetostaatilise (MS) energia ja domeeniseinte energia summa oleks minimaalne. Kõige kasulikum variant (d) eeldab 90-kraadiste domeeniseinte ja kolmnurkse kujuga otsadomeenide (*closure domains*) tekkimist.



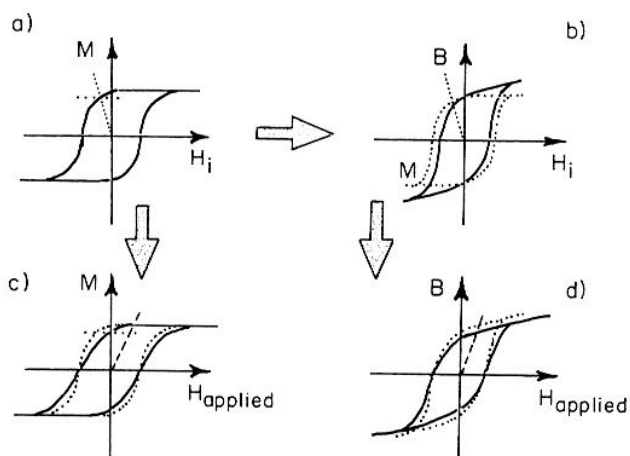
Joonis 7. Magnetiliselt pehme raua magneetumiskõver magneetumisel kergmagneetumistele [100] sihis. Demagneetunud seisundi (a) läheduses, kus magnetilisel läbitavusel on väärtus μ_i (*initial value*, tabel 2), on domeeniseinad veel peamiselt paigal. Maksimaalse magnetilise läbitavuse $\mu_{max} = (1/\mu_0) (\partial B / \partial H)$ saavutamisel (b) on domeeniseinad intensiivses liikumises. Sellises seisundis mõõdetud H väärtus ongi koertsitiivsus H_c , mis pehmel materjalil on väike (mõnikümme A m^{-1}). Küllastusolekus (c) domeeniseinu enam pole ja $B_s \approx \mu_0 M_s$, sest $\mu_0 H$ on tühine (tabel 2). [1]

Tabel 2. Pehmed magnetmaterjalid (kristallilised) [1,2,3]

Materjal, koostis	Curie temperatuur ($^{\circ}\text{C}$)	B küllastusolekus B_s (T)	Koertsitiivsus H_c (A m^{-1})	Hüstereesisilmuse pindala (J m^{-3})	Magnetiline läbitavus demagneetitud seisundis μ_i (<i>initial</i>)	Maksimaalne magnetiline läbitavus μ_{max}
Laiatarberaud Fe_{99}X_1	770	2.16	70	500	200	6000
Räniteras (110) $\text{Fe}_{97}\text{Si}_3$	740	2.01	12	35-140	9000	40 000
Deltamax $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$	500	1.55	16	-	500	200 000
Permalloi-78 $\text{Ni}_{78}\text{Fe}_{22}$	380	1.05	4	50	4000	100 000
Supermalloi $\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{16}\text{Mo}_5$	400	0.79	0.15	2	100 000	1000 000
Permendur $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$	980	2.46	160	1200	500	6000
Supermendur $\text{Fe}_{49}\text{Co}_{49}\text{V}_2$	980	2.40	16	1150	1000	60 000
Alfenol $\text{Fe}_{84}\text{Al}_{16}$	450	0.80	3.2	-	3000	55 000
Sendust $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{10}\text{Al}_5$	480	0.89	1.6	-	36 000	120 000

Kõvad magnetmaterjalid peavad rahuldama järgmisi nõudeid:

- kõrge Curie temperatuur
- suur jääkmagneetumus (suur magnetinduktsioon küllastusolekus B_s)
- suur salvestunud magneetumisenergia [suur energiaparameter $(BH)_{\max}$]
- suur aksiaalne magnetiline anisotroopia, mis tagab suure koertsitiivsuse.



Joonis 8. Magnetiliselt kõva materjali korral tuleb eristada sisemist (*intrinsic*) ehk M - H -teljestikus määratud koertsitiivsust H_{ic} (a) ja koertsitiivsust B - H -teljestikus H_{Bc} (b), sest viimane on alati väiksem. Kuna $\mu_0 H_c$ on kõvas ferromagneetikus suur (B -ga samas suurusjärgus), siis $B = 0$ on saavutatav oluliselt väiksema H korral kui $M = 0$ ($B = \mu_0 M + \mu_0 H$, aga H on ju koertsitiivsuspunkti läheduses negatiivne!). Küllastus seisundis H suurendamisel M enam ei kasva (a), kuid B kasvab küll ($\mu_0 H$, arvelt, b). Hüstereesisilmuste (a) ja (b) registreerimisel paikneb uuritav aine suletud (õhuvaheta) magnetahelas (H_i on nn. sisemine väli), silmuste (c) ja (d) saamisel aga avatud (õhuvahetega) ahelas, kus esinevad magnetostaatilised efektid. Demagneetiva välja mõjul pöördub hüstereesisilmus (c) kaldasendisse võrreldes silmusega (a) (näidatud punktiirjoonega joonisel c). Niisamuti on silmus (d) kaldasendis silmuse (b) suhtes.

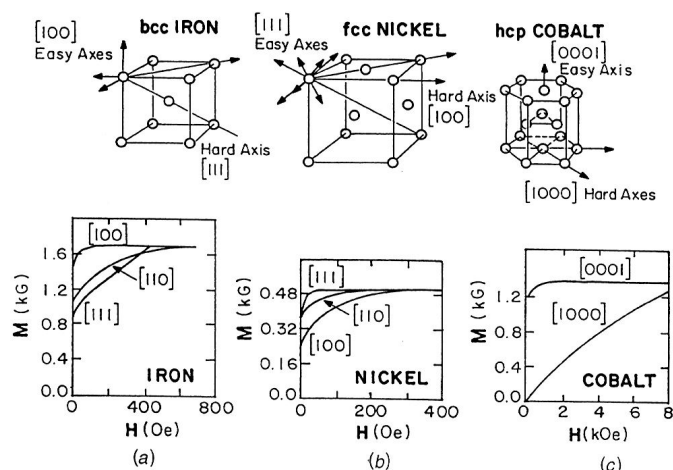
Tabel 3. Kõvad erisulamid [1,3]

Sulam	Curie temperatuur ($^{\circ}\text{C}$)	Magnetinduktsioon küllastusolekus B_s (T)	Koertsitiivsus H_c (kA m^{-1}) ja vastav B ehk $\mu_0 H_c$ (T)	Anisotroopsuskonstant K_1 (MJ m^{-3})	Hüstereesienergia-parameeter (kJ m^{-3})
Co_5Sm	700	1.07	1500 ja 1.88	17.2	160
$\text{Co}_{17}\text{Sm}_2$	920	1.22	1100 ja 1.38	3.3	260
$(\text{CoFe})_{17}\text{Sm}_2$	970	1.2 - 1.5	1300 ja 1.63	3.3	240
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ tavaline	310	1.52	1000 ja 1.26	4.5	260
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ püsomagnet	310	1.60	1250 ja 1.57	4.5	400
CoPt	550	kuni 0.4	340 ja 0.43	5.0	70-100
MnAlC	700		320 ja 0.40	ca 1	64

Magnetiline anisotroopia on magneetumiskõvera sõltuvus rakendatud magnetvälja suunast materjali kristallograafiliste telgede suhtes. Telge, mille sihis rakendatud väljaga saab ainet vähima väljatugevuse H juures küllastusse viia, nimetatakse **kerkmagneetumisteljeks** (*easy axis*). Telge, mille sihis on selleks vajalik väljatugevus H suurim, nimetatakse **raske magneetumise teljeks** (*hard axis*). See on enamjaolt risti kerkmagneetumisteljega. Kui aineosakeste magnetmomendid on suunatud piki kerkmagneetumistelge, on nende energia anisotroopsuse aspektis minimaalne. Anisotroopia aspektis rakenduslikult tähtsaimad on üheteljelised (*uniaxial*) ained, mis on enamasti heksagonaalse struktuuriga (Co ja tema ühendid). Neis materjalides on ruumalaühiku anisotroopsusenergia esitatav sin θ paarisarvulise astmereana, millest tavaliselt arvestatakse vaid kahte esimest liiget:

$$\sigma_{\text{an}} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta.$$

Suurusi K_1 ja K_2 nimetatakse materjali aksiaalseteks **anisotroopsuskonstantideks** ja neid mõõdetakse ühikutes kJ m^{-3} (kõvades ferromagneetikutest koguni MJ m^{-3})



Joonis 9. Kergmagneetumisteljed (*easy axes*), raskmagneetumisteljed (*hard axes*) ning vastavad magneetumiskõverad raua (a), nikli (b) ja koobalti (c) jaoks. Ruumkeskendatud kuubilise kristallvõrega raud (**bcc** – *base centered cubic*) on kristallograafiline telg [100] (kuubi serv) kergmagneetumisteljeks ja telg [111] (kuubi ruumiline diagonaal) - raskmagneetumisteljeks. Tahkkeskendatud kuubilise kristallvõrega niklil (**fcc** – *face centered cubic*) on kristallograafiline telg [100] (kuubi serv) raskmagneetumisteljeks ja telg [111] (kuubi ruumiline diagonaal) - kergmagneetumisteljeks. Lihtsa heksagonaalse kristallvõrega koobalt (**hcp** – *hexagonal centered primitive*) on kristallograafiline telg [0001] („kuuekandilise pliiatsi“ telg) kergmagneetumisteljeks ja sellega ristuvad teljed [1000] - raskmagneetumistelgedeks.

Magnetostriksiooniks nimetatakse keha mõõtmete muutumist magnetvälja mõjul (analoogiliselt piesopõrdefektiga). Magnetostriksiooni iseloomustatakse pikkuse suhtelise muuduga $\Delta l/l$ ferromagneetikut küllastusolekusse viiva magnetvälja rakendamisel. Monokristallides sõltub magnetostriksioon reeglina rakendatud magnetvälja suunast kristallograafiliste telgede suhtes. Tavaliselt tuuakse ära **magnetostriksiooni konstant** λ_s , mis võrdub suhtega $\Delta l/l$ magnetvälja rakendamisel piki kergmagneetumistelge (*easy axis*), seda mõõdetakse reeglina miljondikes (10^{-6}). Siis avaldub $\Delta l/l$ üldjuhul valemiga:

$$\Delta l/l = (3/2) \lambda_s (\cos^2 \theta - 1/3),$$

kus θ on nurk kergmagneetumistelje ja magnetvälja suuna vahel.

Magnetostriksiooni konstant λ_s võib olla nii positiivne (keha pikeneb magnetväljas) kui ka negatiivne (keha lüheneb). Kui λ_s märki pole rõhutatud, siis eeldatakse λ_s positiivsust.

Tabel 4. Mõnede materjalide magnetostriksioonikonstandid küllastusolekus (10^{-6}) [2,3]

Materjal	λ_s toatemperatuuril ($\cdot 10^{-6}$)	
Ni	- 33	
Co	- 62	
Koobalt-ferriit CoFe_2O_4	- 110	
SmFe_2	- 1560	
	Monokristallis:	Polükristallis:
TbFe_2 (Terfenol)	+2600 (300 K)	+1750 (300 K)
$\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.93}$ (Terfenol D)	+2000 (300 K)	+1200 (300 K)
$\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (terbium-granaat)	+2460 (4,2 K)	

Kirjandus:

1. R.C.O'Handley. *Modern Magnetic Materials. Principles and Applications*, Wiley, 1999.
2. H.P.R.Fredrikse. *Properties of Magnetic Materials*. In: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 86-th ed. CRC Press, Taylor and Francis, 2005-2006, pp. 12.100-108.
3. H.Szymczak. *Magnetic Materials and Applications*. In: Encyclopedia of Condensed Matter Physics. Elsevier, 2005, pp. 204-211.