

# DIE MAGNETISCHEN EIGENSCHAFTEN VON $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

von

**E. Herrmann**

Die ferromagnetische Modifikation des Eisenoxys wurde auf ihre magnetischen Eigenschaften bei hohen Frequenzen untersucht. Da es sich um einen Halbleiter handelt, spielt der Skin-Effekt nur eine geringe Rolle und diese Substanz stellt ein geeignetes Untersuchungsobjekt über das Abfallen der Permeabilität bei hohen Frequenzen dar. Für die Untersuchungen kam ein Präparat zur Verwendung, welches durch Oxydation eines synthetischen Magnetits gewonnen wurde. Bei der Umwandlung von Magnetit in  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  findet eine Änderung der Leitfähigkeit um einige Zehnerpotenzen statt. Dieses Verhalten, wurde im Zusammenhang mit der Frage, ob gebundene oder freie Elektronen für den Ferromagnetismus verantwortlich zu machen sind, diskutiert.

## 1. Einführung

Die kubische Modifikation des Eisen(3)oxys ist in den letzten Jahren mehrfach Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Veranlassung dazu gab einmal seine besondere katalytische Wirksamkeit<sup>1)</sup>, andererseits seine Kristallstruktur im Zusammenhang mit der Bildung von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>2)</sup>, sowie vom magnetischen Standpunkt durch die Erscheinung des Ferromagnetismus<sup>3)</sup>. Da  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ein Halbleiter ist, so bietet sich bei dieser Substanz die Möglichkeit, das Abfallen der Permeabilität bei hohen Frequenzen zu studieren.

Über den Einfluss hoher Frequenzen auf die Permeabilität ferromagnetischer Stoffe sind in der Literatur meist nur Messungen, die an metallischem Eisen durchgeführt wurden, bekannt<sup>4)</sup>. Die Messergebnisse einzelner Autoren zeigen oftmals sehr widersprechende Ergebnisse, was zum Teil auf die Anwendung verschiedener Messmethoden zurückzuführen ist. Bei

<sup>1)</sup> Fricke, R. und Zerrweck, W., Z. Elektrochem., 43, 52 (1937); Baudisch, O., Ber., 70, 218 (1937); Glemser, O., Ber., 71, 158 (1938).

<sup>2)</sup> Welo, L. A. und Baudisch, O. Physical Rev., 25, 587 (1925); Hägg, G., Z. physikal. Chem., B 29, 96 (1935).

<sup>3)</sup> Winkel, A. und Haul, R., Z. Elektrochem., 44, 823 (1938); Haul, R. und Schoon Th., Z. Elektrochem., 45, 663 (1939).

<sup>4)</sup> Eine Zusammenstellung von Messergebnissen findet man in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Band Eisen, Teil A. Abt. II.

extrem hohen Frequenzen, im Gebiet des langwelligen Ultrarot ( $\lambda_0 = 30 \mu$ ,  $f = 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ ) haben Hagen und Rubens<sup>5)</sup> bei Reflexionsversuchen mit langwelligem Ultrarot an Eisen und Nickel gefunden, dass sich diese Metalle bei diesen extrem hohen Frequenzen so verhalten, als ob ihre Permeabilität = 1 wäre. Nun ist es bekannt, dass die Untersuchungen über die Permeabilität bei hohen Frequenzen der ferromagnetischen Metalle Eisen, Kobalt, Nickel und ihrer Legierungen durch den Skin-Effekt erschwert werden. Infolge Wirbelstrombildung ist es nicht möglich, dass ein hochfrequentes elektromagnetisches Feld in das Innere eines massiven ferromagnetischen Metalls eindringt. Die Eindringungstiefe  $\delta$  bei Drähten von kreisrundem Querschnitt ist nach Becker<sup>6)</sup> gegeben durch

$$\delta = \frac{c \cdot \sqrt{\rho}}{\sqrt{2 \pi \omega \mu_a}} \quad (1)$$

wobei  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $\rho$  der spezifische elektrische Widerstand,  $\omega$  die Kreisfrequenz und  $\mu_a$  die Anfangspermeabilität bedeuten. Das Ausfallen der ferromagnetischen Erscheinungen bei sehr hohen Frequenzen wäre in diesem Falle so zu deuten, dass infolge sehr geringer Eindringungstiefe des elektromagnetischen Felds<sup>7)</sup> diese, da das Feld nur einige Atomlagen erfasst, mit fallender Wellenlänge immer mehr abfallen, um sich schliesslich dem Wert  $\mu = 1$  zu nähern.

Es war daher von grossem Interesse solche ferromagnetische Stoffe zu untersuchen, welche Isolatoren oder Halbleiter sind, bei denen in der Leitfähigkeit gegenüber metallischen ferromagnetischen Materialien Unterschiede in der Grössenordnung von einigen Zehnerpotenzen auftreten und somit die Rolle des Skineffektes bei gleicher Wellenlänge gegenüber metallischen Ferromagnetikas eine weitaus geringere sein müsste.

Mit Rücksicht auf die besondere Fragestellung schien das  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  für die Untersuchungen sehr geeignet zu sein, da man bei dieser Verbindung die magnetischen Eigenschaften durch die Wahl besonderer Versuchsbedingungen (Vorgeschichte) verändern kann. Es lassen sich sogar Beziehungen zwischen katalytischer Aktivität und magnetischen Eigenschaften aufstellen.

<sup>5)</sup> Hagen, E. und Rubens, H., Ann. Phys., 1, 353 (1900); 11, 873 (1903).

<sup>6)</sup> Becker, R. und Döring, W., Ferromagnetismus, Berlin 1939 S. 230.

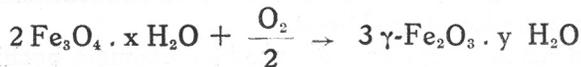
<sup>7)</sup> Bei einer Wellenlänge von  $\lambda_0 = 100 \text{ m}$  wäre bei der Leitfähigkeit des metallischen Eisens nach Becker nur eine Eindringungstiefe von  $0,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$  zu erwarten.

## 2. Die Versuchsmethodik

Die Herstellung des  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  erfolgte auf nassem Wege durch Ausfällung von synthetischem Magnetit aus einer Eisen (2)sulfatlösung und dessen nachfolgender Oxydation unter Einwirkung von Luftsauerstoff.

420 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  wurden in 4,4 Liter Wasser, welchem  $50 \text{ cm}^3$  konz. Schwefelsäure zugegeben wurde, bei Zimmertemperatur aufgelöst. Die Lösung wurde auf  $70^\circ\text{C}$  erwärmt und dann unter Rühren mit  $470 \text{ cm}^3$  20 %-igen  $\text{NH}_4\text{OH}$ , welches ebenfalls auf etwa  $60$ – $65^\circ\text{C}$  vorgewärmt wurde, zur Ausfällung von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  im langsamen Guss versetzt. Darauf wurde die Ausfällung möglichst rasch auf  $90^\circ\text{C}$  erhitzt und wiederum im langsamen Guss 40 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (in  $100 \text{ cm}^3$  Wasser aufgelöst) zugegeben. Der Niederschlag wurde bei dieser Temperatur belassen und vom Beginn der Oxydation mit Ammoniumnitrat 2 Stunden kräftig gerührt. Sodann wurde abkühlen gelassen und einigemal mit Waschwasser dekantiert, bis das Filtrat mit  $\text{BaCl}_2$  — Lösung keine Trübung mehr ergab. Die Ausfällung muss sich gut absetzen. Nunmehr wurde filtriert und der feuchte Niederschlag bei  $100^\circ\text{C}$  in einem Trockenschrank getrocknet, bis die feuchte Masse sich zu einem Pulver verreiben liess. Der auf diese Weise hergestellte synthetische Magnetit hatte etwa folgende analytische Zusammensetzung: 25–26%  $\text{FeO}$ , 69–70%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2–3%  $\text{H}_2\text{O}$  und Verunreinigungen an  $\text{SO}_3 < 1\%$ .

Zur Oxydation des synthetischen Magnetits in  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nach der Reaktionsgleichung:



( $y = 0,15$  Mole) wurde folgendermassen vorgegangen: Etwa 100–120 g Magnetit wurden in einem Porzellanbecher, welcher in ein Sandbad tauchte, bei einer Temperatur von  $280^\circ\text{C}$  2-Stunden lang erhitzt. Der Becher war mit einem Asbestdeckel verschlossen, welcher zwei Bohrungen besass. Durch die eine tauchte ein Quecksilber-Thermometer in die zu oxydierende Substanz, in der zweiten Bohrung befand sich ein Thermometer, mit welchem die Temperatur der Luft gemessen wurde. Die Heizung, welche mit einem einfachen Teclu-Brenner erfolgte, wurde so geregelt, dass die Temperatur der Luft niemals  $280^\circ\text{C}$  überstieg. Die Temperatur in der Substanz stieg während der Oxydation über  $300^\circ\text{C}$ , wobei nach 40 Minuten eine Höchsttemperatur von  $360^\circ$  gemessen wurde. Dieser Versuch wurde jeweils in der gleichen Weise dreimal wiederholt und stets nach 2-Stunden Oxydation in einer anderen Weise abgekühlt. Beim ersten Male

wurde der Inhalt des Bechers in ein Becherglas, in welchem sich flüssige Luft befand, eingeworfen. (= Präparat I.) Beim zweiten Versuch wurde das  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  auf eine Metallplatte bei Zimmertemperatur ( $18^\circ$ ) ausgeschüttet und auf dieser rasch in dünner Schicht ausgebreitet (= Präparat II.) Beim dritten Versuch wurde das  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  auf ganz langsame Weise abgekühlt. Diesmal wurde das Präparat im Becher belassen, die Heizung abgestellt und im Sandbad auskühlen gelassen. Nach 8 Stunden war das  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  auf Zimmertemperatur abgekühlt. (= Präparat III).

Zur Durchführung der Messung wurden die Präparate, da sie in Pulverform anfallen, in einer Matritze mit einem Pressdruck von  $7 \text{ t/cm}^2$  zu einem Ring gepresst. Dabei muss stets die Raumerfüllung ermittelt werden, da die Messwerte stark davon abhängig sind und nur Präparate mit gleicher Raumerfüllung miteinander verglichen werden dürfen.

Die Messung der Permeabilität, sowie des magnetischen Verlustfaktors und der Leitfähigkeit bei hohen Frequenzen ( $\lambda_0 = 12 - 180 \text{ cm}$  Wellenlänge) erfolgte mit der »konzentrischen Messleitung«. Die bei diesem Wellengebiet entwickelte Messtechnik ist Gegenstand zahlreicher Arbeiten und Abhandlungen auf dem Gebiete der Elektrotechnik, auf die hier verwiesen werden muss. Es sei daher nachfolgend nur das Messprinzip angegeben. Der Grundgedanke der Messung ist eine Probe des zu untersuchenden Materials in einen Wellenzug einzubringen und die Beeinflussung des letzteren durch die Probe festzustellen. Zur Ausführung der Messung bedient man sich einer Doppelleitung, bei welcher der eine der Leiter den anderen konzentrisch in Form eines Kreiszyinders umschliesst.

Der in einem Ultrakurzwellensender erzeugte hochfrequente Wechselstrom wird der Doppelleitung zugeführt, so dass sich in dem Raum zwischen Innen- und Aussenleiter ein Zug elektromagnetischer Wellen ausbreitet und parallel der Leitung fortpflanzt. Wird die Leitung an einer bestimmten Stelle kurz geschlossen, so wird der Wellenzug reflektiert und man erhält

stehende Wellen mit Spannungsknoten im Abstand  $k \cdot \frac{\lambda}{2}$

( $k = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) von der Reflexionsstelle. Durch Spannungsabtastrung entlang der Leitung kann man die Spannungsknoten leicht feststellen und damit gleichzeitig die Wellenlänge der ausgesandten Wellen des Hochfrequenzgenerators ermitteln. Dabei breiten sich die Wellen nur im Raum zwischen den beiden Leitern aus, wodurch die Messung störender Einflüsse vermieden wird.

Bringt man die Probe in Form eines Ringes, welcher den Raum zwischen Innen- und Aussenleiter ausfüllt in die Messlei-

tung, so wird dadurch der stehende Wellenzug seiner Gestalt und Lage nach verändert, wie man durch Spannungsabtastung leicht feststellen kann. Aus solchen Messungen lassen sich die genannten Grössen berechnen.

Von jeder Probe wurde sowohl der synthetische Magnetit als auch das durch Oxydation entstandene  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  gemessen. Von manchen Präparaten wurde ferner die Dichte im Vacuumpyknometer bestimmt.

### 3. Darstellung der Ergebnisse

In der Tabelle 1 sind eine Reihe von Messungen der Permeabilität und der Leitfähigkeit von synthetischem Magnetit und dem daraus entstandenen Oxydationsprodukt ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) angeführt. Man erkennt aus den Resultaten, dass trotz gleicher Herstellungsbedingungen die Permeabilitätswerte etwas schwanken. Doch lässt sich feststellen, dass die Permeabilität des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  stets von den magnetischen Eigenschaften des synthetischen Magnetits abhängig ist. Je höher die Permeabilität des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  um so höher diejenige des Oxydationsproduktes. Die angeführten Werte von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  entsprechen dem Herstellungsweg von Präparat II (vgl. Abschnitt 2).

Tabelle 1

Die Permeabilität und Leitfähigkeit (Siemens/cm) von synthetischem Magnetit und  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; gemessen bei einer Wellenlänge von  $\lambda_0 = 174$  cm, Raumerfüllung  $2,60$  g/cm<sup>3</sup>

Nr	Bezeichnung	$\mu_r$	$\kappa$ (S/cm)	$\frac{\mu\text{Fe}_2\text{O}_3}{\mu\text{Fe}_3\text{O}_4}$
1.	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	5,24 6,06	$2,8 \cdot 10^{-8}$ $3,9 \cdot 10^{-8}$	1,15
2.	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	6,62 6,91	$6,73 \cdot 10^{-4}$ $7,82 \cdot 10^{-5}$	1,04
3.	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	5,95 6,65	$1,58 \cdot 10^{-8}$ $2,8 \cdot 14^{-8}$	1,12
4.	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	3,96 4,54	$4,27 \cdot 10^{-8}$ $1,66 \cdot 10^{-4}$	1,15

In der Abbildung 1 ist auf der Abszisse die Wellenlänge bei der Messung, auf der Ordinate die Permeabilität eingetragen und zeigt den Einfluss der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die magnetischen Eigenschaften des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  bei steigender Frequenz. Die vollausgezogenen Kurven entsprechen den gemessenen Werten,

während die gestrichelten Kurven nach Gleichung (5) (vgl. Abschnitt 6) berechnet wurden. Aus Abbildung 1 ist zu ersehen, dass die Frequenzabhängigkeit stark von der Vorgeschichte des Präparates abhängig ist.

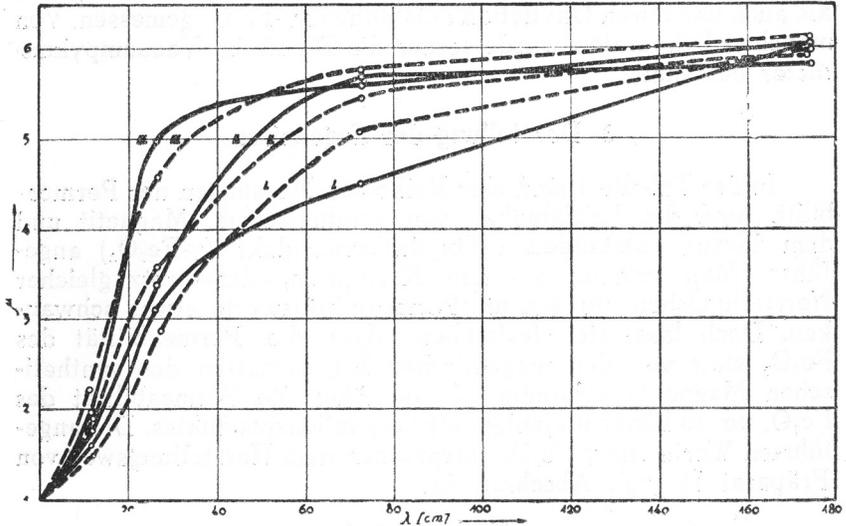
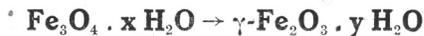
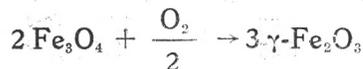


Abb 1. Der Einfluss der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Permeabilität des  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Die vollausgezogenen Kurven beziehen sich auf die Messwerte, während die gestrichelten Kurven nach Gleichung (5) (vgl. Abschnitt 6) berechnet wurden. Kurve I.: Abkühlung in flüssiger Luft; Kurve II.: normale Abkühlung; Kurve III.: sehr langsame Abkühlung. [Raumerfüllung 2,60—2,63  $\text{g}/\text{cm}^3$ ].

#### 4. Über den Reaktionsmechanismus des Vorgangs



Über den Mechanismus der Reaktion



liegen Arbeiten von Hägg<sup>8)</sup>, Verwey<sup>9)</sup>, Kordes<sup>10)</sup> und anderer vor. Da bei der Oxydation eine Dichte-Abnahme von 5,21 auf 4,87 erfolgt, wurde von den genannten Autoren angenommen, der Oxydationsvorgang gehe in der Weise vor sich,

<sup>8)</sup> Hägg, G., Z. physikal. Chem. B 29, 95 (1935).

<sup>9)</sup> Verwey, E. I. W., Z. Kristallogr., 91, 65 (1935).

<sup>10)</sup> Kordes, S., Z. Kristallogr., 91, 193 (1935).

dass ein Bruchteil der Eisenatome [1/9] aus dem Gitter an die Oberfläche herauswandern und hier ebenfalls oxydiert werden. Diese Annahme wird in der Hauptsache gestützt durch die Röntgenanalyse, welche für das  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> das gleiche Gitter wie für das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> erweist, nur mit dem Unterschied, dass im ersteren ein bestimmter Bruchteil [1/9] der Stellen für die Eisenatome unbesetzt bleibt. Man wird bei der Oxydation von wasserhaltigen synthetischen Magnetiten einen ähnlichen, jedoch nicht vollkommen analogen, Vorgang annehmen müssen. Versuche die mit wasserfreiem synthetischen Magnetit [hergestellt durch Erhitzen von  $4\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} \rightarrow 3\text{Fe}_3\text{O}_4$  bei 700°C] durchgeführt wurden, ergaben, dass dieser sich selbst bei 400°C nur sehr langsam zu  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydiert und niedrigere Werte der Permeabilität ergibt. Bei synthetischen wasserhaltigen Magnetiten liegen nun bei der Oxydation zu  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> insofern etwas veränderte Verhältnisse vor, als nach allen bisher bekannten Vorschriften<sup>11)</sup> stets Präparate erhalten werden, welche weniger FeO enthalten, als der theoretischen Zusammensetzung von 31,03% FeO entspricht. Ausserdem enthalten alle diese Präparate etwa 2—3% H<sub>2</sub>O. Es gelingt nicht dieses Wasser aus dem Magnetit durch Trocknung über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Vacuum zu entfernen. Selbst mehrtägiges Trocknen führt nicht zum Ziele. Da anderseits selbst bei Oxydationstemperaturen von etwa 300°C im  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> noch rund 1,5 — 2,5% H<sub>2</sub>O enthalten sind, muss angenommen werden, dass dieses Wasser in das Gitter eingebaut ist. Für diese Annahme sprechen überdies auch magnetische Messwerte. Die Zersetzungsprodukte des Lepidokrokit und des Eisen (2) Oxalats, welche beide wasserfreies  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liefern, führen zu viel niedrigeren Permeabilitäten als die wasserhaltigen Präparate. Da Wasser diamagnetisch ist, kann man von osmotisch, sorptiv oder kapillar gebundenem Wasser<sup>12)</sup> keine Erhöhung der magnetischen Eigenschaften erwarten. Infolge des Mindergehaltes an FeO bei synthetischen Magnetiten müssen solche Präparate von vornherein im Gitter unbesetzte Metallatome aufweisen. Es kann angenommen werden, dass das Wasser in der Weise ins Gitter eingelagert ist, dass H-Atome einen Teil der Leerstellen der unbesetzten Eisenatome besetzen, während die Hydroxylgruppen die Stellen des Sauerstoffs einnehmen. Somit brauchen bei der Oxydation auch viel weniger Fe-Atome aus dem Gitter herauswandern. Dem Wasser fällt daher eine auflockernde Wirkung bei dem Oxydationsvorgang zu

<sup>11)</sup> vgl. dazu die Zusammenstellung bei Baudisch, O. und Welo, L. A., Naturwiss., 14, 1005 (1926).

<sup>12)</sup> vgl. die Übersicht von Hüttig, G. F. in Fricke-Hüttig, Hydroxyde und Oxyhydrate, Leipzig 1937, S. 553.

und erklärt die leichte Oxydierbarkeit wasserhaltiger synthetischer Magnetite.

Bei der Umwandlung eines Stoffes vom Reaktionstypus  $A$  (fest) +  $B$  (Gas)  $\rightarrow$   $C$  (fest) wird man grundsätzlich zwei Arten, die sehr grundlegend voneinander verschieden sind, unterscheiden müssen.

a) Die Reaktion geht unter vollkommener Zerstörung des Kristallgitters über einen regellos amorphen Zustand in ein anderes Kristallgitter vor sich.

b) Das Gitter wird während der Umwandlung nicht zerstört, sondern der Umbau geht innerhalb des Gitters vor sich.

Bei der erstgenannten Umwandlung wird die Vorgeschichte, sowie der gesamte Ordnungszustand des Kristallgitters des Stoffes  $A$  (fest) keinen Einfluss auf die Eigenschaften und den Gitterzustand des Stoffes  $C$  (fest) haben. Anders liegen die Verhältnisse bei einer Umwandlung, wo das Kristallgitter erhalten bleibt. Hier wird die Vorgeschichte des Stoffes  $A$  (fest) die Eigenschaften des Reaktionsproduktes  $C$  (fest) mitbestimmen. Zweifellos haben wir es beim Oxydationsvorgang  $2\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  um die Reaktionsart b) zu tun. In der Tat zeigt es sich, dass die magnetischen Eigenschaften des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  bereits weitgehend durch die magnetischen Eigenschaften des  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  bestimmt, beziehungsweise von ihm beeinflusst werden. Unter diesen Gesichtspunkten sind einige Werte in Tabelle 1 zusammengestellt, die ohne Zweifel diese Abhängigkeit zum Ausdruck bringen.

## 5. Der Ferromagnetismus bei $\text{Fe}_3\text{O}_4$ und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Bekanntlich sind die Elektronen als Träger des Ferromagnetismus anzusehen, wobei die magnetischen Momente der Spins in den sogenannten Weiss'schen Bezirken durch einen quantenmechanischen Austauscheffekt parallel gestellt werden. Diese von Weiss<sup>13)</sup> eingeführte Theorie der spontanen Magnetisierung ist von Heisenberg<sup>14)</sup> quantenmechanisch begründet und damit eine befriedigende Erklärung für die Grösse des inneren Weiss'schen Feldes gegeben worden. Gleichzeitig wurden von Heisenberg die Bedingungen für das Auftreten solcher Austauschphänomene der Elektronenspins in kristallinen Stoffen festgelegt.

<sup>13)</sup> Weiss, P., Physikal. Z. 9, 358 (1908).

<sup>14)</sup> Heisenberg, W., Z. Physik., 49, 619 (1928); 69, 287 (1931).

a) Im Kristallgitter muss ein jedes ferromagnetisch wirkendes Atom mindestens 7 Nachbarn besitzen, mit welchen es in quantenmechanischen Austausch steht.

b) Die Hauptquantenzahl muss mindestens 3 betragen. Diesen Bedingungen genügen nun die drei ferromagnetischen Metalle, Eisen, Kobalt, Nickel, sowie auch andere ferromagnetische Substanzen. So lässt sich z. B. nachweisen, dass auch  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  den Bedingungen von Heisenberg für das Auftreten von Ferromagnetismus genügt.

Es ist aber nach Heisenberg nicht ersichtlich, warum nicht andere Metalle, welche die genannten Bedingungen erfüllen, wie z. B. Chrom, ebenfalls ferromagnetisch sein können. Unabhängig davon hat nun Swinn e<sup>15)</sup> empirisch weitere Bedingungen aufgestellt, welche die ferromagnetische Sonderstellung der metallischen Elemente Fe, Co, Ni innerhalb der Eisenübergangsreihe erklären, wenn nach Swinn e bei diesen Metallen zwischen der Gesamtzahl der äusseren Elektronen ( $Z_a$ ) und der Zahl der valenzmässig bindungsfähigen Elektronen ( $Z_v$ ) unterschieden wird. Als valenzmässige Bindung wird dabei eine jede durch Elektronen bedingte polare oder unpolare chemische Bindung verstanden. Swinn e nimmt nun an, dass die Zahl  $Z_v$  der Elektronen, welche sich valenzchemisch betätigen können, der Maximalvalenz des betreffenden Atoms gleich kommt und dass diese Zahl auch die Anzahl der im Metall pro Atom freien, d. h. Leitungselektronen ist. Für den quantenmechanischen Austauscheffekt der Elektronen, welche Ferromagnetismus bedingen, kommen nach Swinn e nur solche Elektronen in Frage, welche durch die Differenz ( $Z_a - Z_v$ ) bestimmt werden. Bei allen anderen Metallen, ausgenommen den drei ferromagnetischen Metallen Eisen, Kobalt, Nickel, ist diese Differenz gleich Null, wobei allerdings auch Hinweise gegeben werden, dass auch Mangan und Chrom unter gewissen Bedingungen ferromagnetisch sein können, was in Übereinstimmung mit der experimentellen Erfahrung steht.

Diese Differenz ( $Z_a - Z_v$ ) welche bei Fe, Co und Ni grösser als Null ist, macht die Zahl der gebundenen Elektronen aus, welche sich valenzchemisch nicht betätigen können, wohl aber für die besonderen Wechselwirkungen, die Ferromagnetismus verursachen, in Frage kommen.

Diese Ansicht ist jedoch nicht unbestritten. Es gibt zahlreiche Autoren, nach denen die Leitfähigkeitselektronen für die

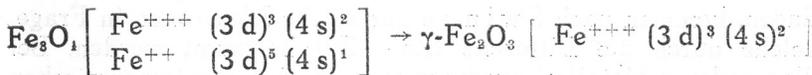
<sup>15)</sup> Swinn e, R., Wiss. Veröffentl. aus dem Siemens-Konzern, VII [2], 85 (1929).

Erscheinung des Ferromagnetismus verantwortlich zu machen sind.<sup>16)</sup>

Es ist sehr wahrscheinlich, dass hier das Verhalten der ferromagnetischen Halbleiter zu einer Klärung beitragen kann. Nimmt man als Träger des Ferromagnetismus Leitfähigkeits-elektronen an, so ist diese Annahme bei ferromagnetischen Nicht- und Halbleitern nur dann aufrecht zu erhalten, wenn man bei diesen Stoffen Zentren verschiedener Leitfähigkeit annimmt, eine Voraussetzung, die experimentell schwer zu beweisen ist.

Beteiligen sich nur alle freien Elektronen an der Ferromagnetismus erzeugenden Wechselwirkung, dann müsste bei einer Abnahme von Leitfähigkeitselektronen dies auch in den magnetischen Messwerten, beispielsweise der Permeabilität, zum Ausdruck kommen, d. h. diese müsste sinken.

Nach Wagner und Koch<sup>17)</sup>, Snoek<sup>18)</sup> und Verwey<sup>19)</sup> besitzt das  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  eine metallische Leitfähigkeit, d. h. einen negativen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit. Diese Leitfähigkeit ist nach den genannten Autoren bedingt durch teilweise Füllung des höchsten 4s - Bandes mit nur einem Elektron. Bekanntlich liegt metallische Leitung in ungesättigten Verbindungen bei nur teilweiser Füllung des höchst besetzten Energiebandes vor<sup>20)</sup>. Bei der Oxydation zu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  findet nun eine vollständige Auffüllung des 4s-Bandes statt, wodurch eine bedeutende Herabsetzung der Leitfähigkeit eintritt. Schematisch lässt sich dieser Oxydationsvorgang in der Änderung der Elektronenbesetzung der zwei äussersten Energiebänder folgendermassen darstellen:



$\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist ein Überschusshalbleiter<sup>21)</sup>. Überschusshalbleitung liegt vor, wenn in dem Metallionen-Teilgitter einer Verbindung in statistischer Verteilung eine meist geringe Zahl Metallionen von niedrigerer als der Verbindung zukommenden Wertigkeit vorhanden ist. Im  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wird nun die Leitfähigkeit bedingt durch im Gitter noch vorhandene  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen, die ja bekanntlich nach

<sup>16)</sup> Dorfmann, J. und Jaanus, R., Naturwiss. 16, 1026 (1928); Dorfmann, J., Jaanus R., Grigorov K., Czernichovski, M. Z. Physik, 70, 796 (1931); Flügge-Krebs, Experimentelle Grundlagen der Wellenmechanik, Dresden-Leipzig 1936.

<sup>17)</sup> Wagner, C. und Koch, E., Z. physikal. Chem., B 32, 439 (1936).

<sup>18)</sup> Snoek, J. L., Physica, 3, 463 (1936).

<sup>19)</sup> Verwey, J. E. W. und Heyman, P. W., Physica 8, 979 (1941).

<sup>20)</sup> Meyer, W., Z. Elektrochem., 50, 274 (1944).

<sup>21)</sup> Meyer, W. und Neldel, H., Z. techn. Physik, 18, 588 (1937); Guillery, P., Ann. Physik, [5], 14, 216 (1932).

jeder Oxydation noch in geringer Zahl vorhanden sind. Durch die Wärmebewegung kann nun aus den  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen je ein Wertigkeitselektron abgespalten werden, welches, nachdem es ursprünglich auf örtlich begrenzten Zwischenniveaus gelegen ist, durch Wärmeenergie gehoben und in das Leitfähigkeitsband befördert, wodurch es sich an der Stromleitung beteiligt.<sup>22)</sup>

Bei dem Oxydationsvorgang von  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  findet somit eine bedeutende Abnahme der freien Elektronen statt. Würden diese als Träger der ferromagnetischen Erscheinungen in Frage kommen, so müsste bei  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  eine ebenso bedeutende Abnahme der Magnetisierbarkeit die Folge sein. Die experimentellen Ergebnisse beweisen jedoch das Gegenteil, durch die Oxydation wird die Permeabilität sogar ein wenig erhöht. Nach dieser Anschauung würden die 3d-Elektronen für den quantenmechanischen Austauschereffekt, welche den Ferromagnetismus bedingen, in Frage kommen. Auf Grund quantenmechanischer Überlegungen kommt auch Eucken<sup>23)</sup> zu der Schlussfolgerung, dass für die Erscheinung des Ferromagnetismus die 3d-Elektronen massgebend sind.

## 6. Über die Ursachen des Abfalls der Permeabilität bei hohen Frequenzen bei ferromagnetischen Metallen und Halbleitern

Als wichtigste Ursache für das Ausbleiben des Ferromagnetismus von Eisen bei sehr hohen Frequenzen ist nach Becker<sup>24)</sup> das Auftreten mikroskopischer Wirbelströme in den Weiss'schen Bezirken anzusehen. Dabei ist unter einem mikroskopischen Wirbelstrom ein solcher zu verstehen, welcher innerhalb eines Weiss'schen Bezirkes durch Drehungen und Wandverschiebungen, welche die reversiblen Magnetisierungsvorgänge ausmachen, induziert wird und dessen Stärke der Änderung des Feldes proportional ist. Für die kritische Kreisfrequenz infolge Bremsung durch mikroskopische Wirbelströme erhält Becker den Ausdruck:

$$2 \pi f_1 = \omega_1 = \frac{3 c^2 \rho}{2 \pi^2 \chi l^2} \quad (2)$$

wobei  $\rho$  der spezifische elektrische Widerstand,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $\chi$  die Suszeptibilität und  $l$  die Ausdehnung der

<sup>22)</sup> Wilson, A. H., Proc. Roy. Soc., A 140, 458 (1931). A 136, 487 (1932). A 134, 277 (1931).

<sup>23)</sup> Eucken, A., Lehrbuch der chem. Physik II. Bd. 2 Teilbd. Leipzig 1944 S. 726.

<sup>24)</sup> Becker, R., Physikal. Z., 39, 856 (1938).

Weiss'schen Bezirke bedeutet. Setzt man nach Becker  $c^2\rho = 10^4$ ,  $\kappa = 10$ , für die Grösse der Ausdehnung der Weiss'schen Bezirke,  $l = 10^{-4}$  cm, so erhält man für  $f_1 = 2 \cdot 10^9$  sec<sup>-1</sup>, das entspricht einer Wellenlänge von  $\lambda_0 = 15$  cm. Nach den Messungen von Lindmann<sup>25)</sup> erfolgt bei Eisen bei Wellenlängen unterhalb 50 cm ein steiler Absturz der Permeabilität, was mit der Abschätzung von Becker in guter Übereinstimmung ist. Nach Gleichung (2) ist nun unter der Annahme der gleichen Grössenordnung der Weiss'schen Bezirke für die kritische Frequenz der spezifische elektrische Widerstand massgebend. Man müsste demnach für Substanzen wie  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , dessen spezifischer elektrischer Widerstand um einige Zehnerpotenzen grösser ist, eine weit höhere kritische Frequenz erwarten. Tatsächlich zeigen jedoch die Messergebnisse trotz des Unterschiedes in der Leitfähigkeit, dass der steile Absturz der Permeabilität ebenfalls unterhalb von  $\lambda_0 = 50$  cm einsetzt. Ein solches Verhalten dürfte gemäss Gleichung (2) nicht erwartet werden. Dabei lässt sich der Becker'sche Ansatz über die mikroskopische Wirbelstromdämpfung formal auch auf die Messergebnisse von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  übertragen, wobei jedoch die Frage nach der physikalischen Natur der Dämpfungskraft  $\Omega$  offen bleibt. Nach Becker ist die Wand der aneinander grenzenden Weiss'schen Bezirke in solcher Weise an ihre Gleichgewichtslage gebunden, dass zu einer Verschiebung um die Strecke  $x$  die Feldstärke  $H = Kx$  erforderlich ist.  $K$  ist somit die Richtkraft, die man benötigt, um die Wand aus ihrer Gleichgewichtslage zu bringen. Erfolgt die Verschiebung mit der Geschwindigkeit  $v = \frac{dx}{dt}$  so wirkt der äusseren

Feldstärke eine Bremskraft  $\Omega v$  entgegen. ( $\Omega$  ist dann der Koeffizient der Dämpfungskraft). Becker nimmt bei metallischen Eisen als Dämpfungskraft Wirbelstrombremsung an. Es besteht nun die Frage, ob diese Annahme auch bei den ferromagnetischen Halbleitern aufrecht zu erhalten ist, da diese gegenüber metallischem Eisen eine um einige Zehnerpotenzen niedrigere Leitfähigkeit besitzen, der steile Absturz der Permeabilität aber grössenordnungsmässig in dem gleichen Wellengebiet erfolgt.

Wie die folgende Rechnung zeigt, lässt sich mit dem Becker'schen Ansatz der Verlauf der Permeabilität des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in befriedigender Weise wiedergeben.

$$Kx = H - \Omega \frac{dx}{dt} \quad \text{bzw.} \quad Kx + \Omega \frac{dx}{dt} = H;$$

<sup>25)</sup> Lindmann, K. F., Z. techn. Phys., 19, 158 (1938).

$$K\bar{x} + \Omega \frac{d\bar{x}}{dt} = \bar{H}e^{j\omega t};$$

$$x = \bar{x} \cdot e^{j\omega t}; \quad \bar{x} (Ke^{j\omega t} + j\omega \Omega e^{j\omega t}) = \bar{H}e^{j\omega t}$$

$$x = \frac{\bar{H}}{K + j\omega \Omega}$$

wir dividieren durch  $K$  und erhalten wenn wir  $\frac{K}{\Omega} = \omega_1$  setzen

$$x = \frac{\frac{\bar{H}}{K}}{1 + j \frac{\omega}{\omega_1}}$$

bei  $\omega = 0$  ist  $\frac{H}{K} = x_a$  das ist die statisch durch ein Feld bewirkte

Wandverschiebung wobei für reversible Wandverschiebungen  $90^\circ$ -Wände angenommen werden. Nun ist nach Becker die Magnetisierung der  $90^\circ$  Wände pro  $\text{cm}^2$

$$\frac{3 J_s}{1} x = \frac{3 J_s}{Kl} H \quad \text{wobei } \frac{3 J_s}{Kl} \text{ die Bedeutung}$$

der Suszeptibilität hat.

$$\frac{F_x}{H} = \chi \quad \text{wobei } F = \frac{3 J_s}{1} \text{ wir können nun setzen}$$

$$\chi = \frac{\chi_a}{1 + j \frac{\omega}{\omega_1}} = \frac{\chi_a}{1 + j \frac{c}{\lambda}} \quad \text{für den Verlustwinkel erhalten wir}$$

$$\text{tg } \delta'_\mu = \frac{\omega}{\omega_1} = \frac{c}{\lambda}$$

Bei der Übertragung auf die Permeabilität ist zu berücksichtigen, dass der Suszeptibilität  $\chi$  ein anderer Verlustwinkel ( $\text{tg } \delta'_\mu$ ) als der Permeabilität  $\mu$  wegen Vektoraddition zukommt,

$$|\mu| e^{-j\delta_\mu} = 4\pi |\chi| e^{-j\delta'_\mu} + 1 \quad \text{wir zerlegen in Real- und Imaginärteil}$$

$$|\mu| \cos \delta_\mu = 4\pi |\chi| \cos \delta'_\mu + 1$$

$$|\mu| \sin \delta_\mu = 4\pi |\chi| \sin \delta'_\mu$$

$$\mu_r - 1 = 4\pi |\chi| \cos \delta'_\mu$$

$$\mu_r \text{tg } \delta_\mu = 4\pi |\chi| \sin \delta'_\mu$$

$$\frac{\mu_r \text{tg } \delta_\mu}{\mu_r - 1} = \text{tg } \delta'_\mu = \frac{c}{\lambda}$$

daraus berechnet sich  $c$  als die kritische

Grenzwellenlänge

$$c = \frac{\lambda \mu_r \operatorname{tg} \delta_\mu}{\mu_r - 1} \quad \dots \dots \dots (3)$$

der Verlustfaktor

$$\operatorname{tg} \delta_\mu = \frac{c}{\lambda} \cdot \frac{\mu_r - 1}{\mu_r} \quad \dots \dots \dots (4)$$

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 + j \frac{c}{\lambda}}; \quad 4\pi\chi = \frac{4\pi\chi_0}{1 + j \frac{c}{\lambda}}$$

$$\mu_r - 1 = \frac{\mu_a - 1}{1 + j \frac{c}{\lambda}}; \quad \mu_r = \frac{\mu_a - 1 + 1 + j \frac{c}{\lambda}}{1 + j \frac{c}{\lambda}}$$

$$\mu_r = \frac{\mu_a + \frac{c^2}{\lambda^2} + j \frac{c}{\lambda} (1 - \mu_a)}{1 + \frac{c^2}{\lambda^2}}$$

wobei der Realteil

$$\mu_r = \frac{\mu_a + \frac{c^2}{\lambda^2}}{1 + \frac{c^2}{\lambda^2}} \quad \dots \dots \dots (5)$$

Die nach Gleichung (5) berechneten Werte für  $\mu_r$  sind in der Abbildung 1 gestrichelt eingezeichnet. Es zeigt sich, dass Experiment und Rechnung um so besser übereinstimmen, je langsamer abgekühlt wurde, d. h. je spannungsfreier das Material ist.

Trotz verhältnismässig guter Übereinstimmung von Experiment und Rechnung bleibt noch die Frage nach der physikalischen Natur des Dämpfungskoeffizienten  $\Omega$  offen. Dämpfung durch mikroskopische Wirbelströme ist bei  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nur unter der Annahme magnetischer Inhomogenität der Materialien möglich, d. h. wenn man annimmt, dass diese innerhalb der Weiss'schen Bezirke etwa die gleiche Leitfähigkeit wie metallisches Eisen haben. Man müsste in diesem Falle einen Halbleiter, wie  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , als ein disperses Gemenge einer ferromagnetisch metallisch leitenden und einer nichtleitenden und gleichzeitig nicht ferromagnetischen Phase ansehen. Die Untersuchungen

von S n o e k<sup>26)</sup>) über den inneren Entmagnetisierungsfaktor von Nickel-, Mangan- und Magnesiumferrit führten jedoch zu dem Ergebnis, dass diese Ferrite als magnetisch homogen anzusehen sind.

Als Ursache für das Absinken der Permeabilität bei sehr hohen Frequenzen käme noch die sogenannte Trägheit der Elektronenspins in Frage. Diese Auffassung wird insbesondere von A r k a d i e w<sup>27)</sup> und seinem Schülern vertreten, wobei jedoch in diesem Falle das Auftreten einer Resonanzstelle im Verlaufe der Permeabilität in Abhängigkeit von der Wellenlänge beobachtet werden müsste.

Man wird zur Klärung dieser Frage weitere Versuchsergebnisse heranziehen müssen, wobei es besonders vorteilhaft erscheint, bei ein und derselben Verbindung die elektrische Leitfähigkeit zu variieren, was bei der Herstellung von Ferriten ohne grosse Schwierigkeiten möglich ist.

Schliesslich muss man noch den Einfluss magnetostriktiver Spannungen auf den Gang der Permeabilität untersuchen und sich bemühen diese auf ein Mindestmass herabzusetzen. Praktisch würde man dies etwa so realisieren, dass man bei der Herstellung solcher Halbleiter diese in einem sehr starken Magnetfeld unter den Curie-Punkt abkühlt, dass in dem Material die spontane Magnetisierung in die Richtung des Feldes gezwungen wird, wodurch unregelmässige Eigenverspannungen weitgehend vermieden werden können.

## 7. Zusammenfassung

Es wurde das magnetische Verhalten des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  bei hohen Frequenzen untersucht. Dabei stellt sich heraus, dass der steile Absturz der Permeabilität ungefähr im gleichen Gebiet erfolgt wie bei metallischem Eisen, obwohl zwischen beiden Stoffen Unterschiede in der elektrischen Leitfähigkeit von einigen Zehnerpotenzen auftreten. Es wurde versucht den Permeabilitätsverlauf rechnerisch zu erfassen, wobei jedoch die physikalische Natur des Dämpfungskoeffizienten  $\Omega$  noch unbekannt ist.

Eingegangen am 4. April 1950.

## IZVOD

### Magnetična svojstva $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

E. Herrmann

U literaturi nalaze se mnogi podaci o opadanju magnetskog permeabiliteta kod željeza kod visokih frekvencija. O uzrocima tog opadanja

<sup>26)</sup> S n o e k, I. L., Physica 3, 463 (1936).

<sup>27)</sup> A r k a d i e w, W. Ann. Phys., 58, 122 (1919).

postoje različita i mnogobrojna mišljenja. Kako je kod tumačenja eksperimentalnih podataka električna vodljivost feromagnetične tvari od presudne važnosti, odabran je u prikazanim istraživanjima feromagnetičan željezni oksid ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). On je priređen mokrim putem tako, da je iz otopine željeznog sulfata amonijakom oboren  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , taj pomoću amonijevog nitrata oksidiran na  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , potomji sušenjem kod  $100^\circ\text{C}$  pretvoren u sintetički magnetit, koji je konačno na zraku oksidiran u  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Kod oksidacije  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  varirana je brzina ohlađivanja oksidacionog produkta i određen je utjecaj tih promjena na permeabilitet. Opaženo je, da su magnetska svojstva  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  u znatnoj mjeri prešla na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Kod uporednih mjerenja na magnetitu i  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  utvrđeno je, da kod oksidacije usprkos smanjenja električne vodljivosti ne dolazi do smanjenja permeabiliteta. Taj se rezultat tumači tako, da su za pojavu feromagnetizma kod obje tvari odlučni 3 d-elektroni.

Strmi pad u permeabilitetu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  javlja se u istom valnom području kao i kod metalnog željeza.

Mikroskopsko slabljenje vrtloga, kojima Becker<sup>24</sup>) pripisuje opadanje permeabiliteta, ne može se u ovom slučaju zbog magnetske homogenosti materijala kod tumačenja uzeti u obzir. Ipak se Beckerova formula može modificirati i upotrijebiti kod preračunavanja toka permeabiliteta, a da je pri tom ipak fizikalna priroda koeficienta slabljenja  $\Omega$  nepoznata.

Primitljeno 4. travnja 1950.