

„Impedanzspektroskopie im System
 $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{MnFe}_2\text{O}_4$ “

**Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

dem
Fachbereich Geowissenschaften
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Frank Sauerwald
aus Marburg

Marburg/Lahn 2005

Vom Fachbereich Geowissenschaften der Philipps-Universität Marburg als
Dissertation am **12.01.2005** angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. P. Buck

Zweitgutachter: Priv. Doz. Dr. K. Wacker

Tag der mündlichen Prüfung: **02.02.2005**

Inhaltsverzeichnis

| | Seite |
|--|-------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Die Spinellstruktur von MnFe_2O_4 und CoFe_2O_4 | 2 |
| 3. Synthese von MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 und deren Mischglieder | 7 |
| 4. Neutronenbeugung | 17 |
| 5. Mößbaueruntersuchungen an MnFe_2O_4 und CoFe_2O_4 | 28 |
| 6. Impedanzspektroskopie | 37 |
| 6.1 Theoretisches zur Impedanzspektroskopie | 37 |
| 6.2 Probenpräparation; Meßapparatur und Messungen | 42 |
| 7. Gleichstrom(DC)-Widerstandsmessungen | 50 |
| 8. Magnetische Untersuchungen | 53 |
| 9. Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion | 63 |
| 10. Literaturverzeichnis | 70 |

1. Einleitung

Keramische Werkstoffe haben schon seit Urzeiten ihren festen Platz in der Technik eingenommen und begleiten den Menschen bis zum heutigen Tag. Schon vor mehr als 15 000 Jahren waren für die Menschen Steine und Erden Ausgangsprodukte für Werkstoffe, die schon in der Frühzeit der menschlichen Entwicklung zielgerichtet zur Herstellung von Gebrauchs-, Bau-, Feuerfest- und Zierkeramiken eingesetzt wurden. Aber erst mit dem Beginn der Elektrifizierung im Zeitraum 1870 bis 1890 setzten neue, im Vergleich zu den alten silikatischen Massenwerkstoffen, für technische Anwendungen benötigte Materialentwicklungen ein. Wurden zunächst nur einfache Isolierwerkstoffe auf Porzellanbasis entwickelt, so setzt spätestens mit der Verbreitung des Rundfunks und den damit gestiegenen Anforderungen an die keramischen Kondensatoren (verlustarmer Einsatz in hochfrequenten Feldern), eine rege Forschungstätigkeit ein, die bis heute anhält.

Vor allen Dingen an Übergangsmetalloxiden und deren ferro- und piezoelektrischen sowie halbleitenden Eigenschaften wurde rege geforscht, um deren Einsatz als elektrische Funktionskeramiken zu erproben.

Relativ spät wurde erst in den 40er Jahren mit der systematischen Erforschung der oxidischen Magnetwerkstoffe, sog. Ferrite, begonnen, hatte doch schon S. Hilpert 1909 erkannt, daß auch Oxide Träger magnetischer Momente sein können und deren technische Anwendung durch ein Patent schützen lassen.

Heute finden Ferrite vielfältige Anwendung z.B. in der Hochfrequenztechnik, Meß- und Regeltechnik, Computertechnik, Telekommunikationstechnik sowie in der Audio- und Videotechnik. Wenn man bedenkt, daß in einem modernen Auto ca. 90 Bauteile verschiedenste Ferrite enthalten und daß allein auf der Basis von Mangan-Zink-Ferriten hergestellte Magnetköpfe, Sensoren und andere Bauelemente eine weltweite Produktion von mehr als 120 000 t pro Jahr ausmachen, dann sieht man deutlich, welchen wichtigen Stellenwert die Ferrite heute in der Technik haben.

Dabei ist der Chemismus der Ferrite so vielfältig, wie es auch die physikalischen Eigenschaften sind und bieten immer noch ein weites Feld für Forschungen. In der vorliegenden Arbeit sind die Ergebnisse zusammengefaßt, die der Autor im bislang noch wenig untersuchten System $\text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$ bei der Synthese und der Erforschung der magnetischen und elektrischen Charakterisierung im Blick auf die strukturellen Unterschiede zusammengetragen hat.

2. Die Spinellstruktur von MnFe_2O_4 und CoFe_2O_4

MnFe_2O_4 ebenso wie CoFe_2O_4 gehören zu den Ferriten mit Spinellstruktur deren allgemeine Summenformel als (AB_2X_4) geschrieben wird. Dabei sind A und B zwei-, bzw. dreiwertige Kationen und X zumeist Sauerstoffanionen, aber auch Fluor, Schwefel oder Selen können auftreten. Nach der Wertigkeit der Kationen bezeichnet man MnFe_2O_4 und CoFe_2O_4 auch als 2-3-Spinelle. Beide kristallisieren in der kubischen Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (227) mit je 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der Natur kommt nur MnFe_2O_4 als seltenes Mineral in Manganlagerstätten vor und wird nach einem Fundort in Schweden als „Jakobsit“ bezeichnet.

Nach einem in der Natur weit verbreiteten Mineral namens Spinell MgAl_2O_4 wird der Name im weiteren Sinne auch für alle anderen Verbindungen dieses Strukturtyps in der Literatur benutzt. Der in dieser Arbeit häufiger zu lesende Name „Ferrit“ ist ein aus der Technik stammender Begriff für eine ganze Anzahl von eisenhaltigen Metalloxiden, die technische Verwendung finden.

In der Kristallstruktur des natürlichen MgAl_2O_4 bilden die 32 Sauerstoffanionen einer Elementarzelle eine kubisch dichteste Kugelpackung, die dadurch 64 Zwischenräume bildet, die von Sauerstoff tetraedrisch umgeben sind („Tetraederlücken“) und 32 Zwischenräume, die eine oktaedrische Sauerstoffumgebung („Oktaederlücken“) haben. Bei den *normalen Spinelltypen*, wie MgAl_2O_4 , verteilen sich die verbleibenden 8 zweiwertigen Mg-Kationen und 16 dreiwertigen Al-Kationen in der Weise auf die Lücken, daß $\frac{1}{2}$ der Oktaederlücken mit Al^{3+} und $\frac{1}{8}$ der Tetraederlücken mit Mg^{2+} besetzt werden. Und zwar nehmen die Mg-Ionen die Punktlage 8a ein und bilden so für sich genommen die Diamantstruktur, während jeweils 4 Al-Ionen die Ecken von Tetraedern bilden, die in die freien Achtelwürfel dieser Diamantstruktur hineingestellt erscheinen (Punktlage 16d). Die so entstandenen AlO_6 -Oktaeder sind über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft, wohingegen die MgO_4 -Tetraeder voneinander isoliert sind. Daraus folgt für den Spinell MgAl_2O_4 die kristallchemische Formel $\text{Mg}^{[4]}\text{Al}_2^{[6]}\text{O}_4$ oder allgemein für normale Spinelle: $\text{A}^{2+[4]}\text{B}_2^{3+[6]}\text{O}_4$.

Neben diesen normalen Spinellen gibt es aber auch solche, in denen die zweiwertigen A-Ionen mit der Hälfte der dreiwertigen B-Ionen die Plätze getauscht haben, die man demzufolge als *inverse Spinelle* bezeichnet und deren allgemeine Summenformel $\text{B}^{3+[4]}\text{[A}^{2+}\text{B}^{3+}]^{[6]}\text{O}_4$ lautet.

Spinelle, in denen beide Kationen auf beiden Punktlagen zu finden sind, heißen *intermediäre Spinelle*. Um die Kationenverteilung in Spinellen zu beschreiben,

verwendet man häufig den Inversionsgrad I (auch Fehlordnungsgrad λ und γ genannt), der den Anteil der B-Kationen, die Tetraederplätze besetzen [Mül-96], angibt. Beim normalen Spinell ist dann $I = 0$ und im inversen Fall $I = 1/2$. Sind A- und B-Kationen vollständig statistisch verteilt, so ist $I = 1/3$. Diese Definition findet in der vorliegenden Arbeit Verwendung.

Allerdings herrscht bei der Angabe des Inversionsgrades in der Literatur einiges Durcheinander, so geben z.B. einige Autoren den Inversionsgrad als Anteil der B-Kationen auf den Oktaederplätzen an [Haf-60] (In diesem Fall ist für den normalen Spinell $\lambda = 1$, für den „statistischen Spinell“ $\lambda = 2/3$ und für den inversen Spinell $\lambda = 1/2$.) oder als Anteil der A-Kationen auf den Oktaederplätzen [Wes-92] (In diesem Fall ist für den normalen Spinell $\gamma = 0$, für den „statistischen Spinell“ $\gamma = 2/3$ und für den inversen Spinell $\gamma = 1$). Wieder andere [Wei-83] geben den Bruchteil der Tetraederplätze, der von B-Kationen besetzt als Inversionsgrad I an ($I = 0$ für den normalen Spinell und $I = 1$ für den inversen Spinell).

In der Literatur findet man einige Arbeiten, die sich mit der Kristallstruktur der beiden hier untersuchten Endglieder beschäftigten und deren Ergebnisse sich zum Teil deutlich unterscheiden. In der Tabelle 1.1 sind nur einige Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 1.1 : Literaturwerte zur Kristallstruktur

| MnFe₂O₄ | | | |
|--------------------------------------|--------------------------|-------------------|----------|
| Inversionsgrad I | Gitterkonstante a in Å | Lageparameter u | Quelle |
| 0.075 | 8.511 | 0.3865 | [Koe-68] |
| 0.10 | 8.507 | 0.385 | [Gre-73] |
| 0.10 | 8.508 | 0.385 | [Lan-80] |
| | | | |
| CoFe₂O₄ | | | |
| 0.40 | 8.40(1) | 0.385(1) | [Ino-55] |
| 0.50 | 8.3765(1) | 0.381(1) | [Tei-93] |
| 0.44 | 8.381 | 0.3818 | [Lan-80] |

Zur Verdeutlichung der Kristallstruktur sind im Folgenden zunächst ein Ausschnitt der ICSD-Datenbank des MnFe₂O₄ (Tabelle 1.2) und eine auf dieser Grundlage

gefertigte Zeichnung [Dia-98] (Abbildung 1.1) wiedergegeben. Zur Vereinfachung wird MnFe_2O_4 als normaler Spinell behandelt.

Die Tabelle 1.3 und die zugehörige Abbildung 1.2 zeigen entsprechend die Kristallstruktur von CoFe_2O_4 , wobei dieser als inverser Spinell dargestellt ist.

Tabelle 1.2 : Auszug aus ICSD - Nr. 28517

| | | | | | | |
|------------------------------|---|--------------------|----------|----------|----------|------------------|
| ICSD - Nr. | 28517, vom 26.06.1998 | | | | | |
| Titel der Publikation | Roentgenbeugungs- und Neutronenbeugungsuntersuchungen an Ferriten der Reihe $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | | | | | |
| Zeitschrift | Journal of Applied Crystallography / JACGA 1 (1968) 124-126 | | | | | |
| Autoren | Koenig U, Cholý G | | | | | |
| Gitterkonstanten | $a = b = c = 8,511 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 616,5 \text{ \AA}^3$, $D = 5,21 \text{ g/cm}^3$, $Z = 8$ | | | | | |
| Raumgruppe | $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (227) – kubisch | | | | | |
| Atomparameter | | | | | | |
| Atomart | Oxidationszahl | Wyckofflage | X | Y | Z | Besetzung |
| Mn | 2+ | 8a | 0 | 0 | 0 | 0,85(3) |
| Mn | 2+ | 16d | 5/8 | 5/8 | 5/8 | 0,075(15) |
| Fe | 3+ | 8a | 0 | 0 | 0 | 0,15(3) |
| Fe | 3+ | 16d | 5/8 | 5/8 | 5/8 | 0,925(15) |
| O | 2- | 32e | 0,3865 | 0,3865 | 0,3865 | |

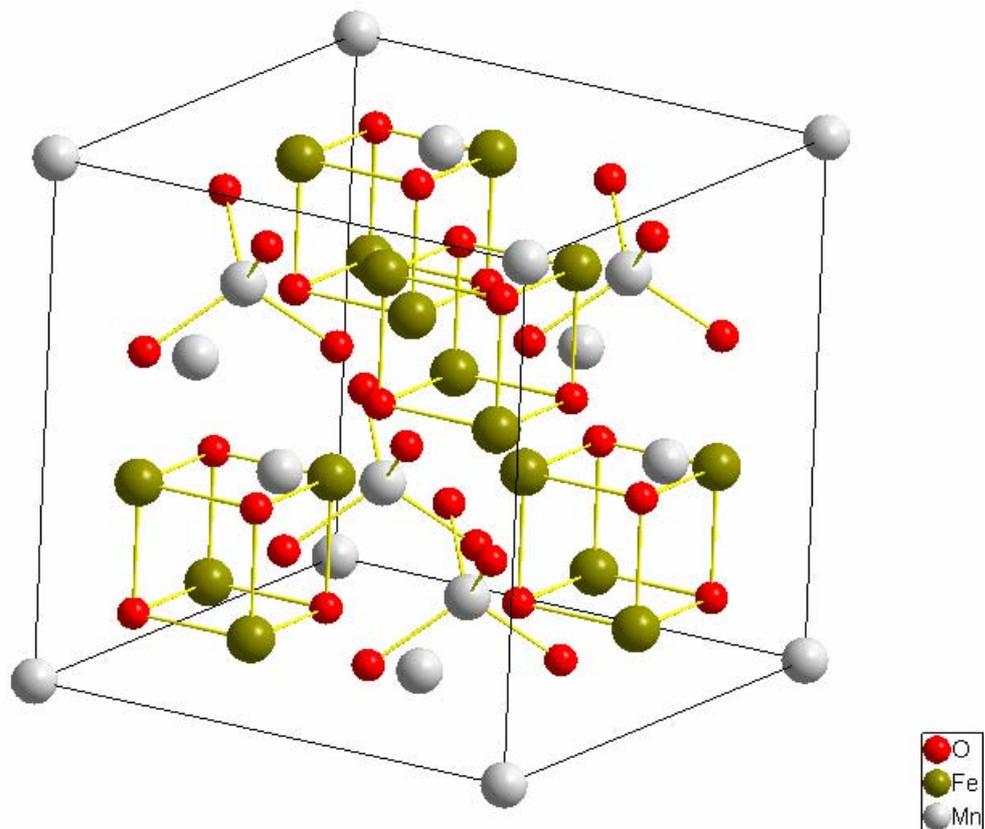


Abbildung 1.1 : Kristallstruktur von MnFe_2O_4 dargestellt als „idealer“ normaler Spinell

Spinellstruktur

Tabelle 1.3 : Auszug aus ICSD - Nr. 39131

| ICSD - Nr. | 39131, vom 01.10.1995 | | | | | |
|------------------------------|--|-------------|---------|---------|---------|-----------|
| Titel der Publikation | X-ray examination on cobaltous ferrite | | | | | |
| Zeitschrift | J. Electrochem. Soc. Japan (1955) , 23, 24-29 | | | | | |
| Autoren | Inoue T | | | | | |
| Gitterkonstanten | a = b = c = 8,40(1) Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, V = 592.7 Å ³ , D = 5,26 g/cm ³ , Z = 8 | | | | | |
| Raumgruppe | Fd $\bar{3}m$ (227) – kubisch | | | | | |
| Atomparameter | | | | | | |
| Atomart | Oxidationszahl | Wyckofflage | X | Y | Z | Besetzung |
| Co | 2+ | 8a | 0 | 0 | 0 | 0,20(12) |
| Co | 2+ | 16d | 5/8 | 5/8 | 5/8 | 0,40(12) |
| Fe | 3+ | 8a | 0 | 0 | 0 | 0,80(12) |
| Fe | 3+ | 16d | 5/8 | 5/8 | 5/8 | 0,60(12) |
| O | 2- | 32e | 0,38(1) | 0,38(1) | 0,38(1) | |

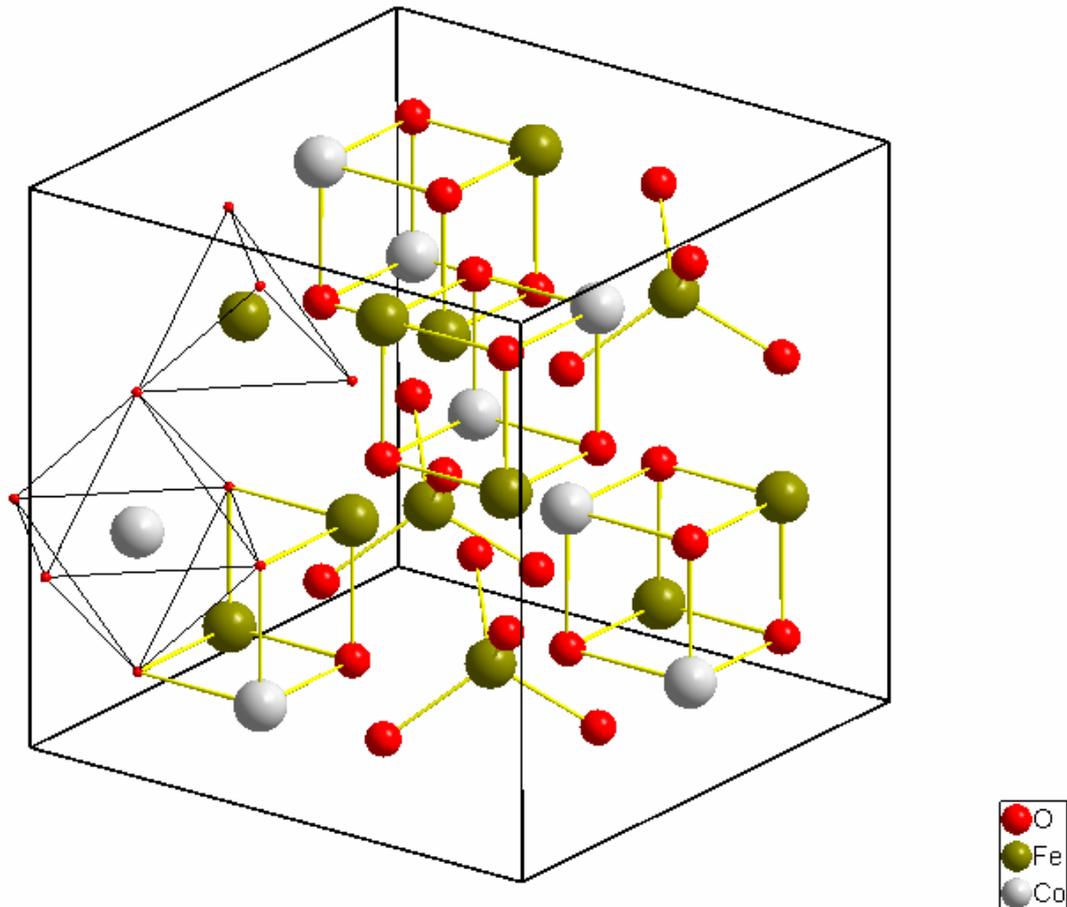


Abbildung 1.2 : Kristallstruktur von CoFe_2O_4 dargestellt als inverser Spinell (zur Verdeutlichung sind die Metallkationen, welche die Ecken und die Flächenmitten besetzen, nicht gezeichnet)

Spinellstruktur

Über die ICSD-Daten wurden mit dem Programm PowderCell 2.3 [Pow-99] Röntgen-Pulverdiagramme berechnet, die mit Indizierung der einzelnen Reflexe in der Abbildung 1.3 gezeigt sind.

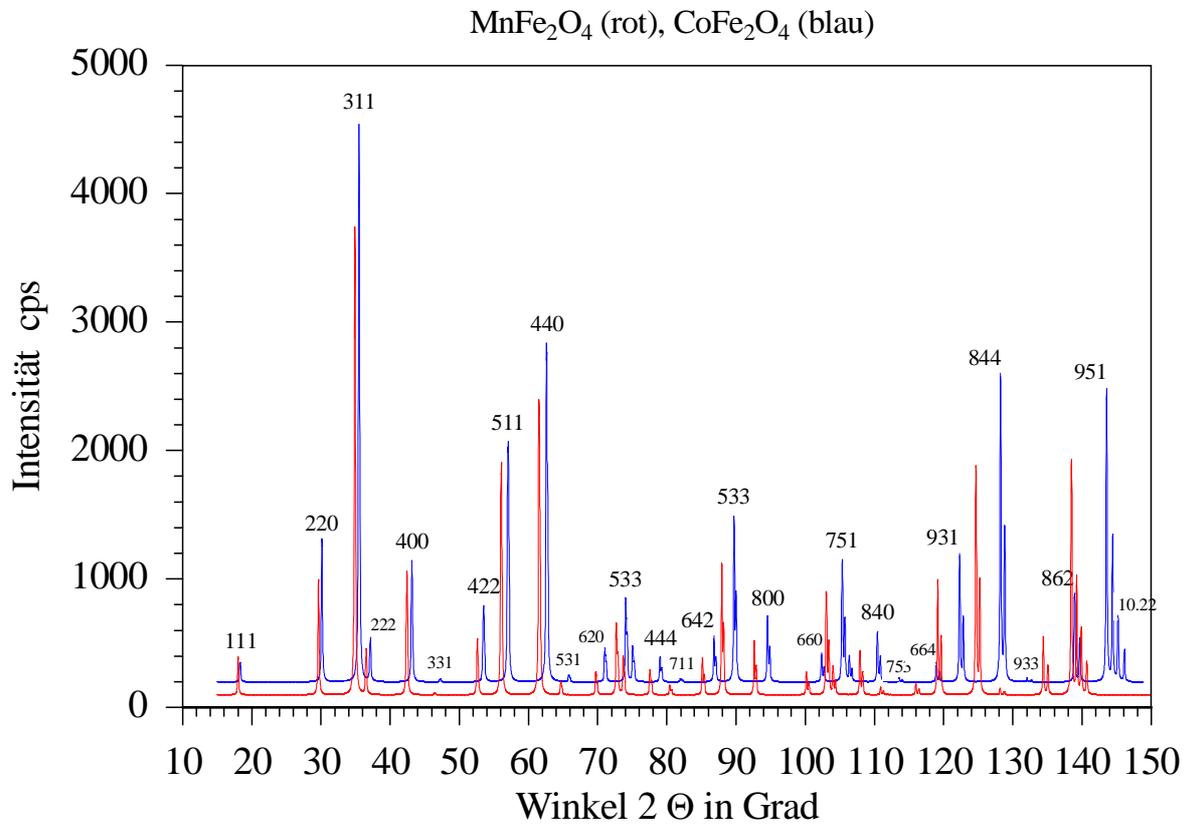


Abbildung 1.3 : Nach ICSD Nr. 28517 berechnetes Röntgen-Pulverdiagramm von MnFe_2O_4 und CoFe_2O_4 für $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung

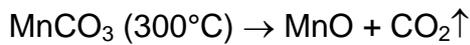
3. Synthese von MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , und deren Mischglieder

Die Herstellung der untersuchten Verbindungen $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, wobei für x 1.00, 0.99, 0.90, 0.75, 0.50, 0.25, 0.10, 0.01 und 0.00 gewählt wurde, erfolgte aus den binären Oxiden $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co_3O_4 und Mn_2O_3 durch eine Festkörperreaktion.

Als Ausgangssubstanzen fanden ausschließlich Chemikalien der Fa. Alfa Aesar

Verwendung: $-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (99.995% rein)
 $-\text{Co}_3\text{O}_4$ (99.9985% rein)
 $-\text{MnCO}_3$ (99.985% rein)

Das Mangancarbonat wurde zunächst im Ofen bei 750°C zu Mn_2O_3 umgesetzt:



Alle Substanzen wurden in einer Schwingmühle gemahlen und anschließend lichtmikroskopisch die Korngröße bestimmt, die in allen Fällen $\leq 1\mu\text{m}$ war.

Die Ausgangssubstanzen wurden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung im stöchiometrisch richtigen Verhältnis eingewogen und vermengt. Dazu wurden die Edukte mit Ethanol (p.a.) aufgeschlämmt und mittels Magnetrührer im geschlossenen Kunststoffgefäß (Teflon) mindestens 120 min homogenisiert.

Nach der Trocknung wurde das Gemenge der Ausgangsoxide portionsweise (jeweils ca 0.5g) in Tablettenform gepreßt. Der auf die Stempel der Presse ausgeübte Druck betrug 10kN und die so erhaltenen Tabletten (sog. „Grünlinge“) hatten einen Durchmesser von 10mm und eine Dicke von 2-3mm. Um später den Sintergrad der Probetabletten zu errechnen, müssen die „Grünlinge“ noch genau vermessen und gewogen werden.

Zunächst wurde an Pulverproben der Ausgangsmischungen der Syntheseverlauf thermoanalytisch untersucht. Das hierzu verwendete Gerät der Fa. Mettler mit der Bezeichnung *Thermoanalyzer 179* ermöglicht dabei gleichzeitige Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) und ist deshalb besonders geeignet um Synthesevorgänge zu überwachen.

Über die TG lassen sich temperaturabhängige Masseänderungen von Proben erfassen, die so Zeugnis über beginnende oder endende Reaktionen, die mit einer Masseänderung verbunden sind, ablegen. Bei der DTA ist der Vergleich der Temperatur der Probe gegenüber einer in dem gemessenen Temperaturbereich

inerten Referenz (hier: Al_2O_3) wichtigstes Merkmal. Aus den DTA-Signalen lassen sich Aussagen über Phasenübergänge, Reaktionsenthalpie und Reaktionskinetik treffen.

Bei der Differenzthermoanalyse DTA wird die Probe und eine Referenzsubstanz in einem Ofen unter einer definierten Atmosphäre einem Temperaturprogramm unterworfen. Die beiden Tiegel mit den Substanzen sitzen dabei auf einem Tiegelhalter und sind mit diesem zentral im Ofeninnenraum plaziert, so daß die Proben- und Referenztemperatur der Temperatur der Referenzsubstanz entspricht. Direkt unter den Tiegel mit den beiden Substanzen befinden sich zwei PtRh-Pt Thermoelemente, die die Temperaturdifferenz ΔT zwischen der Probe und der Referenz messen, die null ist, solange bei beiden keine physikalische oder chemische Reaktion einsetzt, die mit einem Wärmeumsatz verbunden ist. Eines der beiden Thermoelemente registriert zusätzlich die Ofentemperatur und dient zur Steuerung und Regelung des Ofens. Bei der Referenzsubstanz unterscheidet man zwischen inerten (inaktiven) Substanzen, die keinerlei thermischen Effekt zeigen, und aktiven Stoffen mit definierten Umwandlungspunkten, die zur Temperaturkalibrierung benutzt werden können. Die Signale werden im $\Delta T = f (T)$ Diagramm dargestellt und konventionsgemäß sind die Thermoelemente und die Probe so angeordnet, daß exotherme Vorgänge einen nach oben gerichteten Ausschlag verursachen und dementsprechend endotherme Reaktionen in der Probe anhand eines nach unten gerichteten Kurvenverlaufs identifiziert werden können.

Thermische Vorgänge in der Referenzprobe erzeugen aufgrund der Schaltung der Thermoelemente DTA- Signale in entsprechend umgekehrter Richtung.

Um Aussagen darüber treffen zu können, ob es sich bei einem beobachteten thermischen Vorgang um eine physikalische Umwandlung (Phasenübergang etc.) oder um eine chemische Reaktion handelt, genügen alleinige DTA- Messungen nicht. Chemische Reaktionen verlaufen aber oftmals unter Bildung von flüchtigen Produkten, und aus diesem Grund sind die meisten herkömmlichen thermoanalytischen Anlagen auch mit einem hochempfindlichen Wägesystem ausgestattet, um schon geringe Massenänderungen registrieren zu können. Zusätzlich zu dem DTA- Signal werden simultan auch die Probenmasse m (Thermogravimetrie TG) bzw. deren Änderung dm/dt (Differenzthermogravimetrie DTG) als Funktionen der Temperatur oder der Zeit aufgezeichnet.

Massenänderungen zeigen sich in der TG- Messung als Abfall (Massenverlust) oder Anstieg (Massenzunahme) der Kurve und sind bei derselben Temperatur sowohl in der DTA- als auch in der DTG- Kurve als Peak kenntlich. Aus der graphischen Darstellung des TG- Signals kann man die Massenänderungen der abgelaufenen Reaktionen entnehmen und so häufig Rückschlüsse auf die entstandenen Reaktionsprodukte schließen.

Die Messungen wurden simultan an einer kommerziellen Anlage der Fa. Mettler durchgeführt. Diese Anlage, der *Thermoanalyzer 179* kann mit 4 verschiedenen Öfen betrieben werden und erlaubt Untersuchungen bis zu Temperaturen von 1700°C unter Schutz- bzw. Reaktionsgas oder auch unter Vakuum.

Hinsichtlich der Temperatursteuerung und der Meßwerterfassung ist diese mehr als 30 Jahre alte Anlage modifiziert worden. Diese Modifizierung betrifft zum einen die Regelung der Ofentemperatur, die von einem Programmgeber der Fa. Newtronic vorgegeben wird und zum anderen die Temperaturanzeige, die durch ein Anzeigegerät der Fa. PME ersetzt ist. Die Temperaturmessungen erfolgten durch zwei PtRh-Pt Thermoelemente, die wie folgt geschaltet waren (Abb. 3.1):

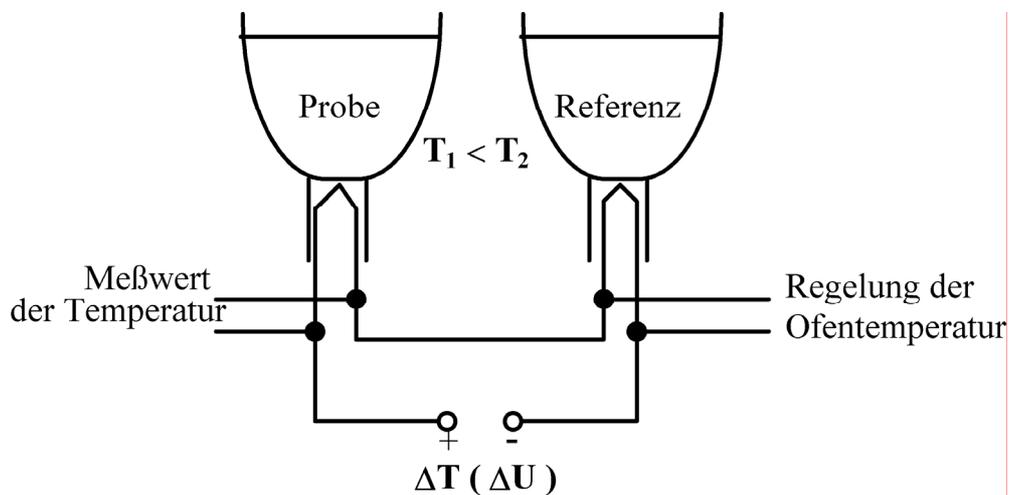


Abb.3.1: Schaltung der Thermoelemente

Die beiden Thermoelemente übernehmen mehrere Funktionen:

Das Thermoelement, welches kurz unterhalb der Referenzsubstanz angebracht ist, dient zur Regelung der Ofentemperatur; das Thermoelement kurz unterhalb der Probe liefert den Temperaturmeßwert. Zwischen den beiden wird die Temperaturdifferenz gemessen, die bei Reaktionen in der Probe bzw. der Referenz

zwischen ihnen herrscht, wenn die Reaktion mit einem Wärmeumtausch verbunden ist. Alle Werte werden als Millivolt- (mV) Signale von einem Digital Multimeter aufgenommen, welches die Daten in digitale Meßwerte umwandelt und an einen PC weiterleitet. Das Meßprogramm DTA [DTA-94] zeichnet so ΔT , m sowie dm/dt als Funktion der Temperatur T auf und stellt diese wahlweise auf dem Bildschirm dar. Eine schematische Darstellung des *Thermoanalyser 179* sowie eine Ansicht ist in Abbildung 3.2 und 3.3 zu sehen.

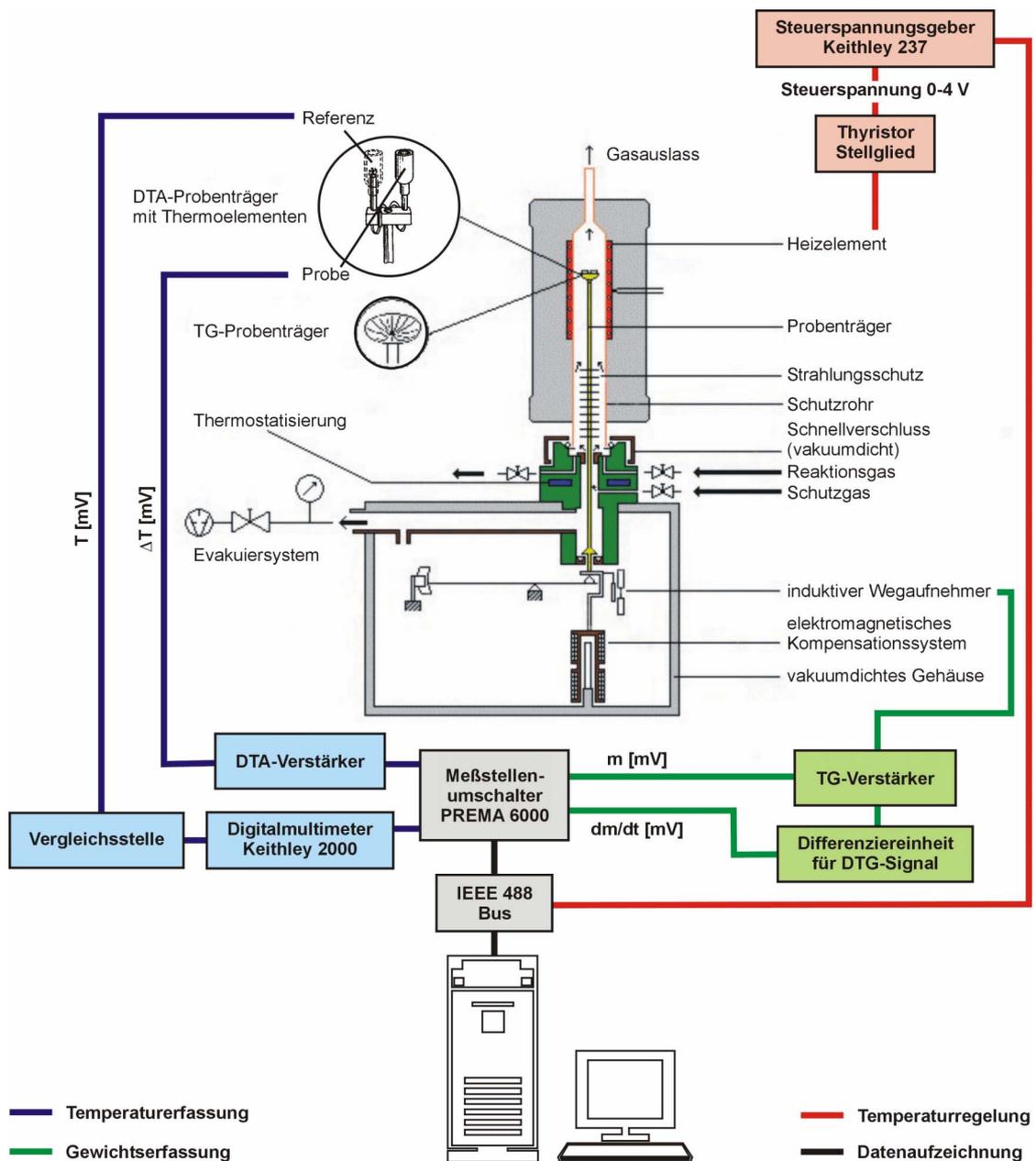


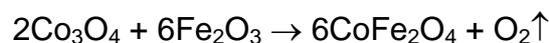
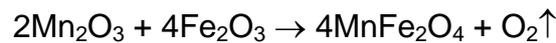
Abbildung 3.2: schematische Darstellung des *Thermoanalyser 179*



Abb. 3.3: Thermoanalyzer 179 der Fa. Mettler

Der Syntheseverlauf an pulverförmigen Proben ließ sich mittels der voran beschriebenen Apparatur sehr schön beobachten und dokumentieren.

Zwischen ca. 700°C und 975°C setzten die Festkörperreaktionen ein und waren bei 1200°C beendet. Durch den bei der Reaktion frei werdenden Sauerstoff verloren die Proben zwischen 3 und 4 Gew. %:



Bei den zunächst im Luftstrom synthetisierten Proben konnte während des 2 Stunden langen Sinterungsprozesses bei 1200°C eine geringe Gewichtszunahme von ca 0.5 Gew.% festgestellt werden (Abb. 3.4).

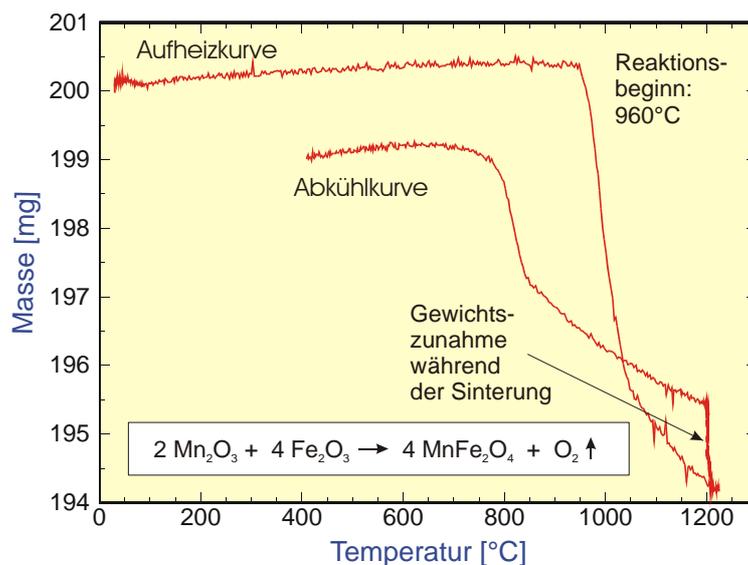


Abb.3.4: Syntheseverlauf im Luftstrom

Beim Abkühlprozess nimmt die Probe ebenfalls an Gewicht zu und es bildet sich neben den zum Teil erhalten bleibenden Mn-reichen Spinellen als zweite Phase ein Mn-haltiges $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Um die Bildung der zweiten Phase zu verhindern, wurde

entschieden, die im Luftstrom gesinterten Proben zunächst in dest. Wasser abzuschrecken. Weitere Untersuchungen zeigten jedoch, dass mit dieser Methode nur schwerlich reproduzierbare und verlässliche Ergebnisse zu erhalten waren. Ursächlich hierfür waren der in der Natur herrschende ständig wechselnde Sauerstoffpartialdruck und eine nicht konstant einzuhaltende Abkühlzeit der Proben, die ja erst dem Ofen entnommen werden mußten, um dann in Wasser abgeschreckt zu werden (siehe dazu auch [Kow-01]). Aus diesem Grund wurde es notwendig, einen neuen Ofen zu beschaffen, der es ermöglicht während der Reaktion und des anschließenden Sinterungsprozesses eine definierte Gasatmosphäre einzustellen. Eine Ansicht der kompletten Ofenanlage mit Massenflussreglern, Sauerstoffsensor und Druckregelung ist in Abbildung 3.5 zu sehen.

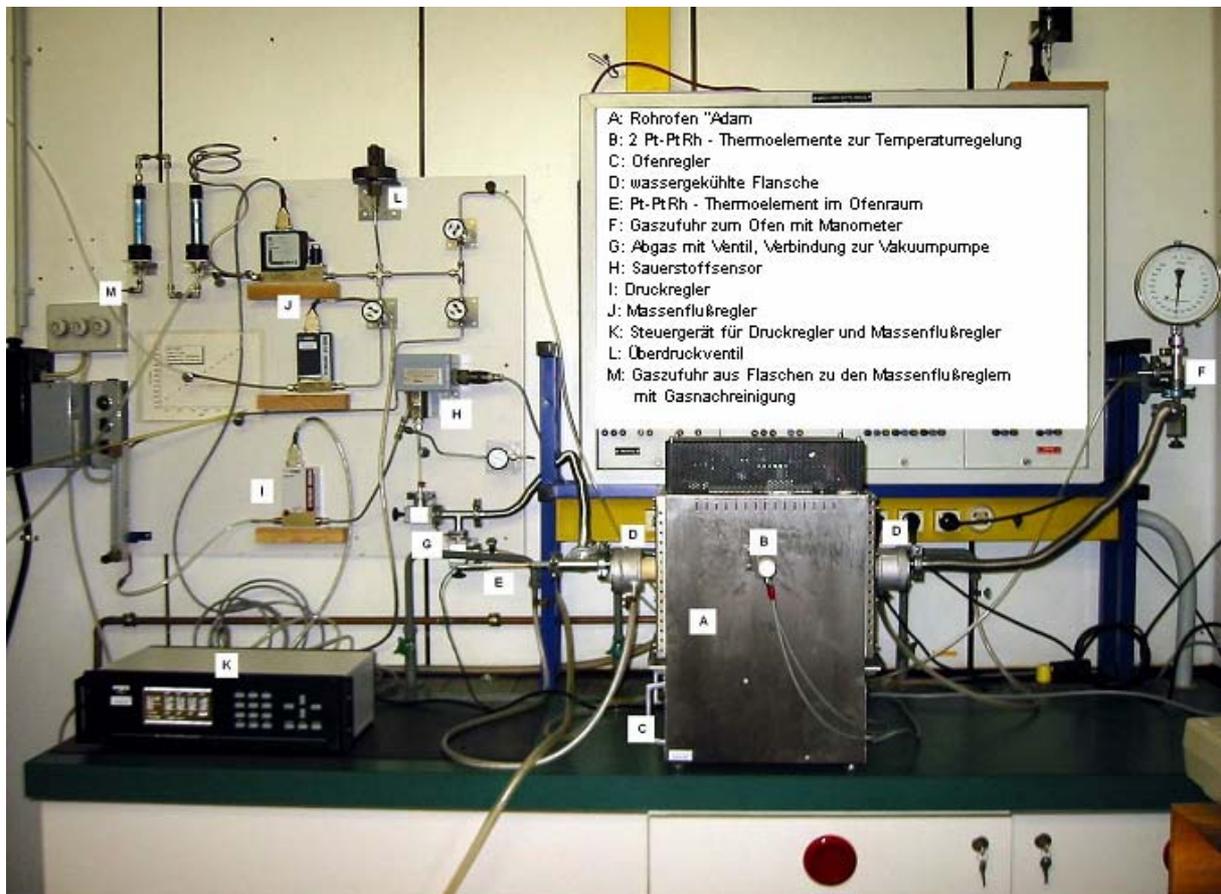


Abb.3.5: Ansicht der mit großem apparativem und zeitintensivem Einsatz errichteten Anlage zur definierten Synthese der untersuchten Spinelle. Die wesentlichen Bauteile sind im Bild gekennzeichnet. Nicht im Bild sind der PC, der die Temperatur und das Sauerstoffsignal aufzeichnet, sowie die Mettler Thermoanalysenwaage, die mit der selben Gasmischanlage betrieben wird und so den Syntheseverlauf sichtbar macht.

Mittels dieser Anlage ist es möglich, einen Sauerstoffpartialdruck sowohl im Rohrofen als auch in der DTA-Anlage einzustellen und die Reaktion zu verfolgen und auch zu steuern. Mn-reiche Ferrite ließen sich so stöchiometrisch und phasenrein herstellen, ohne sie abschrecken zu müssen (Abb.3.6).

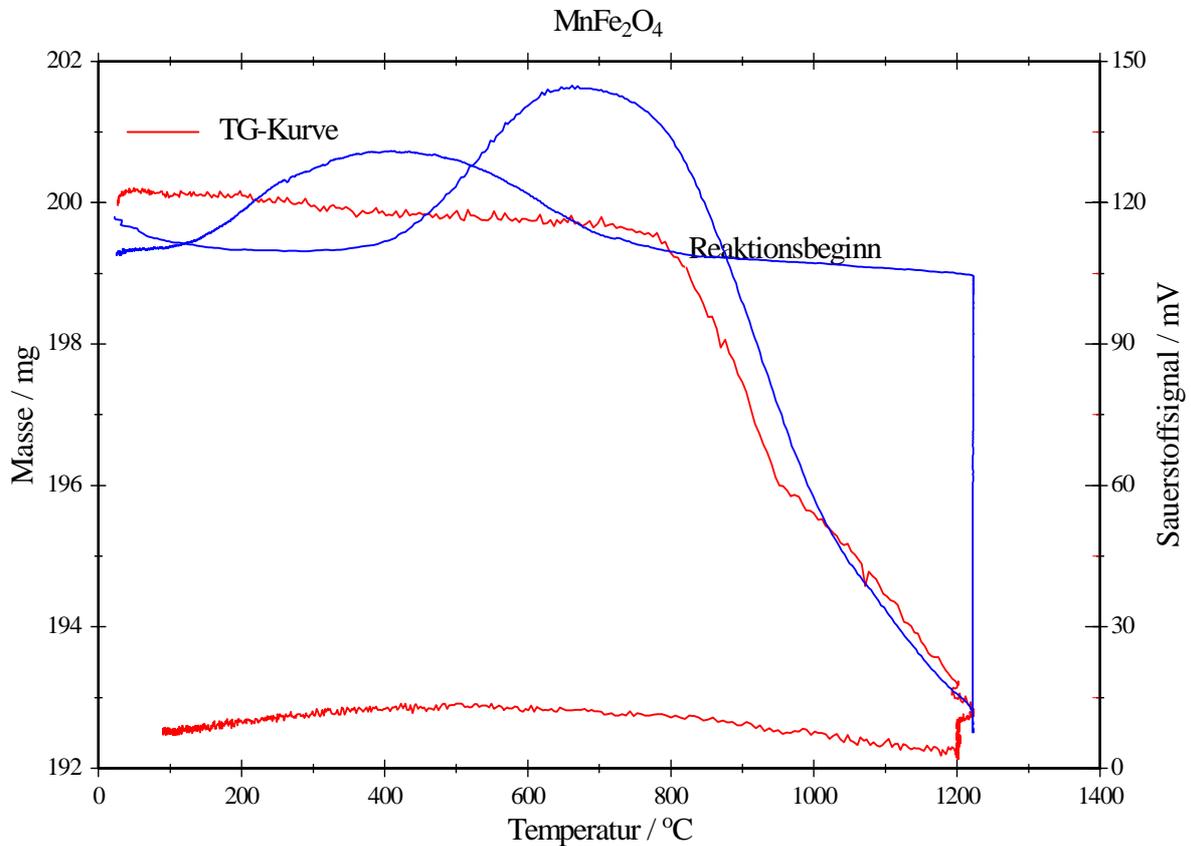


Abb.3.6: Syntheseverlauf am Beispiel des stöchiometrischen MnFe_2O_4 der hier als TG-Kurve (rot) dargestellt ist. Die blaue Kurve zeigt den Syntheseverlauf anhand des Sauerstoffsignals (Millivoltsignal).

Die Graphik zeigt deutlich den bei der Reaktion stattfindenden Masseverlust durch O_2 – Abgabe, wie schon in Abbildung 3.4 zu sehen war. Während der 4-stündigen Sinterzeit bei 1200 °C fand keine Masseänderung statt und auch während der Abkühlphase nicht. Während der Reaktion wurde der Ofen mit Stickstoff gespült (100sccm/min) dessen Sauerstoffpartialdruck lediglich 10^{-5} vom Gesamtdruck ausmachte, der durch den Druckregler konstant etwas über Normaldruck gehalten wurde. Das zunächst konstant verlaufende Signal wird ab ca 500 °C größer, was darauf hin deutet, dass die Edukte Fe_2O_3 und Mn_2O_3 vor der eigentlichen Reaktion O_2 binden. Dieses Verhalten ist beim Fe_2O_3 bekannt. Durch den bei der Reaktion frei

werdenden Sauerstoff wird das Signal schließlich kleiner und ist am Ende der Reaktion wieder beim ursprünglichen Wert.

Das in Abbildung 3.7 gezeigte Phasendiagramm des Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3$ [Gme-95] in Luft verdeutlicht nochmals die Vorgänge bei der Bildung des Mn-Ferrits. Bei 1/3 Gew.% Mn_2O_3 liegt der stöchiometrische MnFe_2O_4 vor, der sich erstmals bei ca. 1000°C zu bilden beginnt, ab ca. 1100°C alleine vorliegt und bei ca. 1580°C in die Schmelze übergeht. Unterhalb 1100°C entmischt aus dem MnFe_2O_4 zunächst Fe_2O_3 und man erhält einen Mn-reichen Spinell. Schließlich entmischt der Spinell vollständig in die binären Oxide.

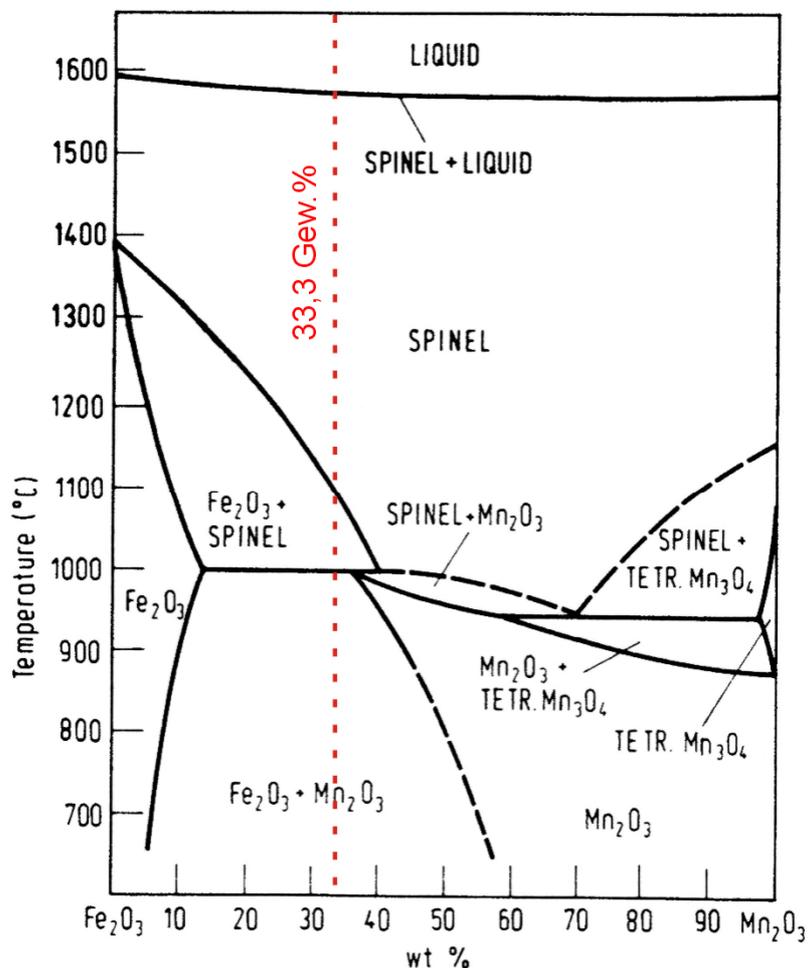


Abb. 3.7: Phasendiagramm des Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3$ in Luft aus [Gme-95]

Der durch Abschrecken oder durch das Einstellen einer geeigneten Atmosphäre hergestellte Mn-Ferrit ist bis 400°C stabil. Erst oberhalb dieser Temperatur zerfällt er in andere Phasen.

Die Abhängigkeit der Stöchiometrie des MnFe_2O_4 vom Sauerstoffpartialdruck ist im Landolt-Börnstein [Lan-80] verzeichnet und in Abbildung 3.8 gezeigt. Deutlich ist zu erkennen, daß kleine Sauerstoffpartialdrücke zu Sauerstoffdefiziten in der Struktur führen, hohe Sauerstoffgehalte zu Sauerstoffüberschuß führt.

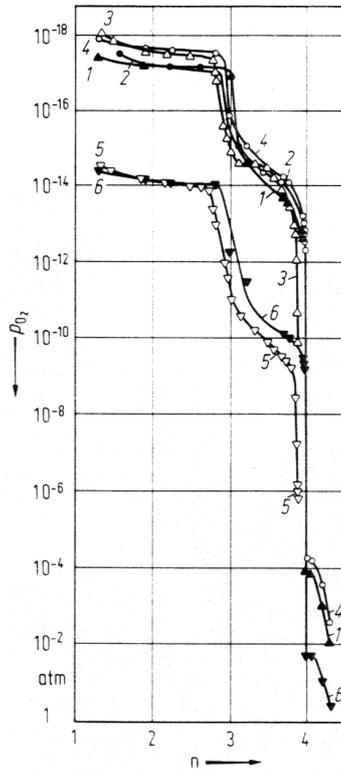


Abb. 3.8: Zusammenhang zwischen Sauerstoffpartialdruck und MnFe_2O_n ; 1+2:1173K, 3+4:1150K, 5+6:1350K [Lan-80]

Die Darstellung kann lediglich als Anhaltspunkt dienen, denn die während der Arbeit verwendeten Synthesetemperaturen liegen mit 1473K höher.

Die im Folgenden „nicht stöchiometrisch“ genannten Proben wurden in einer beinahe sauerstofffreien Atmosphäre ($p_{\text{O}_2} < 10^{-6}$ atm) hergestellt und weisen ein geringes Sauerstoffdefizit in ihrer Struktur auf (siehe Ergebnisse der Strukturverfeinerung). Der Sintergrad der Proben tabletten lag in jedem Fall bei ca 80 %. Zur Kontrolle der Homogenität der Proben wurden am REM Bilder sowie EDX – Scans aufgenommen, die eine homogene Verteilung von Mn, Co und Fe zeigten.

Röntgenographische Untersuchungen stellten sicher, dass die Reaktion vollständig abgelaufen war und das Reaktionsprodukt phasenrein ist. Aus den Pulverdiffraktogrammen, die mit einem Siemens D500 Pulverdiffraktometer mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung

aufgenommen wurden, konnten die Gitterkonstanten bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

Tabelle 3.1: Gitterkonstanten

| Zusammensetzung | Reaktionsbeginn / °C gemessen in Luft | Gitterkonstante / Å des stöchiometrischen Spinells |
|---|--|---|
| CoFe_2O_4 | 780 | 8.384(2) |
| $\text{Co}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | - | 8.384(2) |
| $\text{Co}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | - | 8.389(2) |
| $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 848 | 8.394(2) |
| $\text{Co}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 872 | 8.413(2) |
| $\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 891 | 8.485(2) |
| $\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 934 | 8.508(2) |
| $\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 954 | 8.510(2) |
| MnFe_2O_4 | 975 | 8.518(2) |

4. Neutronenbeugung

Um über die Verteilung der Co-, Mn- und Fe-Kationen im Spinellgitter Aussagen machen zu können, ist die Untersuchung mittels Röntgenstrahlen nur wenig geeignet, da die Beugung der Röntgenstrahlen an der Elektronenhülle der Ionen geschieht, die sich im Falle der genannten Kationen kaum voneinander unterscheiden:

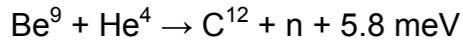
Elektronenkonfiguration: Fe²⁺: [Ar] 3d⁶ 4s⁰ Mn²⁺: [Ar] 3d⁵ 4s⁰ Co²⁺: [Ar] 3d⁷ 4s⁰
 Fe³⁺: [Ar] 3d⁵ 4s⁰ Mn³⁺: [Ar] 3d⁴ 4s⁰ Co³⁺: [Ar] 3d⁶ 4s⁰

Untersuchungen mittels Neutronenbeugung an den Proben bieten in diesem Fall einige Vorteile und ermöglichen eine Unterscheidung der vorkommenden Kationen.

Wie jedem Materieteilchen kann auch dem Neutron ($m_{\text{Neutron}}=1.674 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$) eine Wellenlänge zugeordnet werden, die für thermische Neutronen ($E_{\text{kin}} = 25 \text{ meV}$) ca. 1.8 Å beträgt und damit in der gleichen Größenordnung wie die Gitterabstände in Festkörpern ist. Das Neutron kann also ähnlich der Röntgenstrahlen mit dem Festkörper in Wechselwirkung treten und tut dies auf zwei verschiedene Arten:

- Neutronen durchdringen aufgrund ihrer Ladungsneutralität die Elektronenhülle eines Atoms (Ions) und treten in Wechselwirkung mit den Kräften, die zwischen den Kernteilchen im Innern des Kerns herrschen. Damit ist die Intensität, mit der die Neutronen gestreut werden, nicht von der Anzahl der Elektronen in der Atomhülle abhängig, im Gegensatz zu den Röntgenstrahlen, die von den elektronenreichen schwereren Atomen wesentlich intensiver gestreut werden. Im Neutronen-Streuspektrum sind deshalb z.B. die Wasserstoffatome wesentlich leichter zu erkennen als es in einem Röntgen-Streuspektrum möglich ist und auch ähnliche Atome lassen sich sehr viel besser unterscheiden.
- Neutronen besitzen aufgrund ihres Spins $\frac{1}{2}$ ein magnetisches Moment ($-1.913 \mu_n$) und können so in einem Kristall, in dem es ungepaarte Elektronen gibt, mit dem magnetischen Feld dieser Elektronen wechselwirken, was wiederum Auswirkungen auf das Beugungsmuster hat. Die Neutronenbeugung macht somit eine Bestimmung magnetischer Ordnungen im Gitter möglich.

Neutronen entstehen bei bestimmten Kernreaktionen z.B. beim Beschuß von Beryllium mit α -Teilchen, der Kernreaktion, der das Neutron seine Entdeckung verdankt (Chadwick 1932):



Heute werden zur Erzeugung von Neutronenstrahlen entweder Kernreaktoren (Zerfall von Urankernen: z.B.: $\text{n} + {}^{235}\text{U} \rightarrow {}^{141}\text{Ba} + {}^{92}\text{Kr} + 3\text{n}$) oder Teilchenbeschleuniger (Spallationsneutronenquellen) eingesetzt. Die Neutronenbeugungsuntersuchungen an MnFe_2O_4 und CoFe_2O_4 wurden am Forschungsreaktor FRJ-2 in Jülich durchgeführt. Der FRJ-2 ist ein Reaktor der DIDO-Klasse, hat also als Moderator und zur Kühlung Schwerwasser (D_2O) in einem geschlossenen Tank.

Der Reaktor wurde im November 1962 von der *Forschungszentrum Jülich GmbH* in Betrieb genommen und leistete zunächst 10 MW. Durch Ausschöpfung vorhandener Reserven erfolgte 1967 eine Leistungserhöhung auf 15 MW und 1972 nach entsprechenden Umbau- und Ertüchtigungsmaßnahmen eine weitere auf 23 MW. Die Betonabschirmung und der Graphitreflektor werden von 30 Horizontalrohren durchdrungen, von denen 8 in das Maximum bzw. in die Nähe des Maximums der thermischen Neutronenflußdichte ν von $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ führen. Diese Kanäle werden fast ausschließlich durch Experimente der Neutronenstreuung genutzt. Daneben existieren noch mehr als 30 vertikale Kanäle, die für Sonder- und Standard-Bestrahlungen verwendet werden. Eine umfangreiche bautechnische Erweiterung des Neutronenleiterlabors gestatteten gegen Ende der 80er Jahre die Aufstellung und den Betrieb von bis zu 12 Instrumenten mit kalten und 6 Experimenten mit thermischen Neutronen. Eines dieser Geräte ist das Zwillingsdiffraktometer (Pulver- und Texturdiffraktometer) SV7, ein vom BMFT finanziertes Verbundgerät, das von einer Arbeitsgruppe des Mineralogischen Instituts der Universität Bonn als Serviceinstrument betrieben wird. Die Abbildungen 4.1 und 4.2 sowie die Tabelle 4.1 zeigen den Mittelflußreaktor FRJ-2 und das Zwillingsdiffraktometer SV7, wo die Ferritproben gemessen wurden.



Abb. 4.1: Der Forschungsreaktor in Jülich

Neutronenbeugung

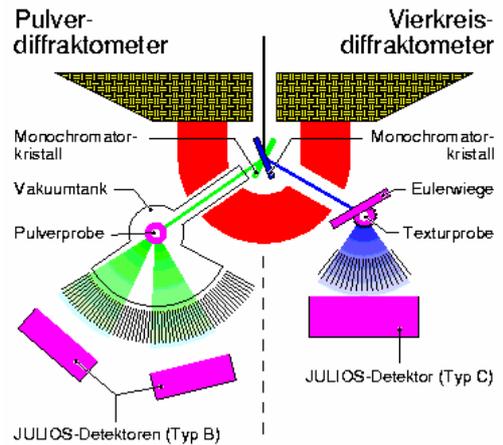


Abb.4.2: Das Zwillingsdiffraktometer SV7

Tabelle 4.1: Technische Details des SV7

| | |
|-----------------------------------|---|
| Monochromatoren: | Standard: Ni(220), PG(002) [PG: pyrolythischer Graphit] Optional: Ni(200), Cu(111), Pb(311), Ge(111)/(311) |
| Monochromatorwinkel: | 52° und 40° |
| Wellenlängen: | $1.0 \text{ \AA} < \lambda < 2.3 \text{ \AA}$ |
| Kollimatoren: | Primärstrahl: Soller: 12 min Gestreuter Strahl: radial oszillierend |
| max. Strahlgröße: | 25-40 mm ² |
| Probenbehälter: | Zylinder: 10 mm Ø, 30 mm hoch |
| Winkelbereich: | $0^\circ < 2\theta < 90^\circ$ |
| Detektoren: | Lineare JULIOS Einheiten |
| max. Neutronenfluß auf die Probe: | $10^6 \text{ n/cm}^2\text{s}$ |
| d-spacings: | $0.7 \text{ \AA} < d < 35 \text{ \AA}$ |
| Auflösung $\Delta d/d$: | 10^{-2} |
| Probenumgebung: | geschlossener He-Kryostat (4 - 293 K) He-Bad Kryostat (1.5 – 4.2 K) He-3 Kryostat (0.3 – 293 K) „split-coil magnet“ Kryostat (0 - 7 T, 0 – 293 K) Kryostatofen (4 – 400 K) Ofen (293 – 1500 K) |

Die Wechselwirkung der Neutronen mit Materie beschreibt man im Teilchenbild durch Wirkungsquerschnitte σ oder im Wellenbild durch die Streulänge b .

Betrachtet man die elastische Streuung eines Neutrons an einem im Festkörper gebundenen Atomkern in der Art und Weise, daß ein Rückstoß, also eine Absorption von Energie, vernachlässigt werden kann, lautet die Gesamtwellenfunktion des Neutrons:

$$\Psi(r,\theta,\phi) = A \left[\exp(ikz) + f(\theta,\phi) \frac{\exp ikr}{r} \right]$$

Hierbei bezeichnet $A \exp(ikz)$ die einlaufende ebene Welle und $A f(\theta,\phi) \frac{\exp ikr}{r}$ die auslaufende Kugelwelle; A ist eine Normierungskonstante und $f(\theta,\phi)$ die Streuamplitude. Ist die Wellenlänge der Neutronen groß gegen die Reichweite des Kernpotentials ist $f(\theta,\phi)$ eine Konstante:

$$f(\theta,\phi) = -b$$

b ist eine positive oder negative reelle Zahl und wird als Streulänge bezeichnet. Diese wird üblicherweise in fm angegeben ($1\text{fm} = 10^{-15}\text{m}$).

Der differentielle Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ ist definiert als das Verhältnis der Zahl der in das Raumwinkelement $d\Omega$ gestreuten Teilchen zur Stromdichte der einfallenden Teilchen:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta,\phi)|^2 = b^2$$

Für den totalen Wirkungsquerschnitt σ , dessen Einheit das barn (10^{-24}cm^2) ist, erhält man so:

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = 4 \pi b^2$$

Die Streulänge b beschreibt die Stärke der Streuung und ist von der Tiefe und dem Radius des Kernpotentials abhängig und ist im allgemeinen für jedes Isotop verschieden.

In Abbildung 4.3 sind einige Streulängen und die zugehörigen Elemente dargestellt und man kann deutlich erkennen, daß im Gegensatz zur Röntgen-Streuung, die ja mit der Kernladungszahl Z linear ansteigt, keine starke Massenabhängigkeit vorhanden ist. Das heißt, daß mit Neutronenstreuung leichte und schwere Elemente etwa gleich gut nachgewiesen werden können.

Aber auch Elemente, deren Massen nur geringfügig voneinander verschieden sind, können sich hinsichtlich ihrer Streulängen deutlich unterscheiden und machen somit ihre Identifizierung möglich.

Da sich die Neutronenstreulängen der hier relevanten Elemente von Co (2.49 fm), Mn (-3.73 fm) und Fe (9.45 fm) stark unterscheiden ist eine Bestimmung der Verteilung dieser röntgenographisch nur schwer unterscheidbaren Kationen auf die Tetraeder- und Oktaederplätze mittels Rietveld-Verfeinerungen von Neutronenbeugungsdaten sehr gut möglich.

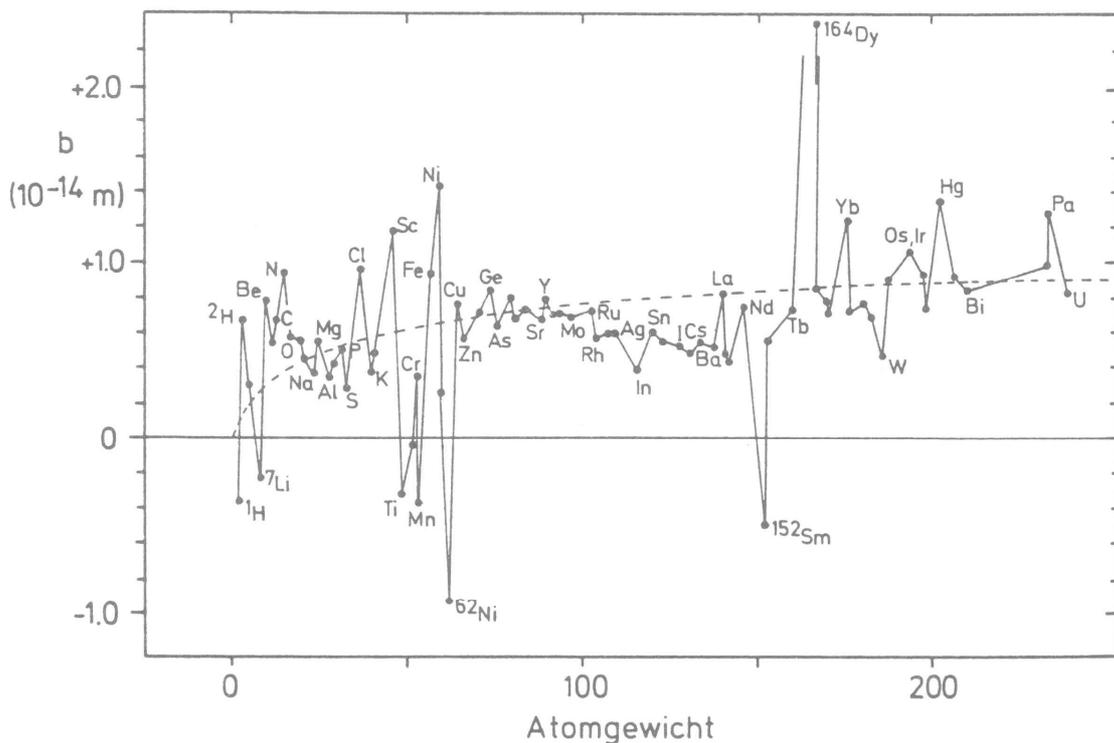


Abbildung 4.3: Die mittleren Streulängen einiger Elemente [Sch-92]

Die Neutronenbeugungsexperimente an den Ferritproben wurden in bewährter Kooperation von Herrn Dr. W. Schäfer vom Mineralogisch-Petrologischen Institut der

Universität Bonn am Zwillingsdiffraktometer SV7 des Forschungszentrums Jülich durchgeführt, der nicht nur gewissenhaft die Messungen dokumentierte, sondern auch in dankenswerter Weise bei der Auswertung speziell der magnetischen Reflexe eine große Hilfe war.

Die Ergebnisse der Rietveld – Verfeinerungsrechnungen, die mit dem Programm FulProf [FUL-00] gemacht wurden, sind im folgenden gezeigt.

CoFe₂O₄

Kristallstruktur

| Strukturparameter | stöchiometrisch | nicht stöchiometrisch |
|--------------------|-----------------------------|------------------------------|
| a [Å] T=23°C | 8.3749(7) | 8.3764(7) |
| a [Å] T=540°C | 8.4331(7) | 8.4314(8) |
| x(O) | 0.3804(4) | 0.3806(4) |
| Besetzungen | | |
| Tetraederlage 8a | Fe: 6.55(11) Co: 1.45(1) | Fe: 6.56(12) Co: 1.44(12) |
| Oktaederlage 16d | Fe: 9.45(1) Co: 6.55(1) | Fe: 9.44(1) Co: 6.56(1) |
| Sauerstofflage 32e | 32.0(5) | 31.6(6) |
| R(Bragg) | 4.8 % | 4.8 % |

Magnetstruktur

| Momentwerte | stöchiometrisch | nicht stöchiometrisch |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| T = 23°C vorher | | |
| μ (Fe) Tetraederlage | 3.0(1) μ _B | 2.7(1) μ _B |
| μ (Fe) Oktaederlage | - 4.1(1) μ _B | - 3.8(1) μ _B |
| R(Bragg) _{mag} | 9.7 % (5.0 %) | 12.5 % (9.7 %) |
| T = 23°C nachher | | |
| μ (Fe) Tetraederlage | 3.0(1) μ _B | 2.4(1) μ _B |
| μ (Fe) Oktaederlage | - 4.3(1) μ _B | - 3.4(1) μ _B |
| R(Bragg) _{mag} | 12.0 % (9.2 %) | 12.2 % (9.9 %) |

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Rietfeldverfeinerungen für CoFe₂O₄

CoFe₂O₄ ist ein nahezu inverser Spinell mit hauptsächlich Co auf Oktaeder- und Fe auf Tetraederlagen mit einem Inversionsgrad $I = 0.41$ (A_{1-2I}B_{2I})[A_{2I}B_{2-2I}]O₄ wobei (I = 0

normal, $I = 0.5$ invers). Die Besetzungsparameter wurden aus den 540°C-Diagrammen berechnet, die nur reine Kernstreuung enthalten. Die Magnetstruktur ist ferrimagnetisch, wobei die Fe-Momente auf Tetraeder- und Oktaederlagen antiparallel zueinander und mit unterschiedlichen Momentwerten sitzen. Gemäß einer Testverfeinerung besitzt Co kein geordnetes Moment. Die magnetischen $R(\text{Bragg})$ – Werte resultieren aus Verfeinerungen der vollständigen Diagramme und die in Klammern aus Verfeinerungen der Vorderbereiche der Diagramme (bis $2\Theta = 45^\circ$) mit den wesentlichen Magnetstreuanteilen. Alle Momentberechnungen basieren auf den Besetzungszahlen aus den Kristallstrukturverfeinerungen.

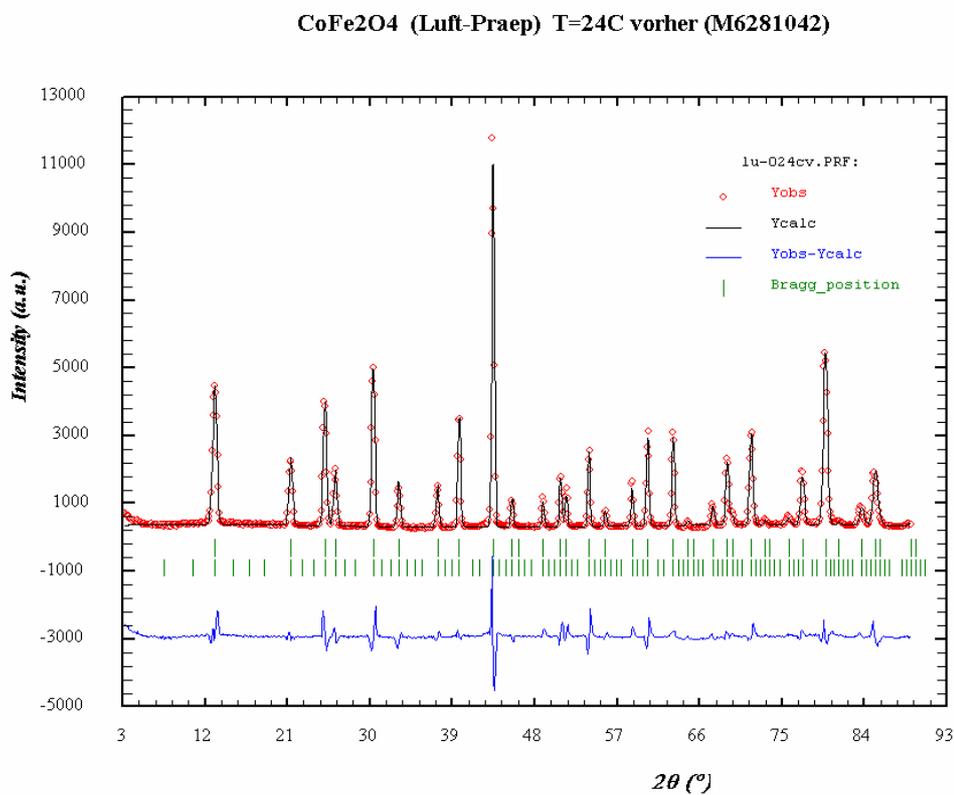


Abbildung 4.4: Verfeinerung der Neutronenbeugungsdaten von CoFe₂O₄ (stöchiometrisch), aufgenommen bei 24°C, mit dem Programm FulProf [FUL-00]

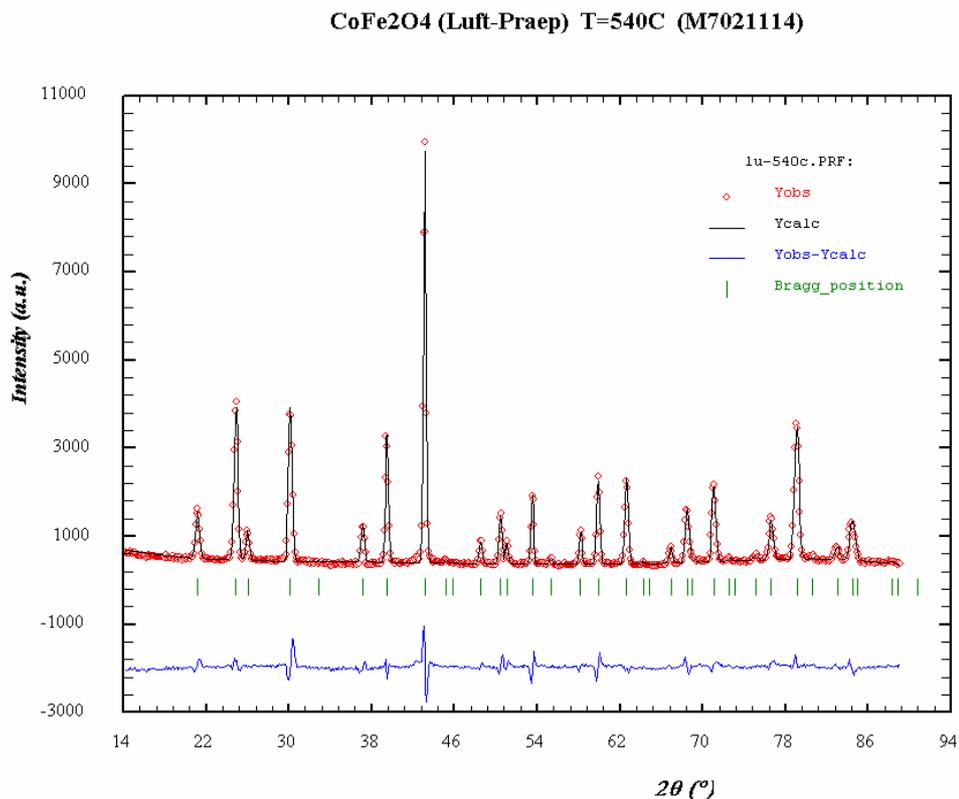


Abbildung 4.5: Verfeinerung der Neutronenbeugungsdaten von CoFe₂O₄ (stöchiometrisch), aufgenommen bei 540°C, mit dem Programm FulProf [FUL-00]

Die Tabelle 4.3 zeigt die Ergebnisse der Verfeinerungen an den MnFe₂O₄ – Proben, die sich doch erheblich von denen der CoFe₂O₄ – Proben unterscheiden.

MnFe₂O₄

Kristallstruktur

| Strukturparameter | stöchiometrisch | nicht stöchiometrisch |
|--------------------|---------------------------|---------------------------|
| a [Å] T=23°C | 8.5192(7) | 8.5143(6) |
| a [Å] T=330°C | 8.5465(15) | 8.5493(13) |
| x(O) | 0.3859(4) | 0.3860(4) |
| Besetzungen | | |
| Tetraederlage 8a | Fe: 1.0(1) Mn: 7.0(1) | Fe: 0.7(2) Mn: 7.3(2) |
| Oktaederlage 16d | Fe: 15.0(2) Mn: 1.0(2) | Fe: 15.3(2) Mn: 0.7(2) |
| Sauerstofflage 32e | 31.1(10) | 30.2(10) |
| R(Bragg) | 6.7 % | 7.4 % |

Magnetstruktur

| Momentwerte | stöchiometrisch | nicht stöchiometrisch |
|--------------------------|-------------------|-----------------------|
| T = 23°C vorher | | |
| μ (Mn) Tetraederlage | - 3.4(1) μ_B | - 3.4(1) μ_B |
| μ (Fe) Oktaederlage | 3.0(1) μ_B | 3.2(1) μ_B |
| R(Bragg) _{mag} | 10.3 % | 10.8 % |
| T = 23°C nachher | | |
| μ (Mn) Tetraederlage | - 1.97(7) μ_B | - 3.3(1) μ_B |
| μ (Fe) Oktaederlage | 1.80(6) μ_B | 3.3(1) μ_B |
| R(Bragg) _{mag} | 6.6 % | 9.3 % |

Tabelle 4.3: Ergebnisse der Rietfeldverfeinerungen für MnFe₂O₄

MnFe₂O₄ ist ein nahezu normaler Spinell mit hauptsächlich Mn auf Tetraeder- und Fe auf Oktaederlagen mit einem Inversionsgrad $I = 0.05$ gemäß $(A_{1-2I}B_{2I})[A_{2I}B_{2-2I}]O_4$ wobei ($I = 0$ normal, $I = 0.5$ invers). Die Besetzungsparameter wurden aus den 330°C-Diagrammen berechnet, die nur reine Kernstreuung enthalten. Die Magnetstruktur ist ferrimagnetisch, das heißt die Mn-Momente auf den Tetraederlagen sind antiparallel zu den Fe-Momenten auf den Oktaederlagen ausgerichtet. Die wenigen Fe-Atome auf den Tetraeder- und Mn-Atome auf den Oktaederlagen besitzen keine geordneten Momente. Die Nachhermessung (23°C) der stöchiometrischen Probe erfolgte erst 4 Wochen nach der Hochtemperaturmessung und zeigt, da diese mit dem Sauerstoff der Luft reagieren konnte, deutliche Abweichungen von den ursprünglichen Werten.

Neutronenbeugung

MnFe₂O₄ (Luft-Praep) T=24C vorher (N4171623, 12h)

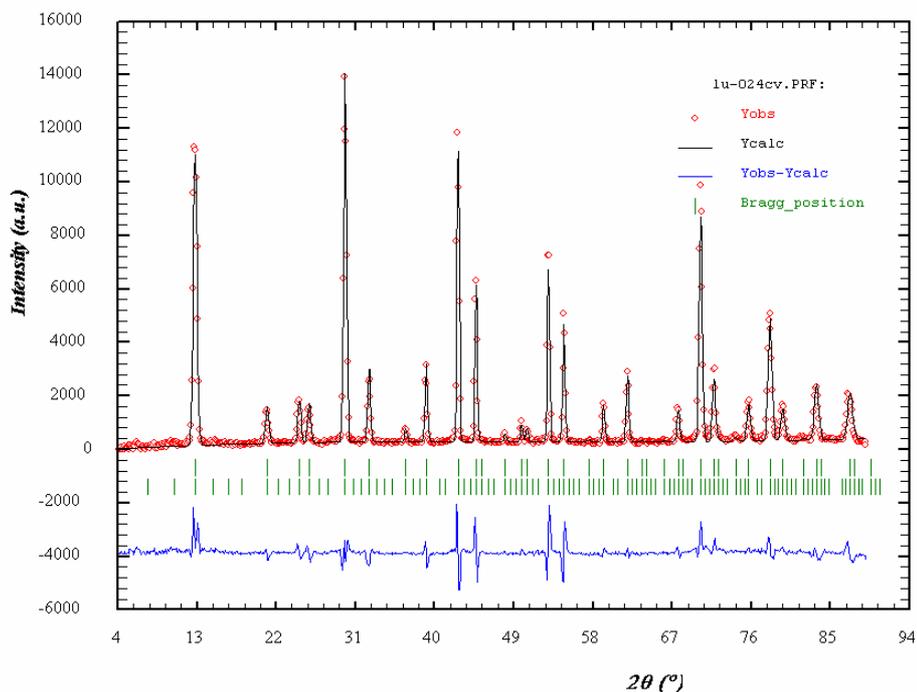


Abbildung 4.6: Verfeinerung der Neutronenbeugungsdaten von MnFe₂O₄ (stöchiometrisch), aufgenommen bei 24°C, mit dem Programm FulProf [FUL-00]

MnFe₂O₄ (Luft-Praep) T=330C (N5241733)

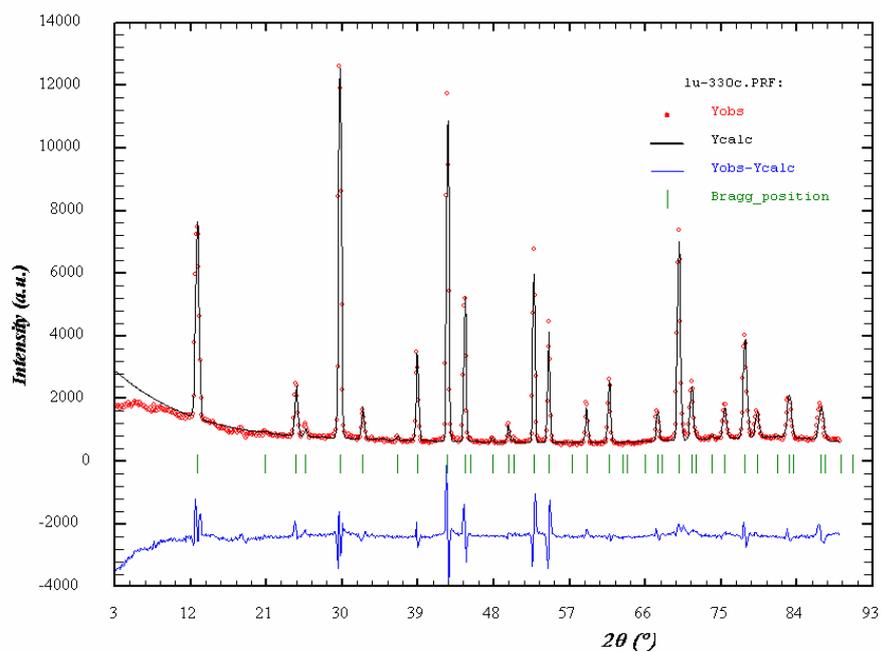


Abbildung 4.7: Verfeinerung der Neutronenbeugungsdaten von MnFe₂O₄ (stöchiometrisch), aufgenommen bei 330°C, mit dem Programm FulProf [FUL-00]

Zur Verdeutlichung des Unterschiedes zwischen den Neutronenbeugungsdiagrammen die oberhalb der Curie-Temperaturen aufgenommen wurden und den bei Raumtemperatur gemessenen zeigt die Abbildung 4.8 am Beispiel von CoFe_2O_4 (nicht stöchiometrisch) die zwei Reflexe (111 und 331), die fast ausschließlich Magnetstreuanteile beinhalten. Diese Reflexe verschwinden fast völlig mit dem Zusammenbruch der magnetischen Ordnung oberhalb der Curie-Temperatur. Während die meisten anderen Reflexe mehr oder weniger Magnetstreuanteil enthalten, ist zum Beispiel der Reflex 311 vom Zusammenbruch der magnetischen Ordnung überhaupt nicht betroffen, er entsteht durch reine Kernstreuung.

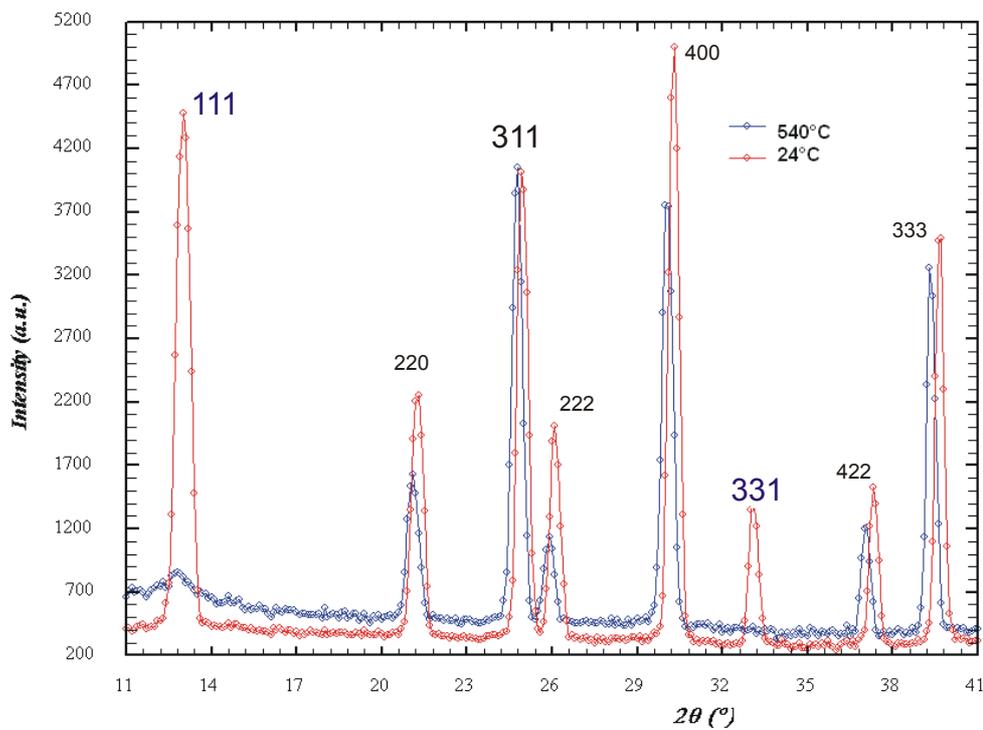


Abb. 4.8: Vergleich zweier Messungen an CoFe_2O_4 (nicht stöchiometrisch), die bei 24°C und oberhalb T_C (540°C) aufgenommen wurden

5. Mößbauerspektroskopie an $MnFe_2O_4$ und $CoFe_2O_4$

Seit dem Jahr 1957, als Rudolf Ludwig Mößbauer die "rückstoßfreie Kernresonanzemission und -absorption von Gammastrahlung" entdeckte, hat sich daraus eine spektroskopische Untersuchungsmethode entwickelt, die breite Anwendung in vielen wissenschaftlichen Disziplinen gefunden hat. Für die nach ihm benannte Untersuchungsmethode, die im folgenden erläutert wird, erhielt er 1961 den Nobelpreis für Physik.

Ein Glücksfall für die Geowissenschaften, daß das vierthäufigste Element in der Erdkruste, nämlich Eisen (5 Gew.%), das am besten geeignete Mößbauerisotop ($2\% \text{ } ^{57}\text{Fe}$ im natürlichen Isotopengemisch) unter den lediglich 43 geeigneten Elementen ist (siehe Abbildung 5.1).

Anzahl der beobachteten Mößbauerübergänge

Anzahl der Isotope, in denen der Mößbauereffekt beobachtet wurde

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| IA | | | | | | | | | | | | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | VIIIA |
| H | He | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| $_{1}\text{K}^1$ | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | $_{26}\text{Fe}^2$ | Co | $_{28}\text{Ni}^1$ | Cu | $_{29}\text{Zn}^1$ | Ga | $_{32}\text{Ge}^2$ | As | Se | Br | $_{36}\text{Kr}^1$ |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | $_{42}\text{Tc}^1$ | $_{44}\text{Ru}^2$ | Rh | Pd | Ag | Cd | In | $_{50}\text{Sn}^1$ | $_{51}\text{Sb}^1$ | $_{52}\text{Te}^1$ | $_{54}\text{I}^2$ | $_{54}\text{Xe}^2$ |
| $_{55}\text{Cs}^1$ | $_{56}\text{Ba}^1$ | La | $_{72}\text{Hf}^4$ | $_{73}\text{Ta}^2$ | $_{74}\text{W}^7$ | $_{75}\text{Re}^1$ | $_{76}\text{Os}^6$ | $_{78}\text{Ir}^4$ | $_{78}\text{Pt}^2$ | $_{79}\text{Au}^1$ | $_{80}\text{Hg}^1$ | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | Ac | | | | | | | | | | | | | | | |
| Lanthaniden | | Ce | $_{57}\text{Pr}^1$ | $_{60}\text{Nd}^3$ | $_{61}\text{Pm}^1$ | $_{62}\text{Sm}^6$ | $_{63}\text{Eu}^4$ | $_{64}\text{Gd}^9$ | $_{65}\text{Tb}^1$ | $_{66}\text{Dy}^6$ | $_{67}\text{Ho}^1$ | $_{68}\text{Er}^5$ | $_{69}\text{Tm}^1$ | $_{70}\text{Yb}^6$ | $_{71}\text{Lu}^1$ | | |
| Actiniden | | $_{90}\text{Th}^1$ | $_{91}\text{Pa}^1$ | $_{92}\text{U}^3$ | $_{94}\text{Np}^1$ | $_{94}\text{Pu}^1$ | $_{95}\text{Am}^1$ | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lw | | |

Abb. 5.1: Periodensystem der Elemente mit Kennzeichnung der mößbaueraktiven Elemente

Bei einem Mößbauer-Experiment emittiert eine radioaktive Quelle γ -Quanten der Energie E_γ , die von entsprechenden Kernen der Masse M in der durchstrahlten Probe absorbiert werden. Freie Kerne erleiden aber bei der Emission, bzw. Absorption einen Rückstoß der Energie $E_R = E_\gamma^2/2Mc^2$, deswegen sind Emissions- und Absorptionslinie um den Betrag $2E_R$ gegeneinander verschoben,

Resonanzabsorption also bei freien Atomen (Gase, Flüssigkeiten) nicht möglich. Sind aber die Atome mit ihren Kernen fest in einem Kristallgitter eingebunden, überträgt sich der Rückstoß auf das ganze Gitter, die γ -Quanten erleiden keinen Energieverlust. Aber obwohl ein so emittiertes γ -Quant genau die Energie hat, um einen Kern in der Probe vom Grundzustand in den angeregten Zustand zu bringen, beobachtet man keine Absorption. Das liegt daran, daß die Energieniveaus des Kerns in der Probe durch Hyperfeinwechselwirkung verschoben oder aufgespalten sind. Deswegen wird die Strahlenquelle auf den Absorber (oder umgekehrt) zu- und weg bewegt, wodurch infolge des Dopplereffekts eine Energieänderung der Quellenstrahlung verursacht wird um Resonanzbedingungen herzustellen.

Der Versuchsaufbau bei der Durchführung eines Mößbauer-Experiments mit ^{57}Fe , wie er auch in der vorliegenden Arbeit Verwendung fand, ist im folgenden gezeigt. Beim radioaktiven Zerfall von ^{57}Co , dem Material der Mößbauer-Quelle eingebettet in eine Rhodium-Matrix, entsteht über mehrere Stufen ^{57}Fe (siehe Abbildung 5.2).

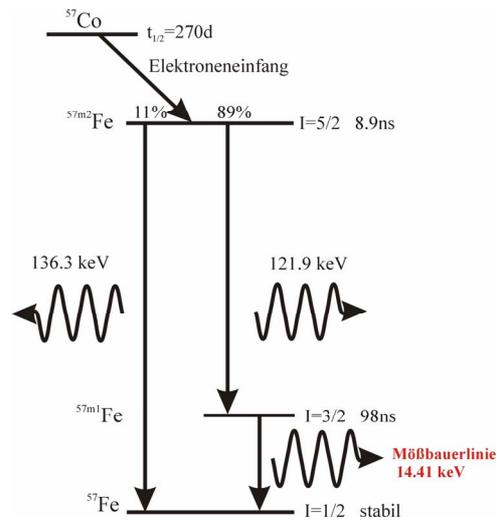


Abb. 5.2: Zerfallsschema von ^{57}Co

Zunächst entsteht durch Elektroneneinfang aus dem ^{57}Co ein angeregter Zustand $^{57}\text{m}_2\text{Fe}$ des ^{57}Fe mit einem Kernspin $I=5/2$ und einer Lebensdauer von 8.9ns . Ein geringer Teil (ca 11%) fällt unter Aussendung von Photonen mit einer Energie von 136.3keV direkt in den stabilen Grundzustand des ^{57}Fe . Der überwiegende Teil aber geht zunächst in einen weiteren angeregten Zustand $^{57}\text{m}_1\text{Fe}$ mit einem Kernspin von $I=3/2$ und einer Lebensdauer von 97.8ns über. Erst die anschließend emittierte γ -Strahlung der Energie 14.41keV , die beim Übergang in den stabilen Grundzustand

von ^{57}Fe mit $I=1/2$ frei wird, ist die für die Mößbauerspektroskopie relevante. Die kristallographische Umgebung von ^{57}Co in Rh hat bei diesem Vorgang exakt kubische Punktsymmetrie, weshalb der 14.41 keV Übergang keiner Hyperfeinwechselwirkung unterworfen ist. Diese Strahlung passiert den Absorber (Probe) und würde nur dann resonant absorbiert werden, wenn die ^{57}Fe Kerne im Absorber exakt in derselben Umgebung wie in der Quelle eingebunden sind.

Durch die Veränderung der Relativgeschwindigkeit zwischen Absorber und Quelle unter Ausnutzung des linearen Dopplereffekts wird die Frequenz der ausgesandten Strahlung verändert, um Resonanzbedingungen zu schaffen. Bei den durchgeführten Messungen wurde die Quelle mit symmetrischem dreieckförmigem Geschwindigkeitsverlauf bewegt (1-10 mm/s). Die als Funktion der Geschwindigkeit gemessenen Impulse werden in einem Vielkanalanalysator mit 1024 Kanälen gespeichert, wobei jedem Geschwindigkeitsintervall ein ganz bestimmter Kanal zugeordnet ist. Der Meßvorgang wird solange wiederholt, bis die Zählrate $>10^6$ Impulse ist. In Abbildung 5.3 ist schematisch der Versuchsaufbau dargestellt.

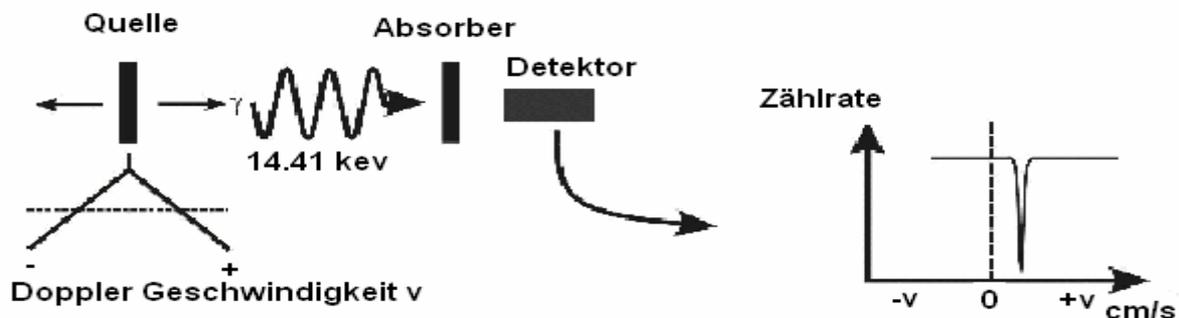


Abb. 5.3: Schematischer Versuchsaufbau

Der Mößbauer-Effekt ist aufgrund der Hyperfein-Wechselwirkungen zwischen den elektrischen und magnetischen Momenten der Atomkerne einerseits und den auf sie einwirkenden Feldern der Umgebung andererseits von großer Bedeutung. Ein Mößbauerspektrum reflektiert Art und Stärke der Hyperfeinwechselwirkungen zwischen dem Mößbauerkern und seiner Umgebung. Die wichtigsten Terme sind: die *elektrische Monopol-*, die *elektrische Quadrupol-* und die *magnetische Dipol-Wechselwirkung*.

Die *elektrische Monopol-Wechselwirkung* zwischen positiver Kernladung und den s-Elektronen der unmittelbaren Umgebung bewirkt eine Verschiebung der Kernniveaus und somit auch der Resonanzabsorptionslinien im Mößbauerspektrum, die man als Isomerieverschiebung δ bezeichnet. Die Isomerieverschiebung ist ein Maß für die Elektronendichten am Quellen- bzw. Absorberkern und eine sehr empfindliche Funktion des Valenzzustands und der chemischen Bindung des Mößbauer-Atoms.

Die *elektrische Quadrupol-Wechselwirkung* zwischen einem Kernquadrupolmoment und einem elektrischen Feldgradienten am Kernort führt zu einer Aufspaltung von Kernniveaus. Dadurch erscheinen auch im resultierenden Mößbauerspektrum mehrere Absorptionslinien, deren Aufspaltung (Abstand) voneinander man als Quadrupolaufspaltung E_Q benennt. Das Auftreten mehrerer Absorptionslinien ist allerdings an Bedingungen geknüpft. Lediglich Kernzustände mit einem Kernspin $I > 1/2$ besitzen überhaupt ein Quadrupolmoment und können aufspalten. Zudem muss die Ladungsverteilung in der Umgebung des Kerns von kubischer Symmetrie abweichen, weil ansonsten der elektrische Feldgradient gleich null ist.

Zur Verdeutlichung des Sachverhalts dient Abbildung 5.4 [Güt-78].

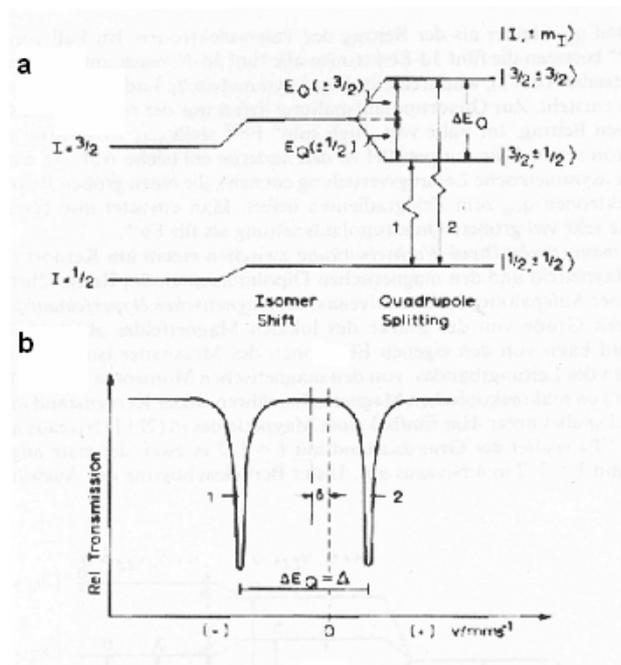


Abb. 5.4:

- a: Quadrupolaufspaltung des angeregten Zustands des ^{57}Fe -Kerns mit dem Spin $I=3/2$. Der Grundzustand mit dem Spin $I=1/2$ spaltet nicht auf. Die Kern-Niveaus sind durch die elektrische Monopolwechselwirkung verschoben (Isomerieverschiebung δ).
- b: Resultierendes Mößbauer-Spektrum (schematisch)

Auch die *magnetische Dipol-Wechselwirkung* zwischen einem Magnetfeld am Ort des Kerns und den magnetischen Dipolmomenten des Kerns führt zu einer Aufspaltung der Kernniveaus und damit des Spektrums. Diese magnetische Hyperfeinaufspaltung E_m hängt von der Stärke des lokalen Magnetfeldes ab und kann sowohl von den eigenen Elektronen des Mößbauer-Isotops, als auch von den Elektronen des Leitungsbandes, den magnetischen Momenten der Nachbaratome oder auch von makroskopischen Magneten herrühren. Dabei spaltet jeder Kernzustand I unter Einfluß eines Magnetfeldes in $(2I+1)$ Niveaus auf.

Dies zeigt schematisch die Abbildung 5.5 [Güt-78].

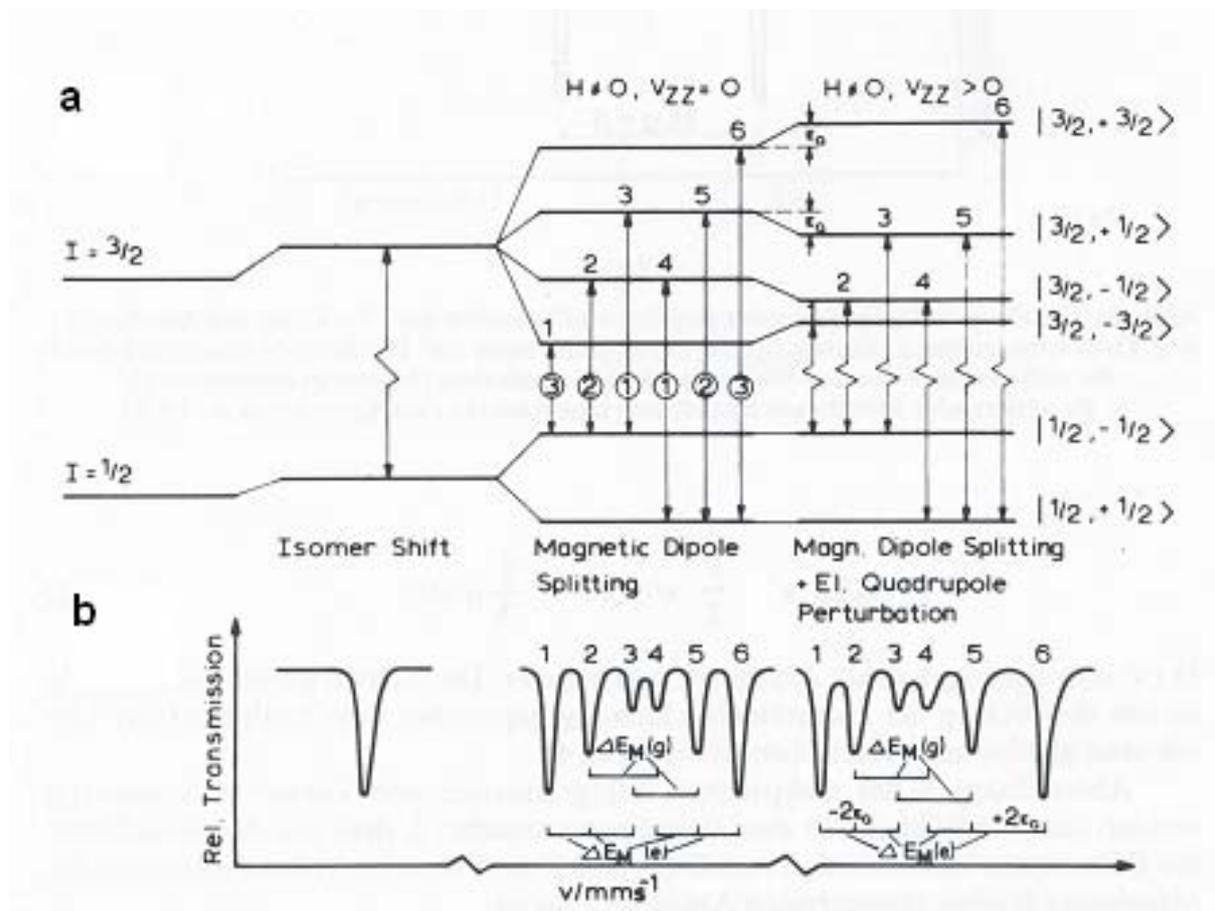


Abb. 5.5:

a: Magnetische Hyperfein-Aufspaltung des angeregten Zustands ($I=3/2$) und des Grundzustands ($I=1/2$) des ^{57}Fe -Kerns ohne ($V_{ZZ}=0$) und mit Quadrupolwechselwirkung ($V_{ZZ}>0$) und die erlaubten Übergänge. Die Kern-Niveaus sind durch die elektrische Monopol-Wechselwirkung verschoben (Isomerieverschiebung δ).

b: Resultierendes Mößbauer-Spektrum (schematisch)

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Mößbauerexperimente sollten die aus den Neutronenbeugungsuntersuchungen gewonnenen Ergebnisse zur Kationenverteilung verifizieren und darüber hinaus eine Bestimmung der Wertigkeiten der Fe-Kationen ermöglichen. Dies geschah während zweier Messaufenthalte in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. G. Amthauer von der Universität Salzburg und dessen Mitarbeitern Herrn Dr. G. Redhammer und Herrn Dipl. Min. G. Tippelt.

Die Mößbauerspektren wurden mit einer konventionellen Mößbauer – Apparatur (Halder Elektronik) in horizontaler Anordnung von Quelle-Absorber-Detektor aufgenommen wie dies die Abb. 5.3 zeigt.

Als Quelle für die γ -Quanten diente ^{57}Co in einer Matrix aus Rhodium russischen Ursprungs, wobei sich der Absorber aus einer homogenen Mischung von je ca. 12mg der pulverförmigen Proben mit Bornitrid zusammensetzte. Diese Gemenge wurde in einen Ring aus Kupfer gebracht und mit einem Kunstharz fixiert (Abb.5.6).

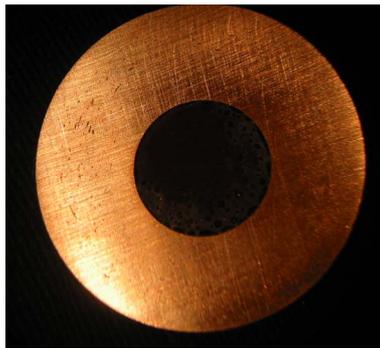


Abb. 5.6: Eine Probe für die Mößbauerexperimente

Die Mößbauerspektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen, wobei eine Messung, um eine genügend große Zählstatistik zu erreichen, mehrere Tage in Anspruch nahm. Die Spektren wurden anschließend mit Hilfe des Computerprogrammes „Recoil“ [Rec-98] dargestellt und ausgewertet, welches die zur Interpretation der Spektren notwendigen Parameter liefert (siehe Abbildungen 5.7, 5.8 und die zugehörigen Tabellen).

Die aus den Auswertungen der Mößbauerspektren erhaltenen Hyperfeinparameter zeigen ganz deutlich das Vorhandensein von Fe auf zwei kristallographisch unterschiedlichen Plätzen. Aufgrund der geringeren Isomerieverschiebung des ersten Subspektrums muss dieses dem Tetraederplatz zugeordnet werden und die anderen Subspektren zeigen Eisen auf Oktaederplätzen mit verschiedener

Umgebung. Die kaum vorhandene Quadrupolaufspaltung ist für Spinelle typisch und deutet auf die kubische Punktsymmetrie der Plätze hin. Die Werte der Kernmagnetfelder sind typisch für Fe^{3+} . Das Vorhandensein von Fe^{2+} konnte, wie auch von anderen Autoren [Wie-66] zuvor, nicht definitiv festgestellt werden, kann aber auch nicht ganz ausgeschlossen werden, da die Nachweisgrenze bei 2 % liegt.

Tabelle 5.1

MnFe₂O₄ (stöchiometrisch)

| Subspektren | Isomeriever- schiebung δ relativ zu α -Fe | Quadrupol- aufspaltung Δ | Magnetisches Feld H am Kernort | Relativer Flächenanteil A am Gesamteisen |
|-----------------|---|------------------------------------|--------------------------------------|---|
| Tetraederplatz | 0.306 mm/s | - 0.04 mm/s | 473.8 kOe | 11.0 % |
| Oktaederplatz 1 | 0.406 mm/s | - 0.20 mm/s | 408.6 kOe | 25.1 % |
| Oktaederplatz 2 | 0.394 mm/s | - 0.08 mm/s | 437.1 kOe | 24.3 % |
| Oktaederplatz 3 | 0.392 mm/s | - 0.09 mm/s | 420.8 kOe | 39.6 % |

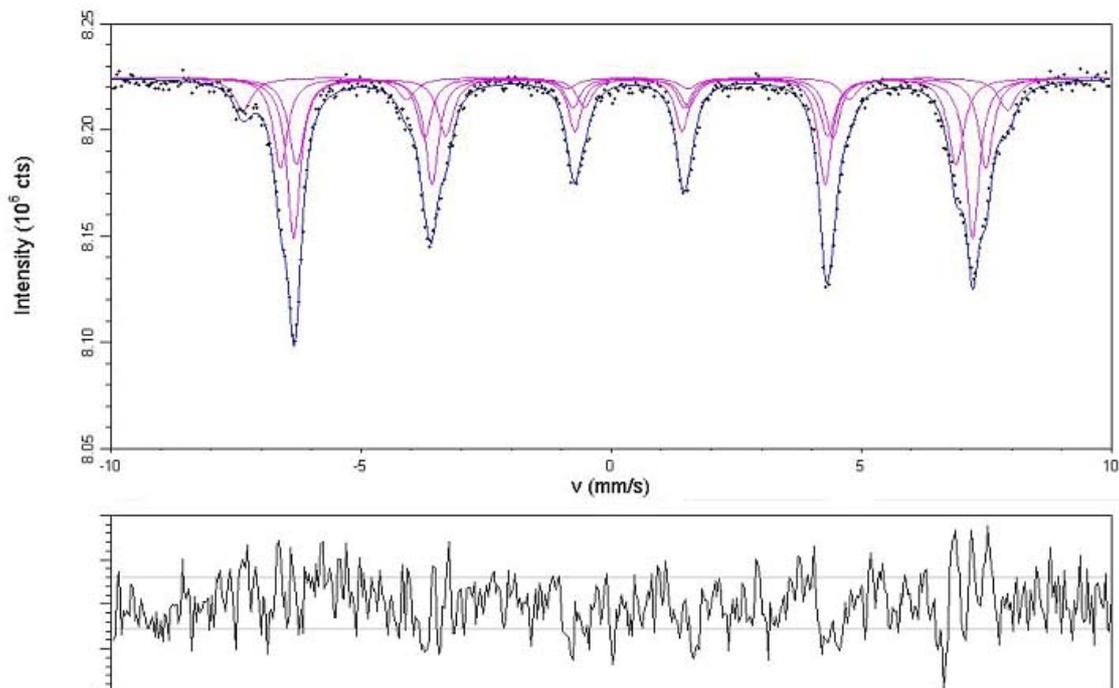


Abb. 5.7: Mößbauerspektrum von MnFe₂O₄ (stöchiometrisch), die Messpunkte sind schwarz dargestellt, die 4 Subspektren magentafarben und das berechnete Spektrum blau

Tabelle 5.2

CoFe₂O₄ (stöchiometrisch)

| Subspektren | Isomeriever- schiebung δ relativ zu α -Fe | Quadrupol- aufspaltung Δ | Magnetisches Feld H am Kernort | Relativer Flächenanteil A am Gesamteisen |
|-----------------|---|------------------------------------|--------------------------------------|---|
| Tetraederplatz | 0.295 mm/s | - 0.02 mm/s | 489.7 kOe | 50.4 % |
| Oktaederplatz 1 | 0.404 mm/s | - 0.03 mm/s | 509.2 kOe | 20.2 % |
| Oktaederplatz 2 | 0.403 mm/s | - 0.01 mm/s | 448.3 kOe | 11.5 % |
| Oktaederplatz 3 | 0.376 mm/s | - 0.04 mm/s | 473.7 kOe | 17.9 % |

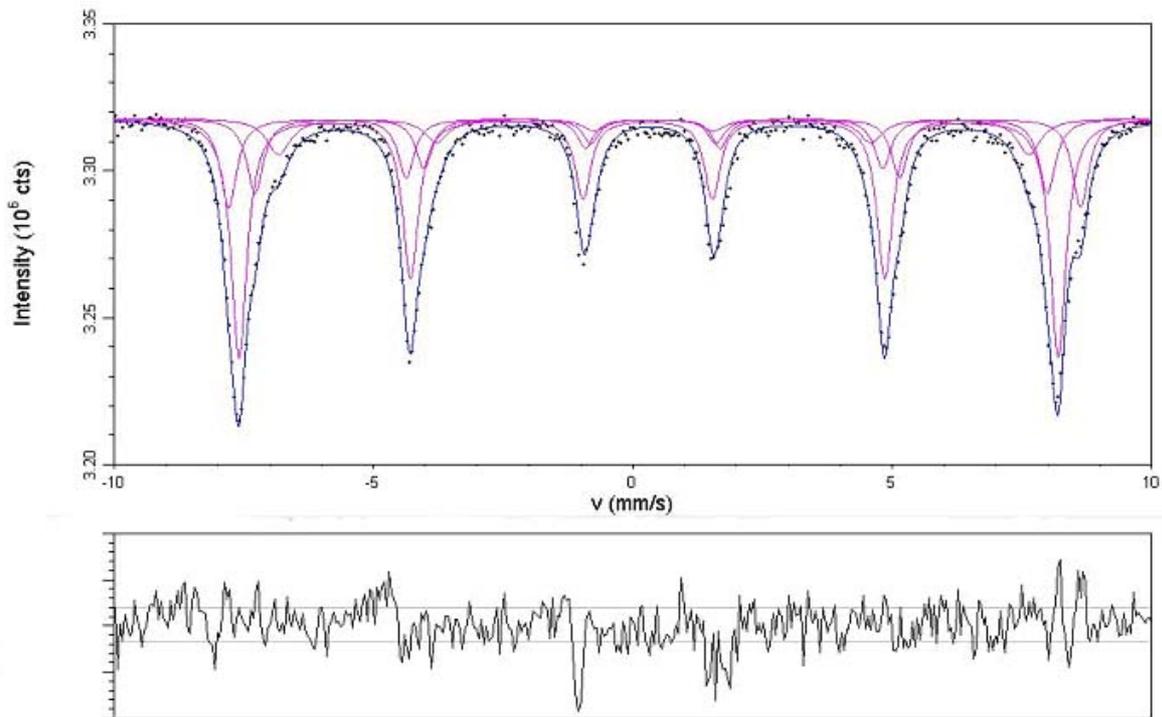


Abb. 5.8: Mößbauerspektrum von CoFe₂O₄ (stöchiometrisch), die Messpunkte sind schwarz dargestellt, die 4 Subspektren magentafarben und das berechnete Spektrum blau

Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit denen aus den Neutronenbeugungsuntersuchungen gewonnenen Erkenntnissen über den Inversionsgrad und den daraus resultierenden Kationenverteilungen.

Tabelle 5.3

| | Summenformel | Inversionsgrad I |
|---|--|------------------|
| Neutronen: MnFe ₂ O ₄ | (Mn _{0.90} Fe _{0.10}) ^{tet} [Mn _{0.10} Fe _{1.90}] ^{okt} O ₄ | I = 0.05 |
| Mößbauer: MnFe ₂ O ₄ | (Mn _{0.88} Fe _{0.11}) ^{tet} [Mn _{0.11} Fe _{1.88}] ^{okt} O ₄ | I = 0.055 |
| Neutronen: CoFe ₂ O ₄ | (Co _{0.18} Fe _{0.82}) ^{tet} [Co _{0.82} Fe _{1.18}] ^{okt} O ₄ | I = 0.41 |
| Mößbauer: CoFe ₂ O ₄ | (Co _{0.00} Fe _{1.00}) ^{tet} [Co _{1.00} Fe _{1.00}] ^{okt} O ₄ | I = 0.5 |

6. Impedanzspektroskopie

6.1 Theoretisches zur Impedanzspektroskopie

Die Messung von verlässlichen Leitfähigkeitswerten und die Bestimmung zugehöriger Aktivierungsenergien verschiedener Leitungsmechanismen ist nicht nur in dieser Arbeit zentraler Bestandteil der physikalischen Charakterisierung eines Materials, sondern ist in vielen Bereichen der Technik und Wissenschaft von großer Bedeutung.

Grundsätzlich lassen sich Wechselstrom- (AC) oder Gleichstromverfahren (DC) anwenden um Informationen über Leitfähigkeiten bzw. über Widerstände an Proben zu erhalten. Der große Vorteil der Impedanzspektroskopie, die frequenzabhängige Wechselstromuntersuchung, ist die Möglichkeit, verschiedene Teilleitfähigkeiten von Proben zu separieren. Darüber hinaus lassen sich mittels Impedanzspektroskopie weitere wichtige Informationen gewinnen wie z.B. Beweglichkeiten von Ladungsträgern, elektrische Transportmechanismen, Aktivierungsenergien und Korngrenzenwiderstände und –kapazitäten.

Grundsätzlich bewirkt das Anlegen einer Wechselspannung $\vec{u}(t) = U \sin(\omega t)$ mit der Frequenz $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ einen Strom $\vec{i}(t) = I \sin(\omega t + \phi)$. Hierbei ist ϕ die Phasendifferenz zwischen Spannung und Strom, die im Falle von Ohm'schen Widerständen Null ist, im Falle von komplexen Proben, die auch induktive und kapazitive Anteile beinhalten, jedoch nicht Null ist. Die Impedanz läßt sich dann definieren als $Z(\omega) = \frac{\vec{u}(t)}{\vec{i}(t)}$. Ihr

Betrag ist $|Z(\omega)| = \frac{U}{I(\omega)}$ mit dem Phasenwinkel $\phi(\omega)$. Dieses Konzept der elektrischen Impedanz wurde erstmals von Oliver Heaviside in den 1880ern eingeführt und ist heute in der Elektrotechnik essentiell. Die Impedanz \vec{Z} ist der komplexe Wechselstromwiderstand einer Probe und besteht aus einem Realteil $\text{Re}(Z)$ (Wirkwiderstand, Ohm'scher Widerstand) und einem Imaginärteil $\text{Im}(Z)$ (Blindwiderstand):

$$\vec{Z} = \text{Re}(Z) + i\text{Im}(Z)$$

oder auch

$$\vec{Z} = R + iX$$

geschrieben

In der Gaußschen Zahlenebene läßt sich die Impedanz als Vektor darstellen:

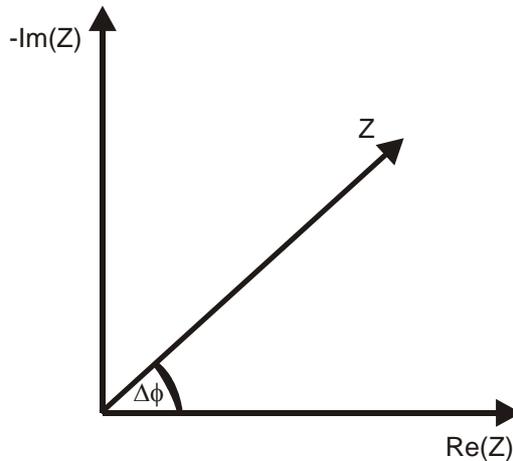


Abbildung 6.1: Die Impedanz in der Gaußschen Zahlenebene

Blindwiderstände X sind frequenzabhängige Größen und können aus induktiven $X_L(\omega)$ und kapazitiven Anteilen $X_C(\omega)$ bestehen.

$$X(\omega) = X_L(\omega) + X_C(\omega)$$

Die Beträge von X_L und X_C sind dann:

$$|X_L| = \omega \cdot L \quad \text{L: Induktivität einer Spule}$$

$$|X_C| = \frac{1}{\omega \cdot C} \quad \text{C: Kapazität eines Kondensators}$$

Für die Impedanzortskurve folgt somit:

$$\vec{Z}(\omega) = R + i\left(\omega \cdot L - \frac{1}{\omega \cdot C}\right)$$

Die Gleichung veranschaulicht, daß einer Impedanzortskurve eine Ersatzschaltung zugeordnet werden kann, die aus elektrischen Bauteilen wie Spulen, Kondensatoren und Ohm'schen Widerständen besteht.

Die Abbildung 6.2 zeigt eine Kurve $\vec{Z}(\omega)$ und eine mögliche Ersatzschaltung.

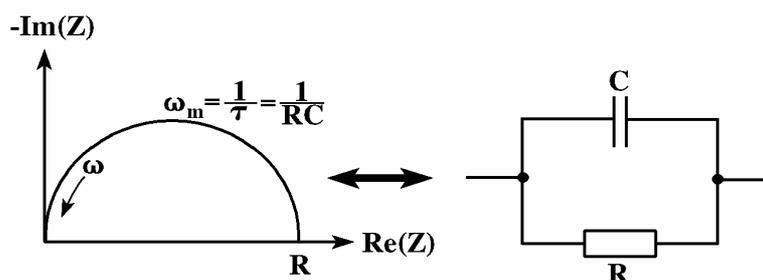


Abb. 6.2: Impedanzortskurve mit zugehörigem Ersatzschaltbild

Impedanzdiagramme sind Abbilder von physikalischen Effekten und Vorgängen, die beim Anlegen eines Wechselfeldes an eine Probe, diese erfährt. Sie lassen sich durch Serienschaltung (Voigt-Modell) oder auch Parallelschaltung (Maxwell-Modell) oben genannter Bauteile simulieren und beschreiben. Die Abbildung 6.3 zeigt eine ganze Reihe von einfachen Beispielen.

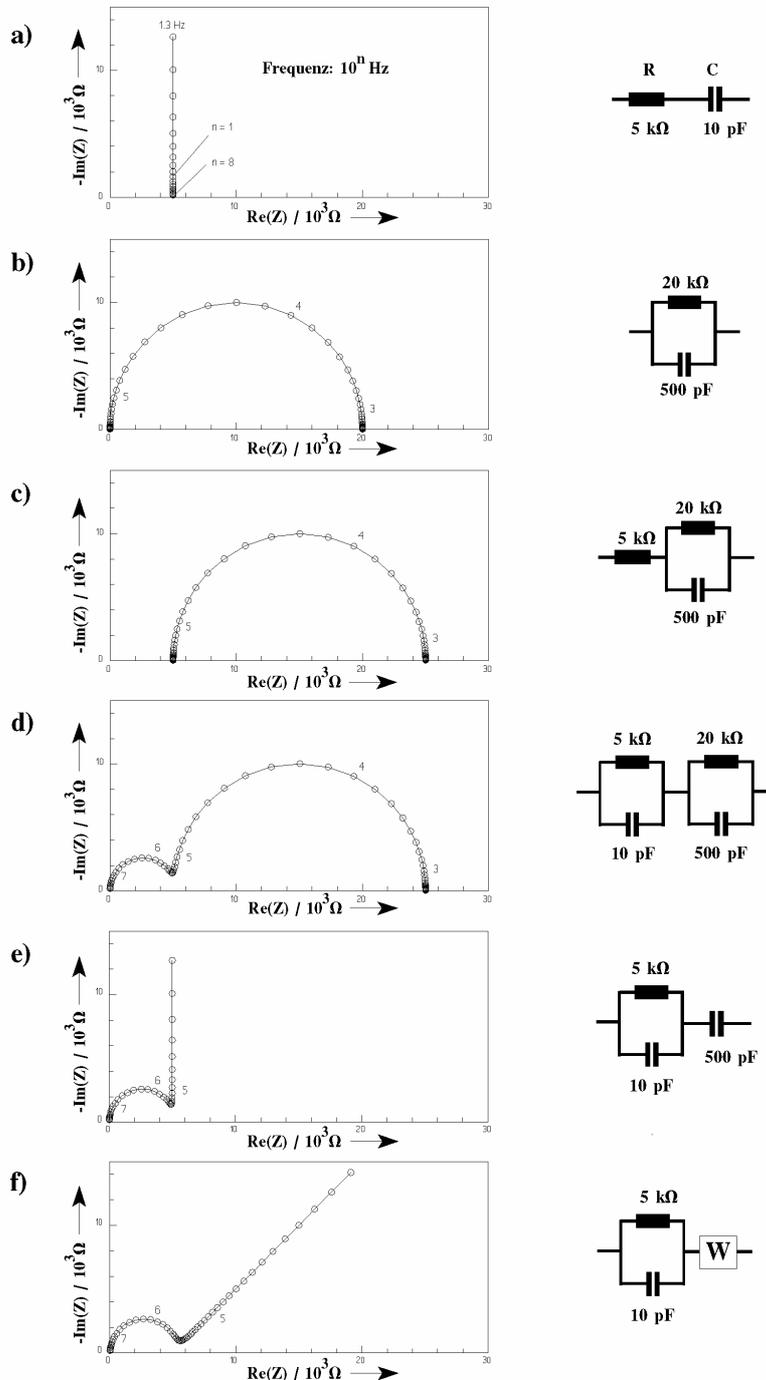


Abb. 6.3: Impedanzdiagramme und zugehörige Ersatzschaltbilder nach Voigt von verschiedenen RC-Kombinationen und einer Warburg-Impedanz W im Frequenzbereich von 1 Hz bis 100 MHz nach Wacker [Wac-92]

Die Impedanzdiagramme wurden mit dem Auswerteprogramm EQUIVALENT CIRCUIT [Equ-97] berechnet und sind hier zweidimensional aufgetragen. Bei der dreidimensionalen Darstellung wird die Frequenz f bzw. die Kreisfrequenz ω als dritte Größe aufgetragen, wie in Abbildung 6.8 weiter hinten noch zu sehen ist. Die Messpunkte mit hohen Frequenzen befinden sich stets am linken Ende der Impedanzkurven.

Die Ortskurvenverläufe von Leitfähigkeitsprozessen lassen sich fast immer durch RC-Modelle beschreiben, da der Imaginärteil der Impedanz nur kapazitive Anteile enthält. In diesem Fall eilt der Strom der Spannung um 90° voraus, was bedeuten würde, daß die imaginäre Achse nach unten zeigen müßte, dies aber durch die Auftragung von $-\text{Im}(Z)$ vermieden wird.

Bei Festkörperelektrolyten können mehrere hintereinander liegende Halbkreise auftreten, die man üblicherweise durch in Reihe geschaltete RC-Glieder zu deuten sucht. Nach MacDonald [Mac-87] können bis zu 5 Kreise auftreten (Abb. 6.4), denen folgende elektrochemische Prozesse entsprechen:

- I. Ladungstrennung im Probenmaterial/Bulk (B)
- II. Ladungstransportreaktion an den Korngrenzen (R)
- III. Absorptionsreaktion/Elektrodeneffekt (A/R)
- IV. Generation und Rekombination (G/R)
- V. Diffusion, Warburg-Impedanz (D)

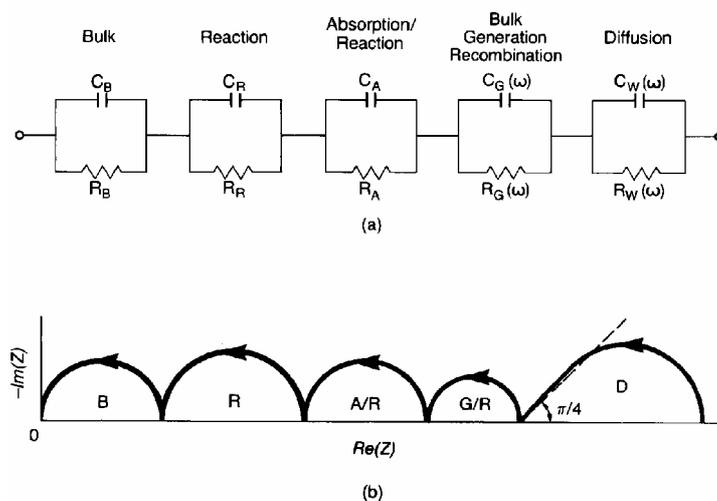


Abb. 6.4: Fünfkreis-Modell eines Festkörperelektrolyten nach MacDonald [Mac-87]

(a) Ersatzschaltung, (b) entsprechende Impedanzortskurve

Im allgemeinen reichen einige wenige gemessene Punkte aus, um ein Impedanzdiagramm auszuwerten. Die jeweiligen Ohmschen Widerstände können als Schnittpunkte jedes Halbkreises mit der realen Achse abgelesen werden. Die Bestimmung der zugehörigen Kapazität C erfolgt aus der Frequenz ω_m im Maximum des Halbkreises. Es ist:

$$\omega_m = \frac{1}{\tau} \quad \text{und} \quad \tau = R \cdot C \quad \tau: \text{Relaxationszeit}$$

In der Praxis ist die Bestimmung der Größen R und C leider nicht immer so eindeutig. Unterscheiden sich die Relaxationszeiten der auftretenden Halbkreise um weniger als zwei Zehnerpotenzen (was meist der Fall ist), so überlagern sie sich mehr oder weniger und sind nur schwer separierbar. Häufig sind die Maxima noch zu erkennen, während die Schnittpunkte mit der realen Achse graphisch extrapoliert werden müssen. Weitere Schwierigkeiten ergeben sich durch die Tatsache, daß die Halbkreise nicht ideal halbrund, sondern oftmals abgeflacht auftreten. Ursächlich hierfür ist die Relaxationszeit τ eines Prozesses, die häufig einer um einen Mittelwert schwankenden Verteilung unterliegt. Ein Maß für die Depression eines Halbkreises stellt die Größe n dar, die gleich eins ist wenn der Halbkreis ideal ist und kleiner eins wird wenn der Halbkreis abgeflacht ist. Da sich der Fall $n < 1$ vorwiegend auf den kapazitiven Anteil auswirkt, wird das Symbol C durch $Q(n)$ ersetzt. Mit Hilfe geeigneter Software lassen sich theoretisch berechnete Kurven graphisch an die gemessenen Punkte anpassen („fitten“) und liefern somit für das zugrunde gelegte Modell die gesuchten R-, C-, Q- und n-Werte.

Wegen der Temperaturabhängigkeit von τ kann die spezifische Leitfähigkeit σ temperaturabhängig bestimmt werden. Durch Auftragung des Logarithmus von σ gegen die reziproke absolute Temperatur T^{-1} in einem Arrhenius-Plot ist es möglich die Aktivierungsenergie E_A für jeden Prozeß getrennt zu bestimmen. Die Aktivierungsenergie entspricht dann nach

$$\sigma = K \cdot e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad \Rightarrow \quad -kT(\ln\sigma - \ln K) = E_A$$

der Steigung der Ausgleichsgeraden.

6.2 Probenpräparation, Meßapparatur und Messungen

Wie schon in Kapitel 5 erwähnt, wurden alle elektrischen Experimente an tablettenförmigen Keramikkörpern der Ferrite durchgeführt. Problematisch bei allen elektrischen Untersuchungen ist die Kontaktierung des Probenmaterials, d.h. die Bildung der elektrischen Verbindung zwischen Probe und Meßapparatur. Wichtig bei der Wahl des richtigen Kontaktmittels ist ein möglichst geringer Kontaktwiderstand. Dazu wurden Versuche mit verschiedenen Methoden und Materialien unternommen, die zu dem Ergebnis führten, daß die im Vakuum mit Gold bedampften Tabletten den geringsten Kontaktwiderstand aufwiesen (Abb. 6.5) und Gold die beste Haftung auf den Kontaktflächen erreichte. Siehe dazu auch die Arbeiten von Gabel [Gab-98] und Grau [Gra-98].

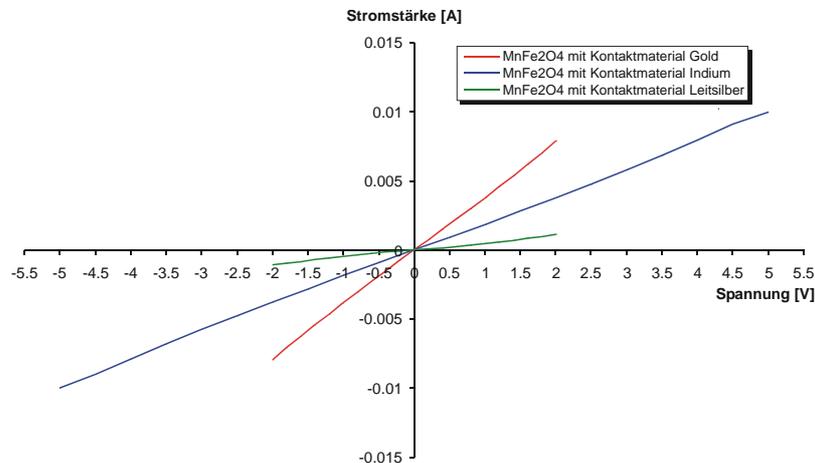


Abb. 6.5: Gleichstromkennlinien von MnFe_2O_4 -Tabletten mit verschiedenen Kontaktmaterialien

Die Abbildungen 6.6 sowie 6.7 verdeutlichen den Aufbau der verwendeten Meßzelle und die Anordnung bei den Impedanzmessungen. Die verwendete Meßzelle ist ein Eigenbau und besteht aus einem gasdichten Edelstahlkryostaten, der es erlaubt den Probenraum zu evakuieren oder mit einem Schutzgas zu befüllen. Die Probe selbst befindet sich auf einer massiven Aluminiumplatte (zur elektrischen Isolation mit Glimmer belegt), die als heiz-, bzw. kühlbare Trägerplatte die Probentablette auf eine beliebige Temperatur zwischen $+100^\circ\text{C}$ und -193°C bringen kann. Dabei ist die Tablette zwischen zwei Goldkontakten mittels einer Probenhalterung aus Teflon fixiert. Um alle störenden elektromagnetischen Einflüsse und die Impedanz, Induktivität und Streukapazitäten durch die Zuleitungen zu minimieren, wurden

abgeschirmte Koaxialkabel verwendet und alle Zuleitungen möglichst kurz gehalten. Im Kern der Meßanordnung steht neben der Meßzelle der „Impedance Gainphase Analyzer SI 1260“ der Firma Schlumberger, ein hochgenaues und komfortables Meßgerät zur Verfügung, welches Wechselspannungen verschiedener Charakteristika mit Amplituden zwischen 0 und 3V vorgeben kann, um mittels Vierleitertechnik im Frequenzbereich zwischen 10 μ Hz und 32MHz Spannung und Strom phasenabhängig zu messen. Daneben ist das Gerät in der Lage, weitere Wechselstromgrößen, wie zum Beispiel Induktivitäten und Kapazitäten zu messen.

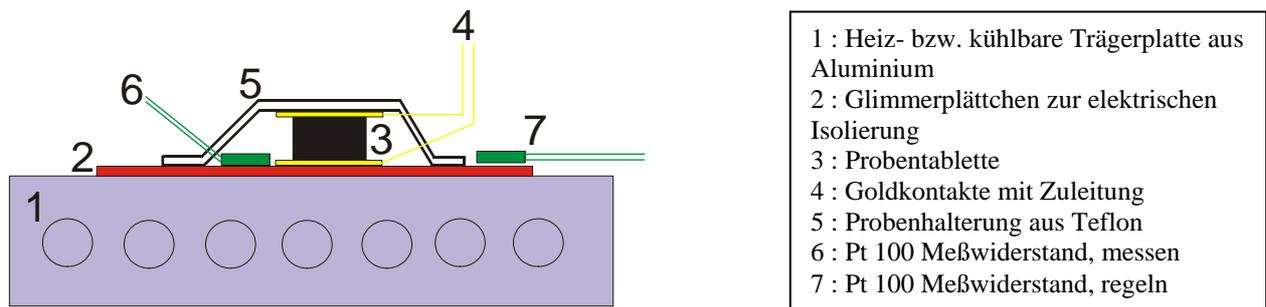


Abb. 6.6: Die verwendete Meßzelle

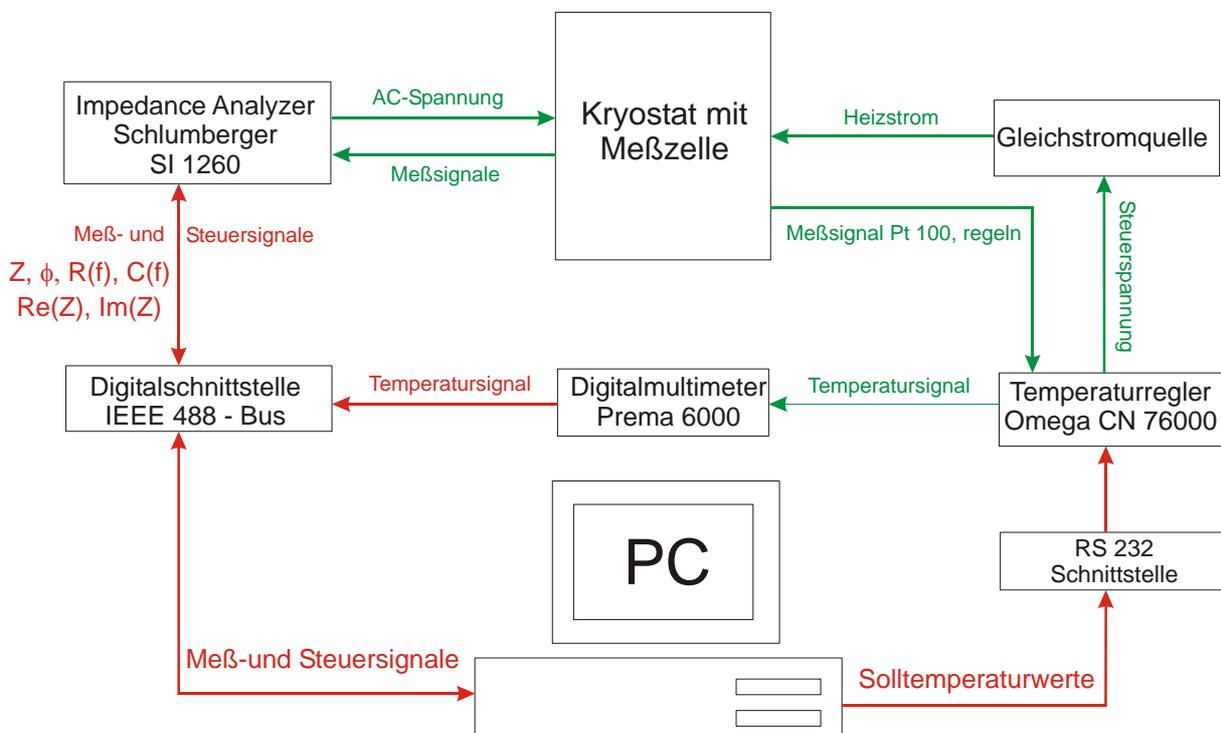


Abb. 6.7: Blockschaftbild bei der Messung der Impedanzdiagramme

Der gesamte Meßvorgang ist computergesteuert, d.h. sowohl die Temperaturregelung und -erfassung als auch die Vorgabe der Steuersignale und die Aufzeichnung der Meßsignale erfolgen über einen PC mittels dem Programm IMP [Imp-94]. Die Daten werden durch den Schlumberger Si 1260 geräteintern über einen *correlation frequency response analyzer* ausgewertet und die Werte $\text{Im}(Z)$ und $\text{Re}(Z)$ sowie die zugehörige Frequenz über einen IEEE 488-Bus an den Rechner weitergegeben. Das Meßprogramm IMP ist in der Lage über diesen Weg das Temperatursignal des Temperaturreglers Omega CN 76000 aufzunehmen und parallel dazu über eine RS 232-Schnittstelle die Steuerspannung für die Gleichstromheizquelle Philips PE 1512 festzulegen. Die Geräteeinstellungen des *Impedance Analyzers* während der Messungen zeigt die Tabelle 6.1 .

Tabelle 6.1: Geräteeinstellungen des Impedance Analyzers SI 1260

| | |
|-------------------------------|--------------------------------|
| Frequenzbereich | $1 \times 10^7 - 1 \text{ Hz}$ |
| Meßwerte pro Dekade | 10 |
| Spannungsamplitude | 1.0 V |
| Integrationszeit pro Meßpunkt | 5 s |

Im folgenden (Abb. 6.8) sind exemplarisch am Beispiel einer Proben-Tablette von $\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (abgeschreckt in dest. H_2O) ein drei-, bzw. zweidimensionales Impedanzdiagramm und das zugehörige elektrische Ersatzschaltbild dargestellt. Gut zu erkennen sind drei ineinander verschachtelte Halbkreise, die von unterschiedlichen Teilleitfähigkeiten herrühren und die sich in dem gewählten Beispiel eindeutig separieren lassen. Der am hochfrequenten Ende der Messkurve sich abzeichnende Halbkreis gibt immer Auskunft über die Leitfähigkeit des Probenmaterials (Bulk) selbst und ist natürlich von besonderem Interesse. Die beiden anderen Halbkreise rühren von Effekten an den Korngrenzen des Probenmaterials und den Elektroden her.

Die Abbildung 6.9 zeigt dazu die Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergien der drei Teilleitfähigkeiten, wozu mit dem Programm Mathcad [Mat-95] ein Auswerteprogramm erstellt worden ist. Dazu konnten die Impedanzmessungen temperaturabhängig in einem Temperaturbereich zwischen $+100^\circ\text{C}$ und -192°C (flüssiger Stickstoff) aufgenommen werden.

Impedanzspektroskopie

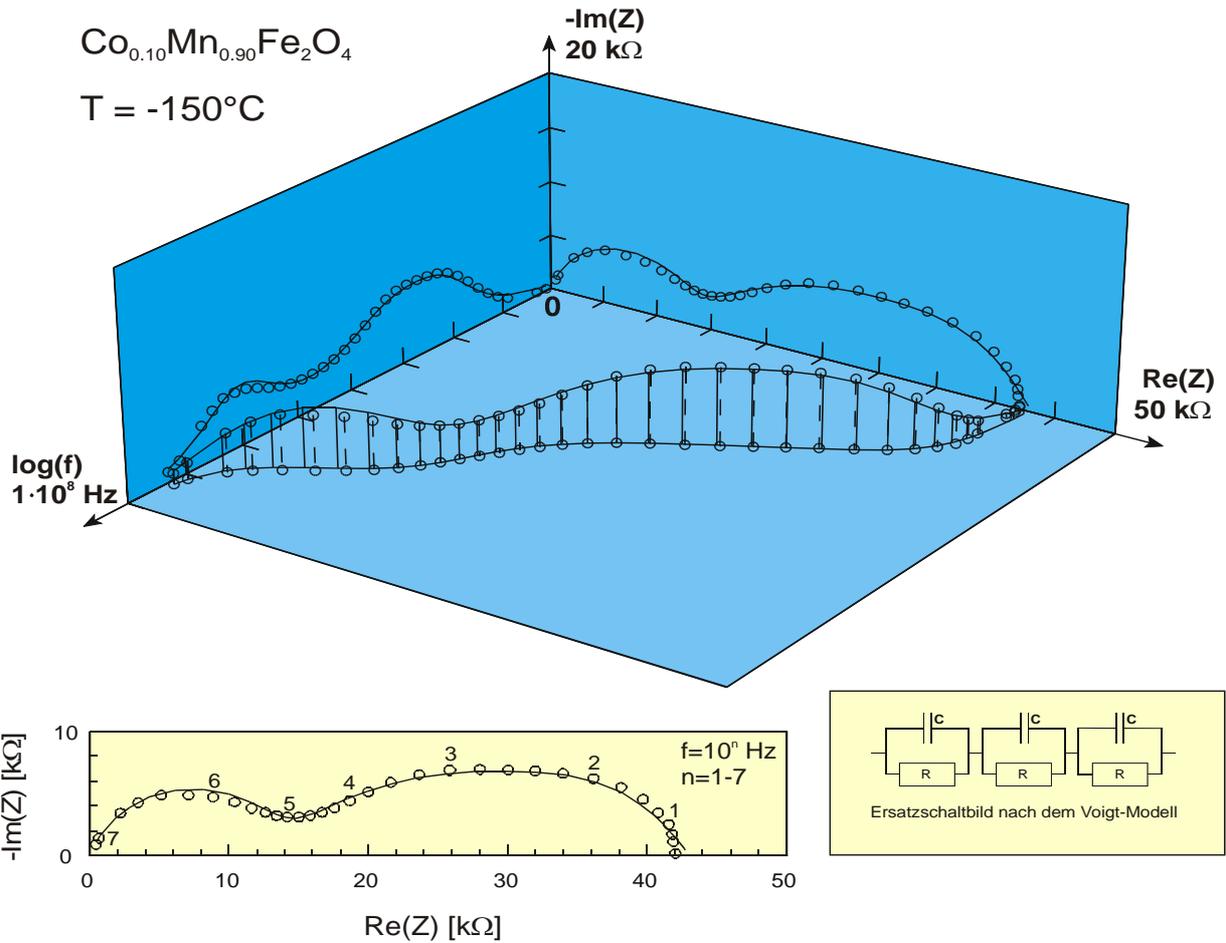


Abb. 6.8: Impedanzdiagramm in dreidimensionaler Darstellung einer Probenplatte von $\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{Fe}_2\text{O}_4$, die bei 1200°C 2h getempert und anschließend in dest. H_2O abgeschreckt wurde. Die Messung ist bei -150°C aufgenommen und zeigt drei Teilleitfähigkeiten (3 ineinander verschachtelte Halbkreise).

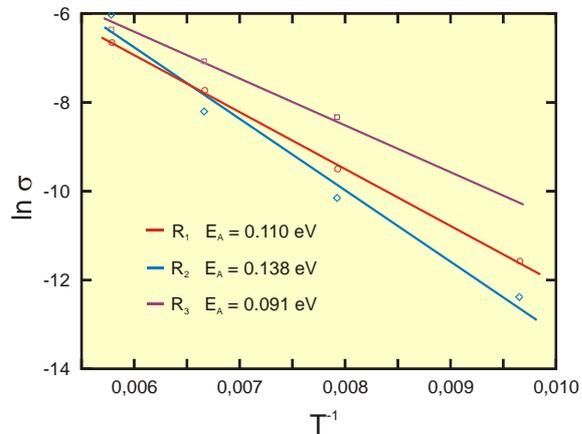


Abb. 6.9: Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergien der drei Teilleitfähigkeiten $R_1(R_B)$, $R_2(R_R)$ und $R_3(R_{A/R})$

In den sich anschließenden Tabellen sind die Ergebnisse der impedanzspektroskopischen Untersuchungen zusammengestellt.

Die Werte für die gefundenen Aktivierungsenergien sind Mittelwerte, die sich aus den Ergebnissen von jeweils 3 - 6 Tabletten für jede Zusammensetzung, ergeben. Die Abweichungen lagen in jedem Fall zwischen 0.020 und 0.005eV. Die Ergebnistabellen spiegeln also keineswegs den enormen Aufwand wieder, der notwendig war, um zu jeder untersuchten Zusammensetzung verlässliche Werte für die Aktivierungsenergien zu bestimmen. Insgesamt wurden mehr als 100 Tabletten synthetisiert, untersucht und ausgewertet.

Tabelle 6.2: Aktivierungsenergien abgeschreckter Proben

| abgeschreckt | $E_A R_{ges} / eV$ | $E_A R_{1(B)} / eV$ | $E_A R_{2(R)} / eV$ | $E_A R_{3(A/R)} / eV$ |
|-----------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|
| $CoFe_2O_4$ | 0.550 | | | |
| $Co_{0.25}Mn_{0.75}Fe_2O_4$ | 0.127 | 0.112 | 0.139 | |
| $Co_{0.10}Mn_{0.90}Fe_2O_4$ | 0.126 | 0.107 | 0.132 | 0.090 |
| $MnFe_2O_4$ | 0.259 | 0.242 | 0.272 | |

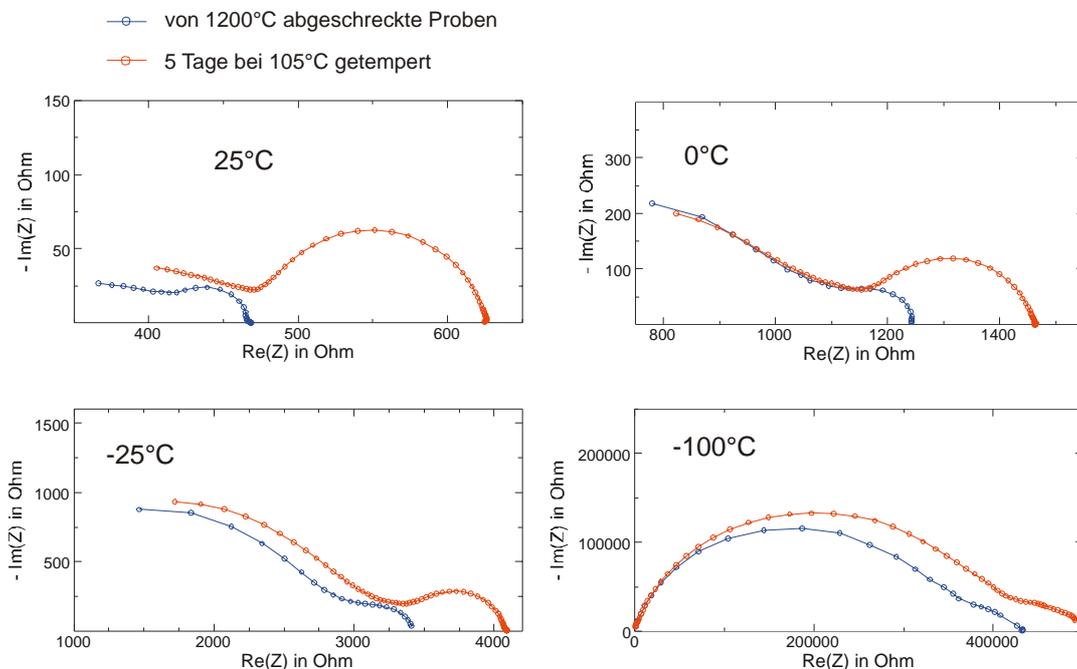


Abb. 6.10: Impedanzdiagramme einer Probe von $MnFe_2O_4$ (abgeschreckt), die einige Tage bei niedriger Temperatur getempert wurde

Die Abbildung 6.10 zeigt Impedanzdiagramme einer Probe von MnFe_2O_4 , die von 1200°C in destilliertem Wasser abgeschreckt wurde. Gut erkennbar sind die zwei verschiedenen Widerstandsanteile, bestehend aus dem Bulkanteil $R_{1(B)}$ und dem Anteil $R_{2(R)}$, der vom Korngrenzenwiderstand und Kontaktwiderstand herrührt.

Deutlich zu sehen sind die Folgen der Temperung der Probe schon bei lediglich 105°C , was einen enormen Anstieg des Widerstands bewirkt. Doch auch die Lagerung der Proben an Luft bewirkt eine, zwar deutlich langsamere, aber dennoch merkliche Änderung des Widerstands der Proben, speziell derjenigen, die in H_2O abgeschreckt wurden. Versuche zur Langzeitstabilität der Proben wurden von T. Kowald im Rahmen seiner Diplomarbeit [Kow-01] unternommen, der fand, daß auch die in beinahe reinem N_2 hergestellten nicht stöchiometrischen Proben während der Lagerung schon bei Raumtemperatur an Luft deutlich ihren Widerstandswert erhöhen. Außerdem wird aus Abb. 6.10 deutlich, daß die Widerstandserhöhung hauptsächlich ihren Ursprung im Bereich des Korngrenzenanteils hat, wo offensichtlich der Luftsauerstoff mit der Probe reagiert. Ein Zusatz von etwas SiO_2 oder auch die Lagerung unter Schutzgas verhindert allzu rasche „Alterungen“ der Ferrite [Gra-98].

Auf die abgeschreckten Proben soll aber an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden, zu wenig reproduzierbar waren die Ergebnisse der Untersuchungen, da weder die Atmosphäre noch die Abschreckgeschwindigkeit einheitlich einzuhalten waren.

Die umfangreichsten Untersuchungen fanden an den unter definierten Bedingungen hergestellten Proben statt. Es konnten bis zu drei Teilleitfähigkeiten separiert werden und deutliche Unterschiede zwischen den reinen Endgliedern und deren Mischungen festgestellt werden. Zunächst einmal wird deutlich, daß die stöchiometrischen Proben wesentlich größere Aktivierungsenergien benötigen als dies bei den Proben mit definiertem Sauerstoffdefizit der Fall ist. Dies war zu erwarten, Sauerstofffehlstellen, auch wenn deren Anteil nur gering ist, begünstigen die Leitfähigkeit enorm. Ein Sauerstoffüberschuß hat die gleiche Wirkung: In beiden Fällen muß Ladungsneutralität durch Oxidation bzw. Reduktion von Kationen geschaffen werden. Die dadurch mehr entstehenden verschiedenwertigen Kationen machen ein „Elektronenhopping“ besser möglich.

Weiterhin zeigt sich, daß die Manganreichen Ferrite gegenüber den Kobaltreichen eine deutlich bessere Leitfähigkeit und damit geringere Aktivierungsenergien

aufweisen. Ursächlich für diesen Befund ist die unterschiedliche Kationenverteilung. Während bei dem beinahe gänzlich inversen CoFe_2O_4 die kantenverknüpften Oktaederplätze durch Fe^{3+} und Co^{2+} besetzt sind, findet sich auf den Tetraederplätzen fast ausschließlich Fe^{3+} . Der teilinverse MnFe_2O_4 stellt aber auch auf den Tetraederplätzen, die über Ecken mit den Oktaedern verbunden sind, zwei verschiedenwertige Kationen, nämlich Mn^{2+} und Fe^{3+} , zur Verfügung. Diese Vielfalt von verschiedenen Kationen mit unterschiedlichen Wertigkeiten auf kristallographisch unterschiedlichen Plätzen scheint den Leitfähigkeitsvorgang des „electron hopping“ sehr zu begünstigen und macht hier (im stöchiometrischen Fall) den erheblichen Unterschied zwischen der Aktivierungsenergie des Co-Ferrit und der des Mn-Ferrit von 0.35 eV aus.

Tabelle 6.3: Aktivierungsenergien stöchiometrischer Proben

| Stöchiometrische Zusammensetzung | $E_A R_{\text{ges}} / \text{eV}$ | $E_A R_1 / \text{eV}$ | $E_A R_2 / \text{eV}$ | $E_A R_3 / \text{eV}$ |
|---|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| CoFe_2O_4 | 0.478 | 0.389 [Fer-92] 0.2 | 0.525 | |
| $\text{Co}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 0.452 | 0.418 | 0.462 | |
| $\text{Co}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 0.518 | 0.447 | 0.558 | |
| $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 0.500 | 0.459 | 0.557 | |
| $\text{Co}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 0.493 | 0.496 | 0.518 | |
| $\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 0.127 | 0.088 | 0.140 | 0.105 |
| $\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 0.175 | 0.130 | 0.216 | 0.158 |
| $\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 0.230 | 0.257 | 0.219 | 0.278 |
| MnFe_2O_4 | 0.120 | | | |

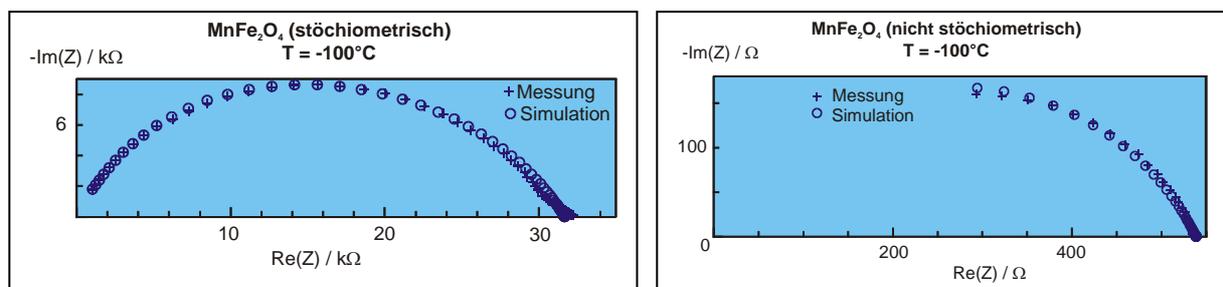


Abb. 6.11: Vergleich zweier Impedanzdiagramme von MnFe_2O_4

Im Falle der nicht stöchiometrischen Proben ist der Unterschied nicht so immens wie im Falle der Proben ohne Sauerstoffdefizit, aber immer noch deutlich.

Tabelle 6.4: Aktivierungsenergien nicht stöchiometrischer Proben

| nicht stöchiometrische Zusammensetzung | $E_A R_{ges} / eV$ | $E_A R_1 / eV$ | $E_A R_2 / eV$ | $E_A R_3 / eV$ |
|--|--------------------|----------------|----------------|----------------|
| $CoFe_2O_4$ | 0.118 | 0.106 | 0.117 | |
| $Co_{0.99}Mn_{0.01}Fe_2O_4$ | - | - | - | |
| $Co_{0.90}Mn_{0.10}Fe_2O_4$ | - | - | - | |
| $Co_{0.75}Mn_{0.25}Fe_2O_4$ | - | - | - | |
| $Co_{0.50}Mn_{0.50}Fe_2O_4$ | 0.126 | 0.109 | 0.126 | |
| $Co_{0.25}Mn_{0.75}Fe_2O_4$ | 0.110 | 0.089 | 0.108 | 0.109 |
| $Co_{0.10}Mn_{0.90}Fe_2O_4$ | 0.098 | 0.043 | 0.117 | 0.082 |
| $Co_{0.01}Mn_{0.99}Fe_2O_4$ | 0.198 | 0.199 | 0.215 | |
| $MnFe_2O_4$ | 0.084 | | | |

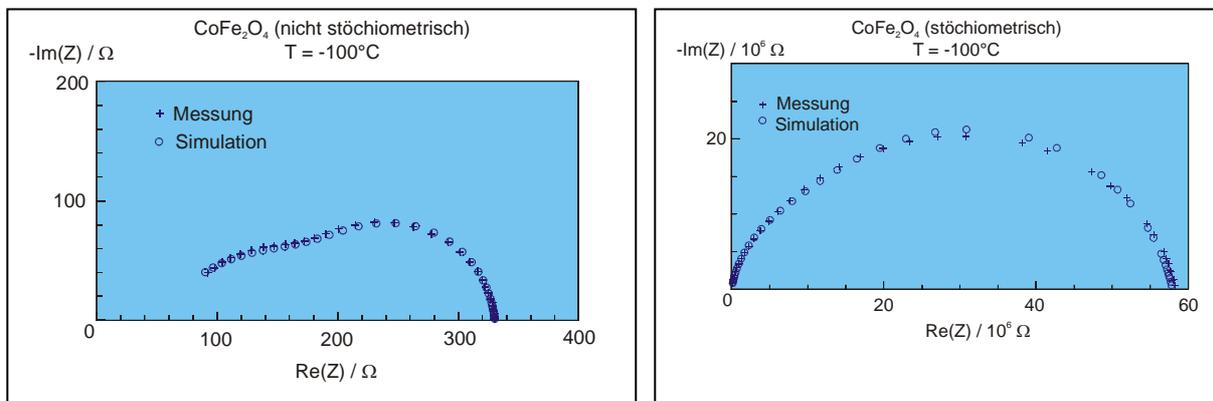


Abb. 6.12: Vergleich zweier Proben von $CoFe_2O_4$

7. Gleichstrom(DC)-Widerstandsmessungen

Um die im vorigen Kapitel gewonnenen Ergebnisse der Wechselstrommessungen zu prüfen, wurden an den Proben auch Untersuchungen mittels Gleichstrom vorgenommen.

Die dabei verwendete Meßzelle ist mit der bei den Impedanzmessungen verwendeten (siehe Kapitel 6) identisch und auch der Versuchsaufbau ist es weitgehend. Lediglich der *Impedance Gainphase Analyzer* wird gegen eine *High Voltage Source Measure Unit der Fa. Keithley (SMU 237)* ausgetauscht, welches als Spannungsquelle dient, gleichzeitig den Strom durch die Probenplatte mißt und die Meßwerte an den Computer weitergibt. Das Gerät kann dabei alternativ als Spannungs- oder Stromquelle dienen, wobei parallel dazu entweder ein Strom oder eine Spannung gemessen wird. Die Leistungsmerkmale des Keithley Modell 237 können Tabelle 7.1 entnommen werden.

Tabelle 7.1: Meß- und Regelbereiche des Keithley 237

| Keithley 237 | Regelbereich | Auflösung und Meßbereich |
|---------------------|--|----------------------------------|
| als Stromquelle | 1nA - 100mA, in 10µA Schritten | 10µV bis 1.1V, 10mV bis 1100V |
| als Spannungsquelle | 100µV - 1.1V in 100µV Schritten bis zu 1100V in 100mV Schritten | 10µA bis 10fA |

Verhält sich die Probe wie ein Ohmscher Widerstand, so sind Spannung U und Strom I linear voneinander abhängig und aus der Steigung der erhaltenen Geraden, den sogenannten Strom-Spannungskennlinien, ergibt sich die Größe des

elektrischen Widerstandes R gemäß: $R = \frac{U}{I}$

Da die Probengeometrie bekannt ist, läßt sich leicht der spezifische Widerstand ρ in

Ωcm errechnen: $\rho = \frac{RA}{d}$

A: Elektrodenfläche in cm^2

d: Tablettendicke in cm

Die Messungen an den Tabletten erfolgten mit geringen Strömen (lediglich im mA-Bereich), um einer Zersetzung der Proben oder einer Veränderung der Kationenverteilung entgegenzuwirken.

Generell verhielten sich alle untersuchten Proben wie ein idealer Ohmscher Widerstand, solange sie zügig (ca. innerhalb einer Woche) nach ihre Synthese untersucht wurden. Bei längerer Lagerung an Luft reagieren die Mn-reichen, nicht stöchiometrischen Proben mit dem darin befindlichen Sauerstoff, welches immense Auswirkungen vor allen Dingen auf die elektrischen Eigenschaften hat. Schon Stefan Grau [Gra 98] aber insbesondere Torsten Kowald [Kow-01] zeigten an abgeschreckten und nicht stöchiometrischen Proben von MnFe_2O_4 , daß eine bei „Alterung“ einsetzende inhomogene Oxidation entlang der Korngrenzen der Ferritkeramiken für einen deutlichen Anstieg des elektrischen Widerstands ursächlich ist. Hilfreich ist das Lagern der Proben in einem inerten Gas (z.B. Argon) oder die Zugabe von SiO_2 während der Synthese, welches sich an den Korngrenzen anlagert und so die Probe vor dem Luftsauerstoff „schützt“ [Boy-94]. Aber auch das Aufbringen der Goldkontakte durch Bedampfen alsbald nach ihrer Synthese verringert die „Alterung“ der Proben, nehmen doch die Kontakte den größten Teil der Tablettenoberfläche ein.

In der Tabelle 7.1 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zusammengefaßt.

Tabelle 7.1: Spezifische Gleichstromwiderstände bei Raumtemperatur

| Zusammensetzung | Spezifische Gleichstromwiderstände stöchiometrischer Proben | Spezifische Gleichstromwiderstände nicht stöchiometrischer Proben (Werte in Klammern beziehen sich auf abgeschreckte Proben) |
|---|---|---|
| CoFe_2O_4 | $2.0 \cdot 10^7 \Omega\text{cm}$ | 65 Ωcm |
| $\text{Co}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | $1.1 \cdot 10^7 \Omega\text{cm}$ | - |
| $\text{Co}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | $1.1 \cdot 10^8 \Omega\text{cm}$ | - |
| $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | $1.0 \cdot 10^8 \Omega\text{cm}$ | - |
| $\text{Co}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | $5.8 \cdot 10^7 \Omega\text{cm}$ | 241 Ωcm (120 Ωcm) |
| $\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 1760 Ωcm | 219 Ωcm (95 Ωcm) |
| $\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 321 Ωcm | 260 Ωcm (110 Ωcm) |
| $\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 8120 Ωcm | 490 Ωcm (1335 Ωcm) |
| MnFe_2O_4 | 800 Ωcm | 120 Ωcm (1350 Ωcm) |

Auffallend bei dieser Aufstellung der Ergebnisse ist zum einen der enorme Unterschied der spezifischen Widerstände zwischen den beiden stöchiometrischen Endgliedern von nahezu 5 Zehnerpotenzen, der so deutlich nicht zu erwarten war und der seine Ursache offensichtlich im unterschiedlichen Inversionsgrad haben muss. Deutlich verschieden sind aber auch die Unterschiede zwischen den stöchiometrischen Proben und denjenigen Proben, die ganz gezielt mit einem kleinen Sauerstoffdefizit synthetisiert wurden. Am auffallendsten ist dieser Unterschied beim reinen CoFe_2O_4 zu sehen, dessen Widerstände sich beinahe um 6 Zehnerpotenzen unterscheiden. Dabei unterscheiden sich die Proben hinsichtlich ihrer Kationenverteilung (Inversionsgrad), wie die Neutronenuntersuchungen gezeigt haben, kaum. Ursächlich für die gewaltige Widerstandserniedrigung kann nur das wenn auch geringe Sauerstoffdefizit sein. Dieses führt im Gitter zu positiv geladenen Vakanzen und damit verbundener Reduktion von Kationen wodurch „electron hopping“ Prozesse zwischen ihnen offensichtlich enorm begünstigt werden.

Diese Aussage gilt genauso für die abgeschreckten Proben, deren Sauerstoffgehalt, bedingt durch die während der Synthesen herrschende schwankende Luftatmosphäre, ebenfalls als defizitär anzusehen ist.

Da Manganhaltige Ferrite, ebenso wie Cobalthaltige auch, als Materialien für kommerzielle Bauteile (NTC-Widerstände) dienen [Hec-75], ergibt sich hier die Notwendigkeit diese künstlich zu altern (z.B. Nachtempen), damit sie unter Betriebsbedingungen reproduzierbare Eigenschaften zeigen.

Die Abbildung 7.1 zeigt exemplarisch eine typische Widerstands-Temperatur-Kennlinie eines NTC-Heißleiters (NTC = Negative Temperature Coefficient). Mit der technischen Bezeichnung Heißleiter soll zum Ausdruck gebracht werden, daß die elektrische Leitfähigkeit eines solchen Materials mit steigender Temperatur stark wächst, bzw. sein Widerstand fällt.

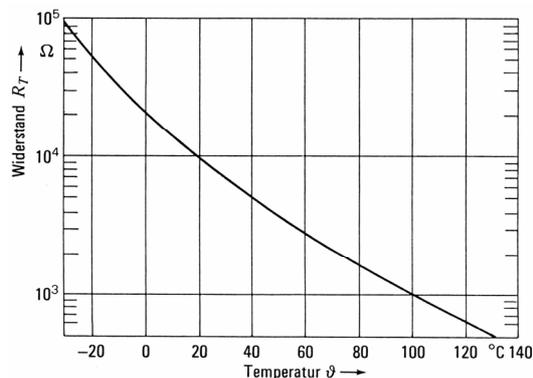


Abb. 7.1 Widerstands-Temperatur-Kennlinie eines NTC-Heißleiters [Hey-84]

8. Magnetische Untersuchungen

Das magnetische Verhalten eines Stoffes spiegelt seine Kristallstruktur und seinen Chemismus wieder, weshalb zusätzlich zu den Mößbauer- und Neutronenuntersuchungen noch ergänzende magnetische Messungen an den Ferriten unternommen wurden. Durch Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung an ausgewählten Proben sollten weitere Informationen zur Kationenverteilung und den Kationenwertigkeiten gewonnen werden.

Alle hier untersuchten Kationen tragen aufgrund ihrer nur teilweise gefüllten 3d-Schale ein magnetisches Moment m . Durch deren Verteilung auf kristallographisch nicht äquivalente Plätze innerhalb der Kristallstruktur tragen die Co-Mn-Ferrite ebenfalls ein magnetisches Moment. Die Kationen verteilen sich auf die Tetraeder- und Oktaeder-Plätze, die durch ihre Eckenverknüpfung eine indirekte Wechselwirkung der Spins über den Sauerstoff zuläßt und dieser sog. Superaustausch für eine antiparallele Spinkopplung der beiden Plätze sorgt [Ber 92]. Materialien, deren Magnetstruktur Untergitter mit antiparalleler Ausrichtung und verschieden starken magnetischen Momenten beinhalten (siehe Abb. 8.1), nennt man Ferrimagnetika.

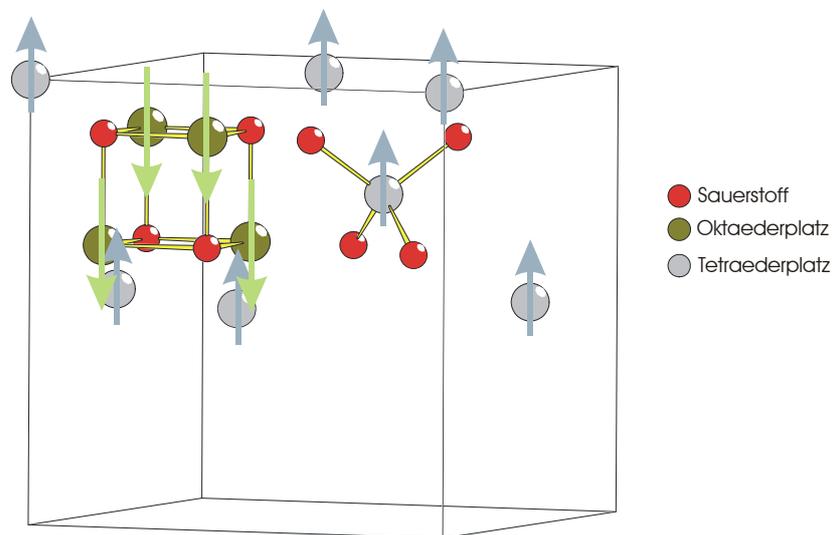


Abbildung 8.1: Ferrimagnetische Spinstruktur (Normalspinell) mit zwei Untergittern antiparalleler Ausrichtung und unterschiedlichen Spinmomenten (es ist nur ein Viertel der Zelle gezeichnet)

Das resultierende magnetische Moment pro Formeleinheit m_{res} kann bei einem normalen Spinell leicht berechnet werden:

$$m_{\text{res}} = 2m_{\text{Oktaeder}} - m_{\text{Tetraeder}}$$

Die in Frage kommenden Kationen Mn^{2+} und Fe^{3+} tragen ein magnetisches Moment von jeweils $5\mu_{\text{B}}$ (Co^{2+} : $3\mu_{\text{B}}$), wobei μ_{B} das Bohrsche Magneton, das kleinste magnetische Dipolmoment ist. Es gilt:

$$\mu_{\text{B}} = \frac{e\hbar}{2m} = 9.2740 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$$

Für einen normalen Spinell mit den Kationen Mn^{2+} auf den Tetraederlagen und Fe^{3+} auf den Oktaederlagen müsste das resultierende magnetische Moment m_{res} einen Wert von $5\mu_{\text{B}}$ ergeben, da beide Momente gleich groß sind wäre allerdings m_{res} für einen inversen Spinell mit diesen Kationen ebenfalls $5\mu_{\text{B}}$. Würden hingegen alle Co^{2+} -Kationen auf den Tetraederplätzen sitzen und die Fe^{3+} -Kationen auf den Oktaederplätzen, so wäre $m_{\text{res}} = 7\mu_{\text{B}}$, im inversen Fall jedoch $3\mu_{\text{B}}$. Das Messen der magnetischen Momente der Proben liefert also Hinweise zur Kationenverteilung. Abweichungen von den theoretischen Werten können ihre Ursache in einer teilinversen Verteilung der Kationen auf den Gitterplätzen haben, aber auch eine Spinkantung oder Fehlstellen [Saw-69] führen in der Praxis zu abweichenden Sättigungsmagnetisierungen und somit zu abweichenden m_{res} (siehe Tabelle 8.1).

Tabelle 8.1: Magnetische Momente

| | Theoretischer Wert | Literaturwerte |
|---------------------------------------|--------------------|---|
| MnFe_2O_4 (normal) | $5\mu_{\text{B}}$ | 4.4 – 4.60 μ_{B} [Gor-54] 4.6 μ_{B} [Hec-75] 4.80 μ_{B} [Mic-94] |
| CoFe_2O_4 (invers) | $3\mu_{\text{B}}$ | 3.3 – 3.94 μ_{B} [Gor-54] 3.7 μ_{B} [Hec-75] 3.60 μ_{B} [Mic-94] |

Eine weitere Ursache kann auch das Vorhandensein von Fe^{2+} , Mn^{3+} oder Co^{3+} sein, denn diese Kationen haben ein anderes magnetisches Moment:

$$\text{Co}^{2+} : 3\mu_{\text{B}}$$

$$\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Co}^{3+} : 4\mu_{\text{B}}$$

$$\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+} : 5\mu_{\text{B}}$$

Magnetische Untersuchungen

SYSTEM COMPONENTS (superconducting components shown in blue)

- | | | |
|-----------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|
| 1. Sample Rod | 8. SQUID Capsule with Magnetic Shield | 15. Console Cabinet |
| 2. Sample Rotator | 9. Superconducting Pick-up Coil | 16. Power Distribution Unit |
| 3. Sample Transport | 10. Dewar Isolation Cabinet | 17. Model 1822 MPMS Controller |
| 4. Probe Assembly | 11. Dewar | 18. Gas/Magnet Control Unit |
| 5. Helium Level Sensor | 12. HP Thinkjet Printer | 19. HP Vectra Computer |
| 6. Superconducting Solenoid | 13. Magnet Power Supply | 20. Monitor |
| 7. Flow Impedance | 14. Model 1802 Temperature Controller | |

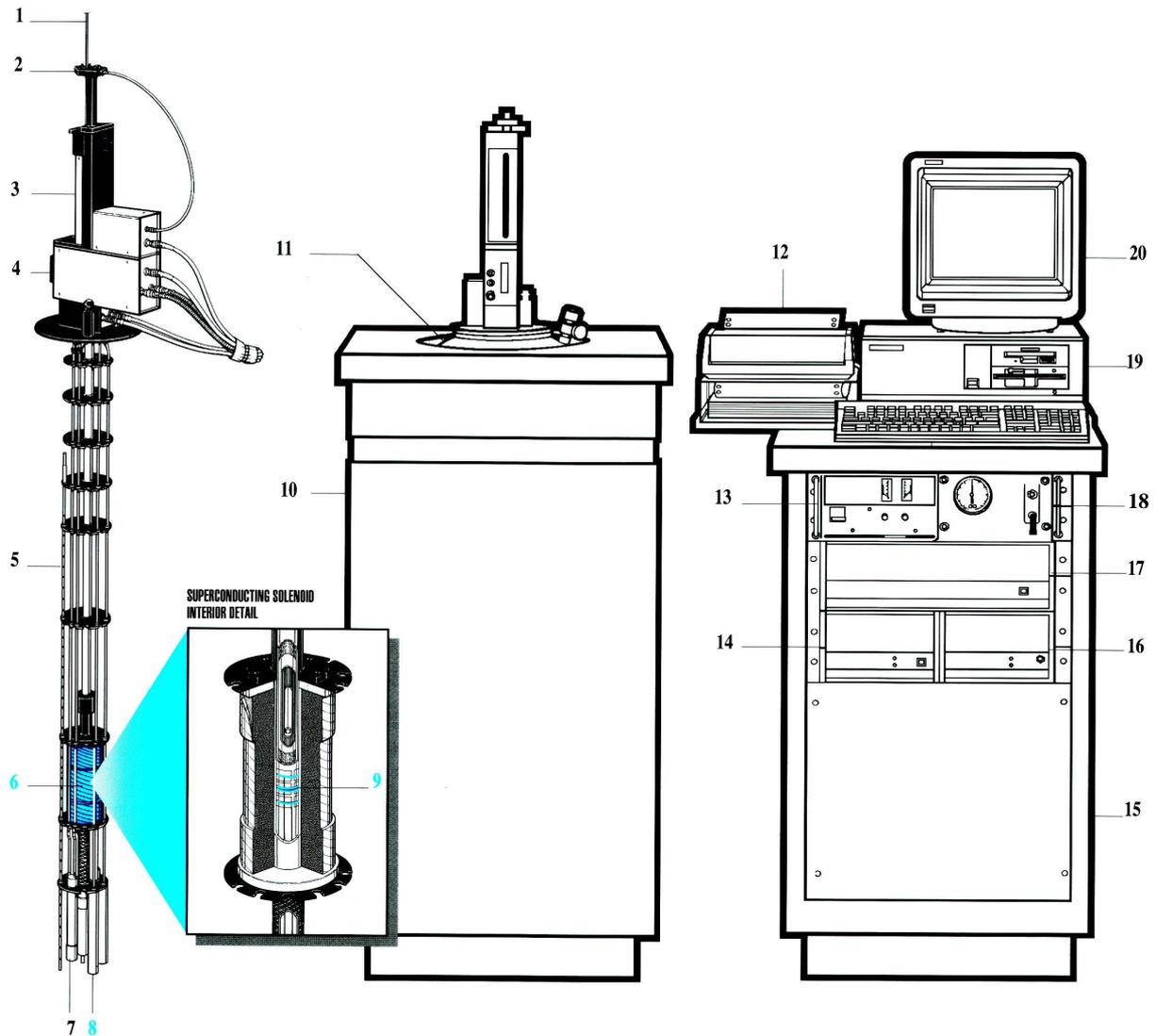


Abb. 8.2: SQUID Magnetometer der Fa. Quantum Design

Wie auch bei den Metallen so wird auch bei den Ferriten eine starke Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung beobachtet. Beim Überschreiten einer bestimmten Temperatur bricht die ferrimagnetische Ordnung zusammen, durch die Wärmebewegung wird die Wechselwirkung der Spins

untereinander zerstört. Diejenige Temperatur, bei der die magnetische Phasenumwandlung stattfindet und oberhalb dieser eine magnetisch ungeordnete paramagnetische Phase vorliegt, heißt *Curie-Temperatur* T_C .

Die Curie-Temperatur ist eine wichtige Materialeigenschaft und läßt Aussagen über die Stärke der magnetischen Kopplung zwischen den Gitterplätzen zu. Doch zunächst galt es die magnetischen Momente an Proben von $MnFe_2O_4$ und $CoFe_2O_4$ zu bestimmen. Dafür stand ein modernes DC SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) – Magnetometer der Fa. Quantum Design zur Verfügung, welches die Aufnahme von Hysteresekurven und die Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung bis zu Temperaturen von 5 K ermöglicht (Abb.8.2).

Das SQUID-Magnetometer besteht im Wesentlichen aus einem supraleitenden Magneten (6), einem temperierten Probenraum (1.8K bis 400K) mit einer supraleitenden Meßspule (9) und einem SQUID-Sensor [Tip-95]. Im Probenraum kann ein homogenes Magnetfeld bis zu 5.5T eingestellt werden. Zur Erklärung des Meßvorgangs sei an dieser Stelle auf die einschlägige Literatur, z.B. [Buc-77] oder [Tip-95], hingewiesen.

Im Vordergrund des Interesses stand die Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung M_S und dazu wurde zunächst isotherm bei variablem Magnetfeld eine Magnetisierungskurve aufgenommen. Das Ergebnis dieser Messung ist eine stoffspezifische Hysteresekurve, wie sie in Abbildung 8.3 schematisch dargestellt ist.

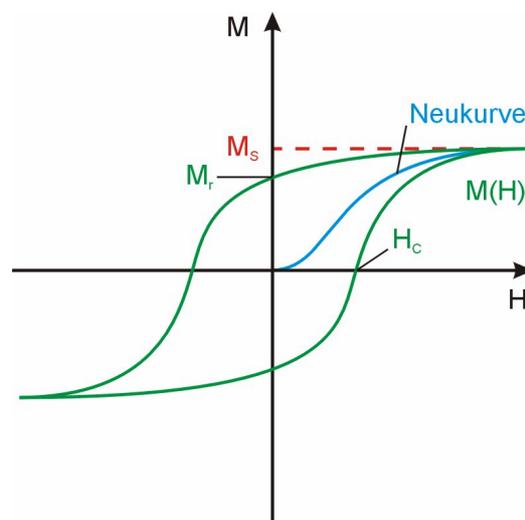


Abb. 8.3: Hysteresekurve eines Ferrimagneten

Aus dieser Magnetisierungskurve lassen sich einige materialspezifische Größen, wie die Sättigungsmagnetisierung M_S , die Restmagnetisierung (Remanenz) M_r und die Koerzitivfeldstärke H_C bestimmen. M ist der parallel zum äußeren angelegten Magnetfeld H liegende Anteil der Magnetisierung, die mit zunehmendem H eine Sättigung erreicht, bei der alle Spins parallel zu H sind. Eine „jungfräuliche“ erstmalig einem Magnetfeld ausgesetzte Probe zeigt zunächst die sog. Neukurve. Bei Absenkung des äußeren Magnetfelds auf Null bleibt die Magnetisierung des Materials für gewöhnlich in Domänen erhalten, es bleibt eine Restmagnetisierung M_r . Um die Magnetisierung wieder auf Null zu bringen, muß ein entgegengesetztes Feld der Größe H_C angelegt werden. Nach der Größe dieser Koerzitivfeldstärke lassen sich magnetische Werkstoffe in hartmagnetische und weichmagnetische unterteilen. Aus der Sättigungsmagnetisierung M_S können die Bohrschen Magnetonen pro Formeleinheit berechnet werden:

$$\frac{\mu}{\mu_B} = \frac{M_S M}{m_P N_A \mu_B}$$

- M_S : Sättigungsmagnetisierung in $G\text{ cm}^3$
 M : Molmasse in g/mol
 m_P : Probenmasse in g
 N_A : Avogadro Konstante $6.02217 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 μ_B : Bohrsches Magneton $9.27410 \cdot 10^{-21} \text{ Oersted cm}^3$

Wegen der hohen Suszeptibilität der Proben konnten gerätebedingt für die Messungen jeweils nur wenige mg pulverförmiger Probensubstanz eingesetzt werden. Um den durch die Einwaage bedingten Fehler möglichst klein zu halten, wurde eine Waage der Fa. Sartorius verwendet, die eine Ablesegenauigkeit von 0.001 mg sicherstellt. Die Ergebnisse der Messungen finden sich in den folgenden Tabellen und z.T. auch in den Abbildungen.

Magnetische Untersuchungen

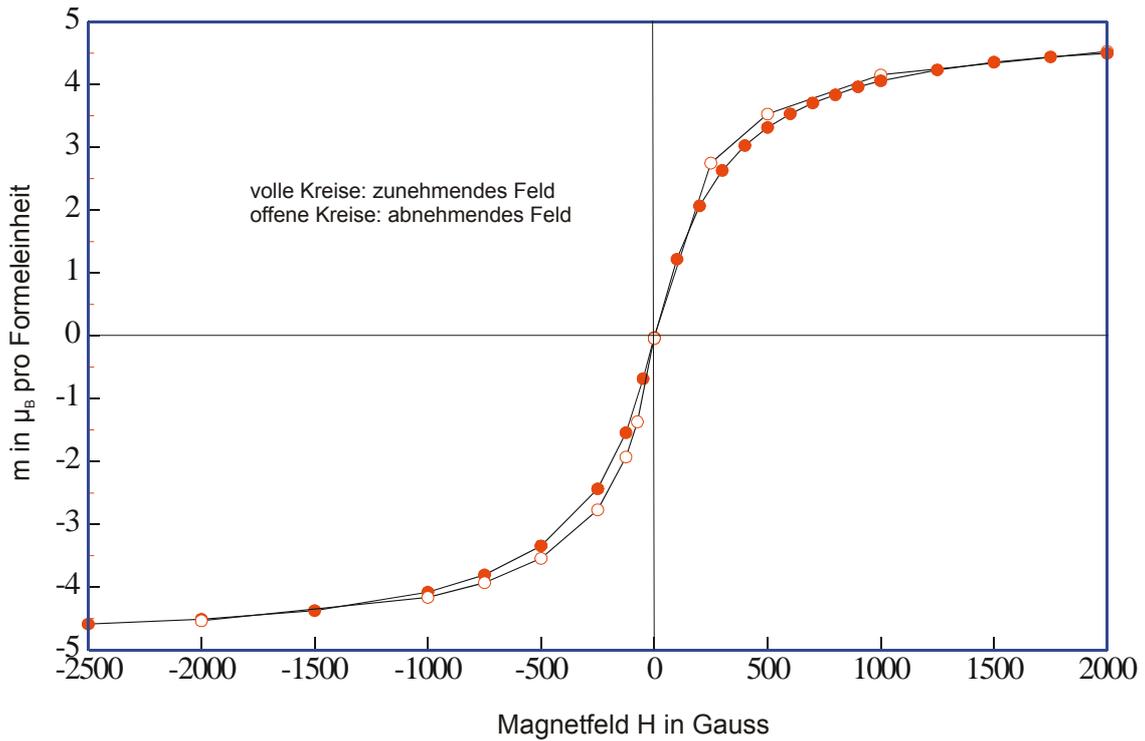


Abb. 8.4: Hysteresekurve von MnFe_2O_4 (abgeschreckt), aufgenommen bei 5K

In Abbildung 8.4 ist deutlich zu sehen, daß die Magnetisierung der Probe bei zunehmendem und abnehmendem Feld beinahe aufeinander fallen, die Remanenz M_r und die Koerzitivfeldstärke H_C also sehr klein sind.

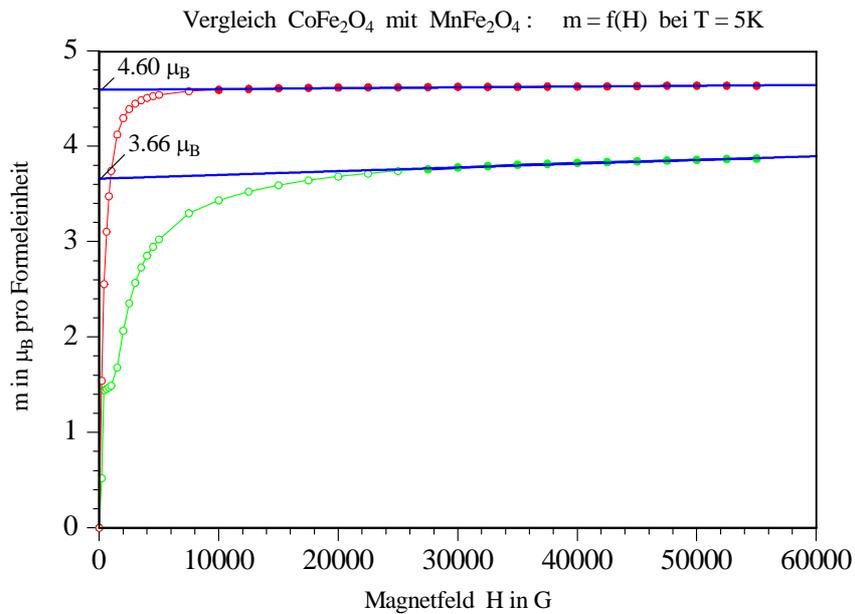


Abb. 8.5: Vergleich von MnFe_2O_4 (rot) und CoFe_2O_4 (grün) zweier nicht stöchiometrischer Proben

Die Tabelle 8.2 zeigt die gefundenen Sättigungsmagnetisierungen (Mittelwerte), die sich mit den in der Literatur (Tabelle 8.1) angegebenen Werten gut decken. Die Abb. 8.5 verdeutlicht die Auswertung der Messungen.

Tabelle 8.2: Sättigungsmagnetisierung

| | Mess- temperatur | MnFe ₂ O ₄ | Mn _{0.5} Co _{0.5} Fe ₂ O ₄ | CoFe ₂ O ₄ |
|--------------------------|---------------------|----------------------------------|--|----------------------------------|
| stöchiometrisch | 5 K | 4.78 μ_B | 4.04 μ_B | 3.67 μ_B |
| | 290 K | 3.48 μ_B | - | - |
| nicht stöchiometrisch | 5 K | 4.52 μ_B | - | 3.53 μ_B |
| | 290 K | 3.27 μ_B | - | - |
| abgeschreckt | 5K | 4.60 μ_B | - | - |

Für die Bestimmung der Curie-Temperaturen der Proben war das verwendete SQUID-Magnetometer leider ungeeignet, da mit der Anlage nur Temperaturen von 1.8K bis 400K eingestellt werden können. Da die erwarteten Curie-Temperaturen außerhalb dieses Temperaturbereichs lagen, mußte ein anderer Weg gefunden werden.

Als Glücksfall erwies sich wieder einmal der schon bei der elektrischen Probencharakterisierung zum Einsatz gekommene *Gainphase Analyzer* SI 1260 der Fa. Schlumberger, denn dieses Gerät ist auch in der Lage Induktivitäten zu messen. Es wurde ein simpler, aber wie sich zeigte sehr effektiver Versuchsaufbau entwickelt wie er in Abbildung 8.6 schematisch dargestellt ist.

Magnetische Untersuchungen

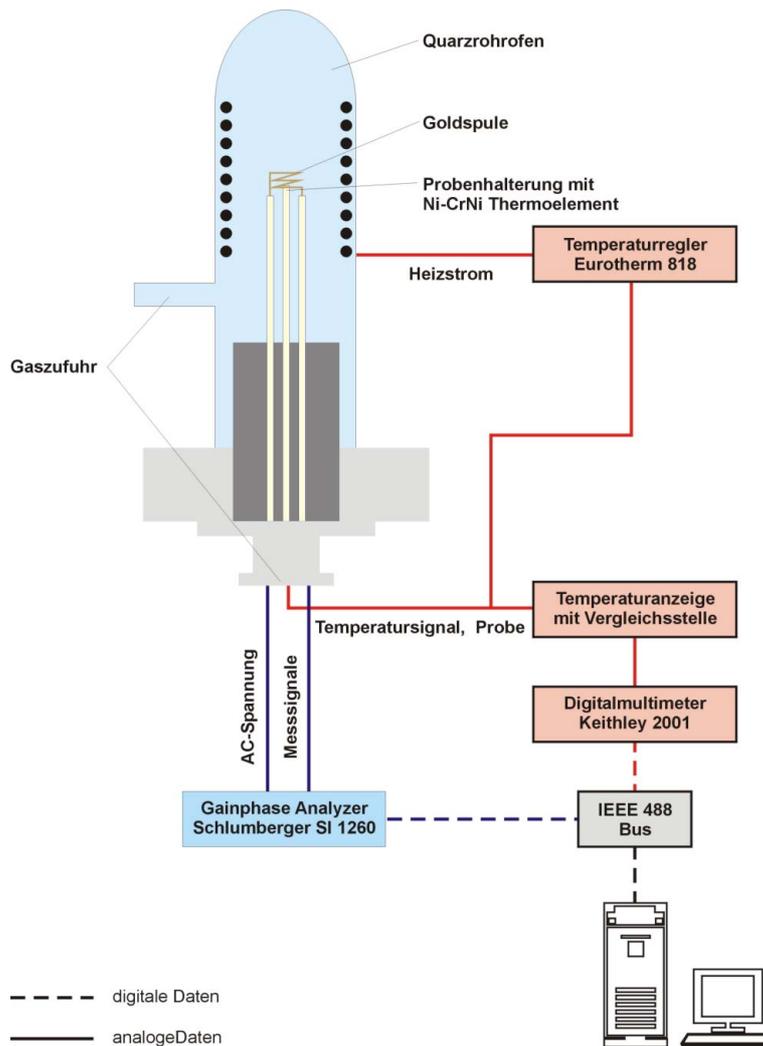


Abb. 8.6: Schematische Darstellung der Meßzelle zur Bestimmung der magnetischen Phasenumwandlung durch Messen der Induktivität L einer probengefüllten Spule, die sich signifikant ändert, wenn die magnetische Ordnung einer Probe zusammenbricht

Zur Ermittlung der Curie-Temperaturen T_C wurde die Induktivität L einer probengefüllten, wenige Wicklungen beinhaltenden Spule aus Golddraht gemessen. Die Induktivität L einer Spule

$$L = \mu_0 \mu_r \frac{N^2 A}{l}$$

μ_0 : Induktionskonstante $4\pi \cdot 10^{-7}$ Vs/Am

μ_r : Permeabilitätszahl des in der Spule befindlichen Mediums

N : Anzahl der Spulenwicklungen

l : Länge der Spule

A : Die von den Feldlinien senkrecht durchdrungene Spulenoberfläche

hängt von der Permeabilitätszahl μ_r des in der Spule befindlichen Probenmaterials ab, die sich beim Überschreiten von T_c schlagartig ändert; L wird kleiner. Als Heizquelle diente ein vakuumdichter Quarzglasofen der Messungen bis hin zu 1000°C gestattet. Ein Ni-CrNi Thermoelement, direkt unterhalb der Probentablette angeordnet, diente sowohl zur Temperaturregelung als auch zur Temperaturerfassung. Die vom *Gainphase Analyzer* SI 1260 gemessenen Induktivitäten und die zugehörigen Temperaturdaten wurden von einem Meßprogramm aufgezeichnet.

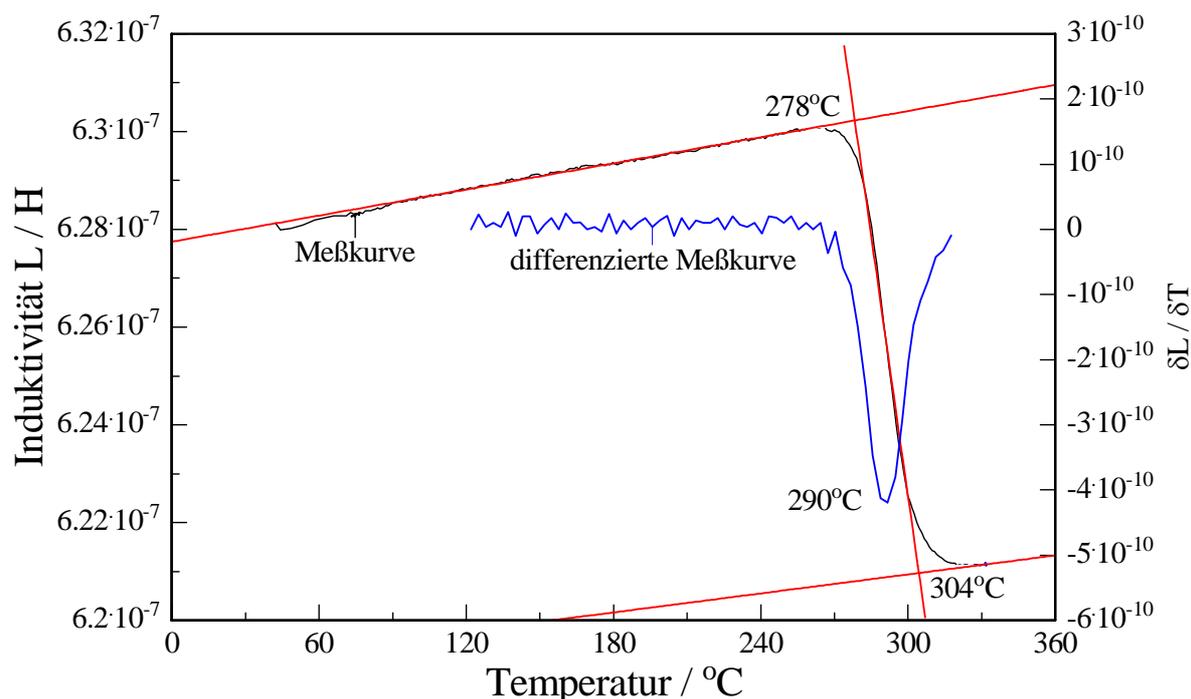


Abb. 8.7: Meßkurve zur Bestimmung von T_c einer MnFe_2O_4 – Probe (stöchiometrisch) und deren Auswertung

Die Abbildung 8.7 zeigt am Beispiel einer Probe von MnFe_2O_4 den Verlauf einer Messung und die Auswertung. Dabei gibt es zwei konkurrierende Methoden zur Bestimmung der kritischen Temperatur T_c . Zum Einen gibt es die Möglichkeit graphisch mittels Ausgleichsgeraden deren Schnittpunkte zu ermitteln. In dem Beispiel sind dies die rot dargestellten Geraden, die sich bei 278°C und 304°C schneiden. Die andere Möglichkeit ist die Ermittlung des Wendepunktes durch Differentiation der Kurve. Dies ist im Beispiel blau gezeichnet und liefert einen Wert von 290°C .

Die Werte in der Ergebnistabelle am Ende dieses Kapitels sind graphisch bestimmt worden, wie schon zuvor die Reaktionstemperaturen im Kapitel über die Synthese

der Ferrite. Der Autor ist sich durchaus bewußt, daß die Differentiation die heute üblichere ist, zudem eleganter, wenn die Meßpunkte eng genug gemessen werden können. Die aus der Mittelung der Schnittpunkte erhaltenen Werte für die Curie-Temperaturen entsprechen hinreichend genau den Wendepunkten (im Beispiel 291°C und 290°C) und erlauben so, trotz des nicht besonders „scharfen“ Phasenübergangs, einen Vergleich der Proben miteinander.

Tabelle 8.3: Ermittelte Curie-Temperaturen

| | T _C stöchiometrisch | T _C nicht stöchiometrisch | T _C abgeschreckt |
|--|--------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| MnFe ₂ O ₄ | 293 °C | 270 °C | 302 °C |
| Mn _{0.75} Co _{0.25} Fe ₂ O ₄ | 320 °C | - | 342 °C |
| Mn _{0.5} Co _{0.5} Fe ₂ O ₄ | 380 °C | 393 °C | 392 °C |
| Mn _{0.25} Co _{0.75} Fe ₂ O ₄ | - | - | 422 °C |
| CoFe ₂ O ₄ | 520 °C | 525 °C | 520 °C |

Die in der Literatur angegebenen Curie-Temperaturen für die reinen Endglieder variieren mitunter sehr stark, wie aus Tabelle 8.4 deutlich wird.

Tabelle 8.4: Literaturwerte

| | Curie-Temperatur | Quelle |
|----------------------------------|------------------|----------|
| MnFe ₂ O ₄ | 290°C | [Tay-85] |
| | 300°C | [Mic-94] |
| CoFe ₂ O ₄ | 587°C | [Tei-93] |
| | 520°C | [Mic-94] |

9. Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion

Im bisher noch wenig untersuchten System $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{MnFe}_2\text{O}_4$ wurden an polykristallinen gesinterten Proben vor allen Dingen die elektrischen Eigenschaften mittels Impedanzspektroskopie erforscht und sollen im Hinblick auf ihre Struktur und Kationenverteilung interpretiert werden. Dabei zeigte sich zunächst einmal, daß der Synthese der Ferrite besondere Sorgfalt zuteil werden mußte, um reproduzierbare und verlässliche Meßergebnisse zu erhalten. Schwierig war vor allen Dingen die Herstellung der Mn-reichen Ferrite, die sich in einer sauerstoffreichen Atmosphäre nicht ohne weiteres erhalten lassen. Obwohl sie sich, wie die Co-reichen Ferrite auch, oberhalb von 1100°C aus den Ausgangsoxiden Fe_2O_3 und Mn_2O_3 bzw. Co_3O_4 bilden, unterliegen die Mn-reichen Ferrite beim Abkühlprozess an Luft einer inhomogenen Oxidation. Um diese zu vermeiden wurden im Anfangsstadium der Experimente, und auch in vorangegangenen Arbeiten an MnFe_2O_4 , die Proben in destilliertem Wasser abgeschreckt. Mittels dieser Methode ließen sich zwar Mn-reiche Ferrite phasenrein metastabil erhalten, deren Eigenschaften aber hinsichtlich ihrer Struktur (Metrik, Kationenverteilung, el. Leitfähigkeit etc.) waren nur schlecht reproduzierbar. Ursächlich hierfür waren zum einen der stark schwankende Sauerstoffgehalt der während der Synthese herrschenden Atmosphäre (Wetterabhängigkeit) und die Zeit, die zwischen der Probenentnahme aus dem Ofen und dem Abschreckzeitpunkt verging, wie Kowald in seinen Experimenten zeigte [KOW-01]. Beim Unterschreiten des Stabilitätsfeldes des Mn-Ferrits bei ca. 1100°C setzt sofort und schnell eine inhomogene Oxidation ein (MnFe_2O_4 (ccp) \rightarrow $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ (hcp)), die sich zunächst durch eine kleinere Gitterkonstante bemerkbar macht und schließlich röntgenographisch nachweisbar ist. Diese Oxidation verläuft bei hohen Temperaturen, wie sie bei der Probenentnahme herrschen, am schnellsten und dadurch sind die ersten Sekunden des Abkühlvorgangs für die physikalischen Eigenschaften der Probe prägend und entscheidend. Zudem zeigten thermogravimetrische Experimente, daß während der Sinterungsphase der Proben zusätzlicher Sauerstoff in das Kristallgitter eingebaut wird, verbunden mit der Bildung von Vakanzen im Kationengitter. Ein gründliches Studium der Literatur und eigene Experimente wiesen eine andere Möglichkeit auf, um Mn-reiche Ferrite phasenrein und stöchiometrisch herzustellen. Das Einstellen eines nur geringen, aber auch nicht zu geringen, Sauerstoffpartialdrucks während der Synthese, der Sinterung und des Abkühlprozesses sollte dies ermöglichen. Dafür

wurde aus Projektmitteln ein neuer Ofen beschafft, der es möglich macht Synthesen und Sinterungsprozesse unter definierten Gasatmosphären ablaufen zu lassen. Die dafür notwendigen Massenflußregler, Sauerstoffsensoren und der Druckregler wurden ebenfalls durch Projektmittel beschafft. Zeitaufwendig und schwierig erwies sich der Aufbau und die Inbetriebnahme der gesamten Ofenanlage, die eigenständig geplant und realisiert werden mußte, da sie nicht fertig aus dem Katalog gekauft werden konnte. Trotz vielfältiger Probleme, so waren zum Beispiel der Druckregler und auch ein Massenflußregler defekt geliefert worden, gelang es schließlich, wozu besonders die gute Zusammenarbeit innerhalb der Projektgruppe (Diplomarbeit von Herrn T. Kowald befasste sich mit der Synthese von MnFe_2O_4) beitrug.

Die anschließenden wiederum zeitraubenden thermogravimetrischen Versuche mit verschiedenen Gasen und Sauerstoffpartialdrücken zeigten Erfolg; die Ferritproben ließen sich reproduzierbar unter streng definierten Atmosphären herstellen.

Die präzise Bestimmung der Kationenverteilung und des Inversionsgrades an ausgewählten Proben war nächstes Ziel, welches durch die reibungslose Zusammenarbeit mit unseren Kooperationspartnern Herrn Dr. W. Schäfer aus Jülich (Neutronenbeugungsexperimente) Herrn Dr. W. Treutmann aus Marburg (magnetische Messungen) und Herrn Prof. G. Amthauer aus Salzburg (Mössbauer-Spektroskopie) erreicht wurde. Die Ergebnisse der verschiedenen Meßmethoden waren eindeutig und standen miteinander im Einklang: CoFe_2O_4 ist ein nahezu vollständig inverser Spinell ($I = 0.41 - 0.5$) und MnFe_2O_4 ein eher normaler Spinell mit einem Inversionsgrad $I = 0.05$.

Die Ursachen für die unterschiedliche Kationenverteilung von Übergangsmetallionen in der Spinellstruktur sind vielfältiger Natur und sind in der Vergangenheit zahlreich diskutiert worden [Gor-54], [Gre-73], [New-75], [Wei-83], [Nav-85] etc..

Zunächst einmal könnte man versucht sein, einfach die von V.M.Goldschmidt entwickelte Radienquotientenregel anzuwenden. Goldschmidt hat aus seinen Arbeiten den Schluß gezogen, daß bestimmte geometrische Koordinationen von Ionen im Bereich bestimmter Radienquotienten r_K/r_A (r_K , r_A : Radius von Kation bzw. Anion) zu erwarten sind. Demnach sollte bei oktaedrischer Koordination r_K/r_A größer als 0.414 sein und bei tetraedrischer Koordination zwischen 0.225 und 0.414 liegen. Berechnet man r_K/r_A für die hier relevanten Ionen erhält man:

Tabelle 9.1: Ionenradien

| Ion | r_K [Mor-87] | r_K/r_A |
|-----------|----------------|-----------|
| Mn^{2+} | 0.67 Å | 0.478 |
| Mn^{3+} | 0.65 Å | 0.464 |
| Co^{2+} | 0.75 Å | 0.535 |
| Co^{3+} | 0.61 Å | 0.435 |
| Fe^{2+} | 0.78 Å | 0.557 |
| Fe^{3+} | 0.65 Å | 0.464 |
| O^{2-} | 1.40 Å | |

Laut der Radienquotientenregel sollte das Ion mit dem größeren r_K/r_A -Verhältnis die Oktaederlage bevorzugen. Dies wäre in dem gegebenen Fall das Mn^{2+} -Ion. Tatsächlich besetzen aber gerade die Mangan-Ionen die Tetraederlagen. Wie man deutlich sieht, reicht eine solch einfache Modellvorstellung nicht aus, um die Kationenverteilung in einem Spinellgitter vorherzusagen, schon allein deshalb nicht, weil die einfache Beziehung zwischen Radienquotient und Koordination für ein vorgegebenes Ionenpaar Kation-Anion aufgestellt ist, während beim Spinellgitter zwei (und mehr) Sorten Kationen verschiedener Größe und Ladung bei der Platzbesetzung in Konkurrenz zueinander zu sehen sind.

Sicher ist, daß von zwei verschiedenen Kristallstrukturen einer Substanz diejenige mit der größeren Gitterenergie die stabile ist. Diese zu berechnen ist aber nicht einfach, denn neben den relativen Größen der Kationen sind noch die Madelung-Konstanten der normalen und inversen Struktur, die Ligandenfeldstabilisierungsenergie und Polarisations- und Kovalenzeffekte zu berücksichtigen.

Um aber überhaupt eine, wenn auch nur angenähert gültige Aussage treffen zu können ob ein Kation die Tetraeder- oder die Oktaederlage im Gitter bevorzugt besetzt, ist man dazu übergegangen die Diskussion auf die unterschiedlichen Madelung-Konstanten A zu beschränken. Ausführliche Berechnungen des Madelungfaktors von (2,3)-Spinellen in Abhängigkeit vom Sauerstoffparameter u sind durchgeführt worden [Ver-50] und deren Ergebnisse in Abb. 9.1 dargestellt.

Der Abbildung ist zu entnehmen, daß ein Sauerstoffparameter $u > 0.383$ die Bildung des normalen Spinells, ein Sauerstoffparameter $u < 0.383$ hingegen die Bildung des inversen Spinell begünstigt, weil die Struktur mit der größeren Madelung-Konstanten die stabile ist.

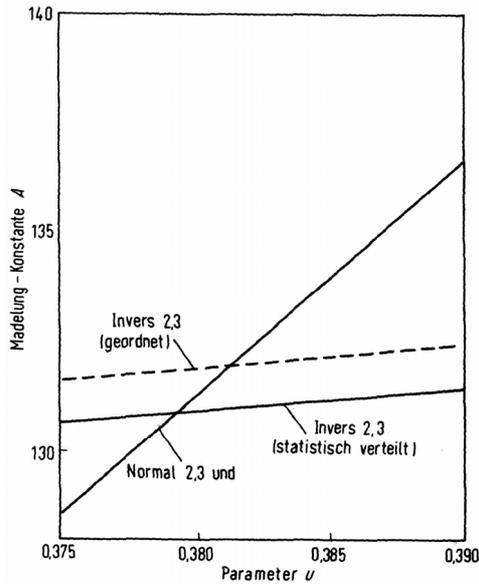


Abb. 9.1: Madelung-Konstanten A in Abhängigkeit des Sauerstoffparameters u

Obwohl diese vereinfachte Betrachtungsweise viele Unsicherheiten beinhaltet trifft sie doch bei den meisten Spinellen zu. Eine weitere Möglichkeit ist die Betrachtung der Ligandenfeldstabilisierungsenergie (Kristallfeld-Theorie). Ihr wichtigster Aspekt ist dabei der Effekt, den das elektrische Feld der Liganden auf die d-Orbitale des umgebenen Metallions bewirkt. Die Außenelektronen von Übergangsmetallionen sind d-Elektronen deren 5 d-Orbitale in einem isolierten Zustand entartet sind, d.h. sie haben alle die gleiche Energie. Unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes, bewirkt durch Liganden, spalten diese Orbitale auf, d.h. sie sind energetisch nicht mehr gleich. Die Aufspaltung der Orbitalenergien der 5 d-Orbitale ist bei oktaedrisch angeordneten Liganden von der bei tetraedrisch angeordneten verschieden (Abb.9.2).

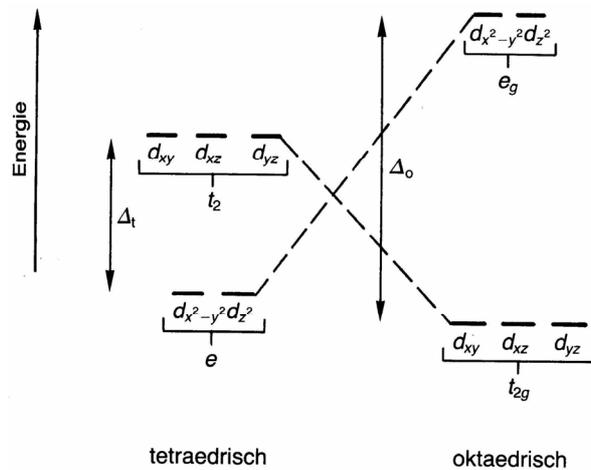


Abb. 9.2: Die energetische Aufspaltung von d-Orbitalen durch Ligandenfelder unterschiedlicher Geometrie [Mor-87]

Für die Feldstärkeparameter Δ_t und Δ_o für tetraedrische und oktaedrische Ligandenfelder gilt der Zusammenhang $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$.

Aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration (Tabelle 9.2) ist bei den d^5 -Ionen Mn^{2+} und Fe^{3+} , wie auch bei den d^{10} -Ionen, eine bevorzugte Stabilisierung durch das Kristallfeld nicht vorhanden. Für das Co^{2+} -Ion hingegen ergibt sich aber [New-75] eine Stabilisierungsenergie von $-0.27\Delta_t$ was bedeutet, daß das zweiwertige Cobalt-Ion in der Spinellstruktur die oktaedrische Umgebung bevorzugt.

Tabelle 9.2: Elektronenkonfiguration relevanter Übergangsmetallionen und ihre Stabilisierungsenergien W in oktaedrischen und tetraedrischen Feldern der Stärke Δ_o und Δ_t

| Ion | Elektronen- konfiguration | Anzahl der ungepaarten Elektronen | Spinquantenzahl | Oktaederfeld | | | Tetraederfeld | | |
|------------------------|------------------------------|---|-----------------|--------------|-------|----------------|---------------|-----|----------------|
| | | | | t_{2g} | e_g | W | t_2 | e | W |
| Mn^{3+} | $3d^4$ | 4 | 2 | 3 | 1 | $-3/5\Delta_o$ | 2 | 2 | $-2/5\Delta_t$ |
| Fe^{3+} Mn^{2+} | $3d^5$ | 5 | 5/2 | 3 | 2 | 0 | 3 | 2 | 0 |
| Co^{3+} Fe^{2+} | $3d^6$ | 4 | 2 | 4 | 2 | $-2/5\Delta_o$ | 3 | 3 | $-3/5\Delta_t$ |
| Co^{2+} | $3d^7$ | 3 | 3/2 | 5 | 2 | $-4/5\Delta_o$ | 3 | 4 | $-6/5\Delta_t$ |

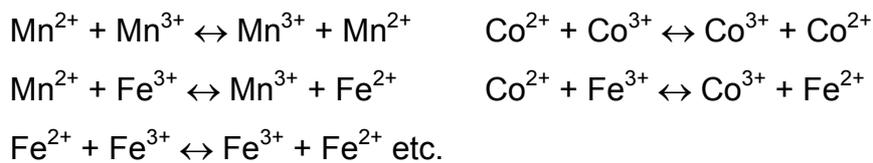
Diese theoretischen Betrachtungen decken sich mit den in der vorliegenden Arbeit gemachten Erfahrungen:

Der aus den Neutronenbeugungen ermittelte Sauerstoffparameter u für $MnFe_2O_4$ ist mit 0.386 in dem Bereich wo die normale Kationenverteilung bevorzugt wird, der Wert für $CoFe_2O_4$ ist mit 0.380 in dem Stabilitätsbereich der inversen Struktur. Eine Stabilisierung durch das Kristallfeld gibt es lediglich für das Co^{2+} Ion auf der Oktaederlage, aber nicht für die Mn^{2+} und Fe^{3+} -Ionen, was erklärt, daß die Kationenverteilung im $MnFe_2O_4$ intermediär ist und im großen Maß von der Temperaturbehandlung während der Synthese und Sinterung abhängt.

Die an stöchiometrischen sowie an Proben mit definiertem Sauerstoffdefizit durchgeführten elektrischen Untersuchungen ermöglichten neben der Bestimmung der spezifischen Widerstände auch die Ermittlung Aktivierungsenergien einzelner Teilleitfähigkeiten der Ferrite. Die spezifischen Widerstände der nicht stöchiometrischen Proben betragen dabei in allen Fällen lediglich $10^2 \Omega cm$ und kleiner und die Aktivierungsenergien 0.1 – 0.2 eV. Bei den stöchiometrischen Proben

gibt es zwischen CoFe_2O_4 ($10^7 \Omega\text{cm}$, 0.5eV) und MnFe_2O_4 ($10^2 \Omega\text{cm}$, 0.1eV) überraschend deutliche Unterschiede, was zunächst verwundert, denn die zweiwertigen Kationen, die mit den dreiwertigen Kationen zusammen einen Ladungstransport ermöglichen, sitzen im inversen CoFe_2O_4 auf den günstigeren Oktaederplätzen, wohingegen im MnFe_2O_4 das zweiwertige Manganion überwiegend auf den ungünstigeren, weil isolierten, Tetraederplätzen sitzt. Um dafür eine Erklärung zu finden muß man zunächst den Mechanismus der elektrischen Leitung betrachten:

Das Vorhandensein von Kationen verschiedener Wertigkeit auf den Oktaederplätzen ermöglicht einen Ladungstransport durch Wertigkeitswechsel in der Art, daß lokalisierte 3d-Elektronen von Kation zu Kation „springen“ (electron hopping) und so einen elektrischen Strom erzeugen.



Aufgrund der gefundenen kleinen Aktivierungsenergien E_A und der in der Literatur [Mic-94] angegebenen Werte ($E_{A(\text{hopping})} < 0.5\text{eV}$) kann diesem „Valenzaustausch nach Verwey“ als Leitungsmechanismus zugestimmt werden. Besonders gut funktioniert dieser Mechanismus bei chemisch gleichartigen Ionen wie sie z.B. im Magnetit Fe_3O_4 zu finden sind [Hey-84]. Dieser Ferrit ist invers, hat also auf den Oktaederlagen zwei- und dreiwertiges Eisen vorliegen und eine elektrische Leitfähigkeit von $10^{-2} \Omega\text{cm}$. Die im MnFe_2O_4 neben dem Fe^{3+} vorliegenden Mn^{2+} -Ionen ähneln einander hinsichtlich ihrer Elektronenkonfiguration so sehr (Tabelle 9.2), daß die gefundene Leitfähigkeit trotz der nur teilweisen Inversion groß ist. Der Wertigkeitswechsel zwischen den zweiwertigen Co-Ionen und dem Fe^{3+} benötigt schon aufgrund der gegenüber dem Mn^{2+} höheren Ionisierungsenergie einen höheren Energieaufwand für den Hopping-Prozeß. Aber auch die beim MnFe_2O_4 deutlicher vorhandene Deformation des Sauerstoffuntergitters (größeres u) und der, durch beim Leitungsvorgang entstehenden Mn^{3+} -Ionen, auftretende Jahn-Teller-Effekt [Mic94] scheinen einen für die Leitfähigkeit günstigen Beitrag zu leisten.

Ein weiteres Anwachsen der Leitfähigkeit kann durch einen Überschuß oder Mangel an Sauerstoffionen erreicht werden. Dieses führt zu Vakanzen im Sauerstoff- oder

Kationengitter und induzieren zusätzlich durch Oxidations- bzw. Reduktionsprozesse p- und n-Leitung [Mic-94]. Deswegen sind die ermittelten Leitfähigkeiten der nicht stöchiometrischen Ferrite gegenüber den stöchiometrischen größer.

Aufgrund des enormen technischen Aufwands wurde auf Einkristallzüchtung im Spiegelofen verzichtet. Auch eine geplante Variation des Eisengehalts der Proben sowie die Herstellung von Ferriten mit definiertem Sauerstoffüberschuß konnten im Projektzeitraum leider nicht realisiert werden, wären aber sicherlich ein lohnendes Forschungsgebiet. Statt dessen wurden Versuche zur Langzeitstabilität der Ferrite unternommen, die sehr deutlich zeigten, daß sich vor allem die Eigenschaften der Mn-Ferrite bei der Lagerung an Luft stark und schnell verändern. Auch die kurzzeitige Temperung der Proben bei schon geringen Temperaturen (100°C) führt zu merklichen Änderungen in der Leitfähigkeit, die an eine technische Anwendung denken lassen, die aber noch geprüft werden müßte.

10. Literaturverzeichnis

- [Ber-92] Bergmann • Schäfer**
Lehrbuch der Experimentalphysik
Band 6 Festkörper
1992, Walter de Gruyter & Co., Berlin
- [Boy-94] Jeffrey H. Boy, Gerald P. Wirtz**
Grain Boundary Modifications of Manganese Ferrites
Journal of the European Ceramic Society 14, S. 227ff
1994
- [Buc-77] Werner Buckel**
Supraleitung, Grundlagen und Anwendung
1977, Physik Verlag, Weinheim
- [Fer-92] A. R. Ferreira, C. S. Furtado, J. M. Perdigao**
Grain-boundary and grain electrical resistances in $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$
J. Am. Ceram. Soc. 75(6)
1992
- [Gab-98] Falk Gabel**
Diplomarbeit: Synthese und Charakterisierung des oxidischen
Heißleiters CoFe_2O_4
1998, Philipps-Universität Marburg
- [Gme-95] Gmelin Handbook of Chemistry**
Mn Main Vol. A3a
1995, Springer-Verlag
- [Gor 54] E. W. Gorter** Philips Research Laboratories, Eindhoven
Saturation Magnetization and Crystal Chemistry of Ferrimagnetic
Oxides
Thesis 1954, University of Leyden
- [Gra-98] Stefan Grau**
Diplomarbeit: Herstellung und physikalische Charakterisierung von
 MnFe_2O_4
1998, Philipps-Universität Marburg
- [Gre-73] Norman Neill Greenwood**
Ionenkristalle, Gitterdefekte und Nichtstöchiometrische Verbindungen
1973, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße
- [Güt-78] P. Gütlich, R. Link & A. Trautwein**
Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry
1978, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York

- [Haf-60]** **S. S. Hafner**, Zürich
Metalloxyde mit Spinellstruktur
Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 40
1960
- [Hec-75]** **Carl Heck**
Magnetische Werkstoffe und ihre technische Anwendung
1975, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg
- [Hey-84]** **W. Heywang**
Amorphe und polykristalline Halbleiter
1984, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo
- [Ino-55]** **T. Inoue**
J. Electrochem. Soc. Japan, 23, 24-29
1955
- [Koe-68]** **U. Koenig, G. Cholý**
Journal of Applied Crystallographie / JACGA 1, 124-126
1968
- [Kow-01]** **Torsten Kowald**
Diplomarbeit: Jakobsit $\text{MnFe}_2\text{O}_{4\pm\delta}$, Einfluss der Materialsynthese auf die
elektrischen und magnetischen Eigenschaften
2001, Philipps-Universität Marburg
- [Lan-80]** **Landolt-Börnstein**
Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik
Gruppe III: Kristall- und Festkörperphysik
Band 12: Magnetische und andere Eigenschaften von Oxiden und
verwandten Verbindungen, Teil B
1980, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
- [Mac-87]** **J. Ross Macdonald**
Impedance Spectroscopy
1987, John Wiley & Sons, Inc.
- [Mic-94]** **Lothar Michalowsky**
Neue keramische Werkstoffe
1994, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig,
Stuttgart
- [Mor-87]** **Charles E. Mortimer**
Chemie – Das Basiswissen der Chemie
1987, Georg Thieme Verlag Stuttgart / New York
- [Mül-96]** **U. Müller**
Anorganische Strukturchemie
1996, Teubner Studienbücher, S. 259

- [Nav-85] A. Navrotsky**
Reviews in Mineralogy, Vol. 14,
Microscopic to Macroscopic Chapter 7
1985, Mineralogical Soc. of America
- [New-75] R. E. Newnham**
Structure-Property Relations
1975, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
- [Saw-69] G. A. Sawitzki, F. Van Der Woude, A. H. Morrish**
Physical Review
Mössbauer Study of Several Ferrimagnetic Spinel
1969, Vol. 187, Number 2, S. 747ff
- [Sch-92] G. Schatz, A. Weidinger**
Nukleare Festkörperphysik
1992, Teubner Studienbücher
- [Tay-85] Derek Taylor**
Transactions and Journal of the British Ceramic Society
Thermal Expansion Data Pt. 6 – Complex Oxides, AB_2O_4 , the spinels
1985, Band 84, Heft 4, S. 121-127
- [Tei-93] J. Teillet, F. Bouree, R. Krishnan**
Magnetic structure of $CoFe_2O_4$,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 123,
1993, North-Holland
- [Tip-95] Paul A. Tipler**
Physik
1995, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford
- [Ver-50] E. J. Verwey, J.H. Van Santen, F. de Boer**
J. chem. Phys. 17, 1032
1950
- [Wac-92] Klaus Wacker**
Strukturelle, elektrische und dielektrische Charakterisierung ternärer
und quarternärer Thalliumchalkogenide
1992, Habilitationsschrift
- [Wei-83] Alarich Weiss, Helmut Witte**
Kristallstruktur und chemische Bindung
1983, Verlag Chemie GmbH, Weinheim
- [Wes-92] Anthony R. West**
Grundlagen der Festkörperchemie
1992, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Cambridge,
Basel

- [Wie-66] E. Wieser, W. Meisel, K. Kleinstück**
Mößbauer-Untersuchungen an Mn- und Mg-Mn-Ferriten
phys. stat. sol. 16, S. 127ff
1966

Verwendete Computerprogramme

- [Dia-98] Software Diamond, Version 2.0**
Klaus Brandenburg
1998, Crystal Impact GbR
- [DTA-94] Meßprogramm zur Differentialthermoanalyse, Version Wa 01.09.94**
K. Wacker
1994, Marburg
- [Equ-97] Software Equivalent Circuit, Version 4.55**
Bernard A. Boukamp
1997, University of Twente, Fac. of Chem. Tech. / AMK
- [Ful-00] Software FulProf.2k, Version 1.8a**
Juan Rodriguez-Carvajal
2000, Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS)
- [Imp-94] Impedanzmeßprogramm, Version Wa 27.10.94**
K. Wacker
1994, Marburg
- [Mat-95] Software Mathcad, Version 6.0**
1995, MathSoft
- [Pow-99] Software PowderCell for Windows, Version 2.3**
W. Kraus, G. Nolze
1999, Federal Institute for Materials Research and Testing
- [Rec-98] Software Recoil, Mössbauer Analysis for Windows, Version 1.0**
Ken Lagarec, Denis G. Rancourt
1998