

# 8. Seminar: Cobaltferrit $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

LA-AGP 2019

Katharina Köhler

# Gliederung

Synthese

Theorie

Struktur

Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE)

Magnetismus

Anwendung

Literatur

# Gliederung

## Synthese

## Theorie

Struktur

Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE)

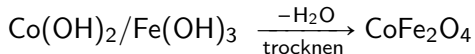
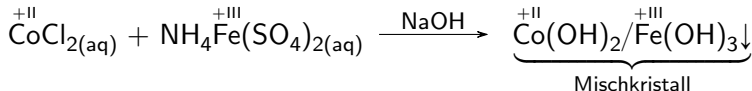
Magnetismus

## Anwendung

## Literatur

## Synthese

Cobaltferrit ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) wird durch thermische Zersetzung des gemischten Hydroxids  $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$  hergestellt.



# Gliederung

Synthese

Theorie

Struktur

Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE)

Magnetismus

Anwendung

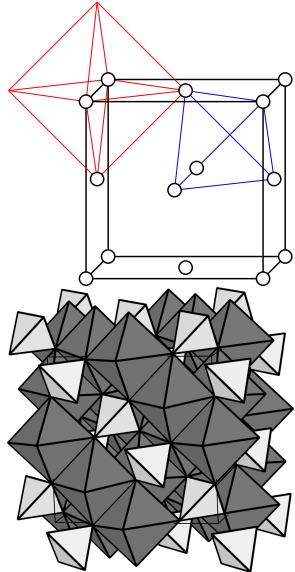
Literatur

## Struktur

Spinell-Struktur  $\text{AB}_2\text{X}_4$

$^{+II} \text{Mg} \text{ } ^{+III} \text{Al}_2\text{O}_4$ -Typ)

- ▶ f.c.c. der  $\text{O}^{2-}$ .

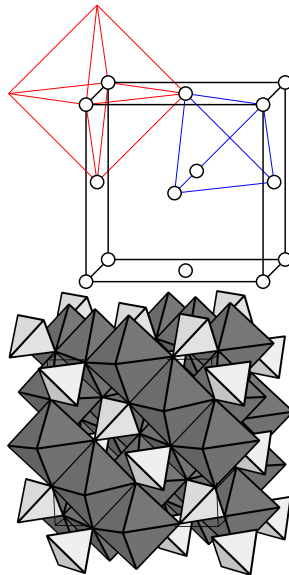


## Struktur

Spinell-Struktur  $AB_2X_4$

$^{+II} \ ^{+III}$   
( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -Typ)

- ▶ f.c.c. der  $\text{O}^{2-}$ .
- ▶  $1/2$  der OL von  $B$  besetzt.

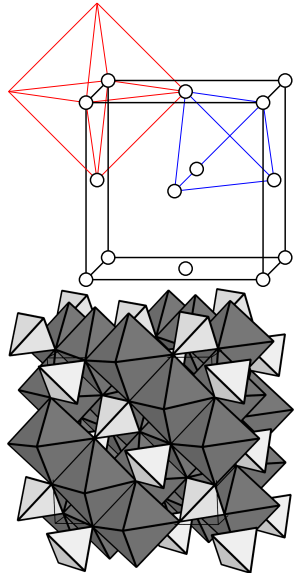


## Struktur

Spinell-Struktur  $AB_2X_4$

$^{+II} \ ^{+III}$   
( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -Typ)

- ▶ f.c.c. der  $\text{O}^{2-}$ .
- ▶  $1/2$  der OL von  $B$  besetzt.
- ▶  $1/8$  der TL von  $A$  besetzt.



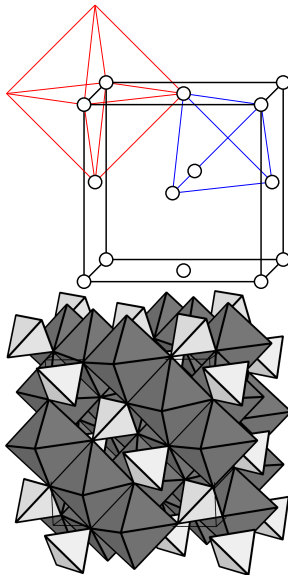


## Struktur

Spinell-Struktur  $AB_2X_4$

$^{+II} \ ^{+III}$   
( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -Typ)

- ▶ f.c.c. der  $\text{O}^{2-}$ .
- ▶  $1/2$  der OL von  $B$  besetzt.
- ▶  $1/8$  der TL von  $A$  besetzt.
- ▶ kantenverknüpfte Oktaederstränge.

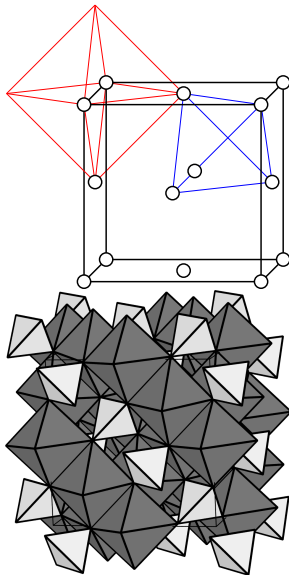


# Struktur

Spinell-Struktur  $AB_2X_4$

$^{+II} \ ^{+III}$   
( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -Typ)

- ▶ f.c.c. der  $\text{O}^{2-}$ .
- ▶  $1/2$  der OL von  $B$  besetzt.
- ▶  $1/8$  der TL von  $A$  besetzt.
- ▶ kantenverknüpfte Oktaederstränge.
- ▶ Tetraeder nur über Ecken mit den Oktaedersträngen verknüpft.

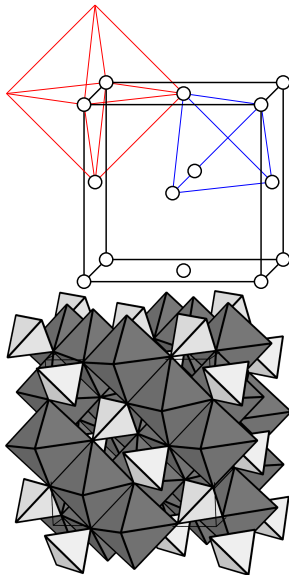


# Struktur

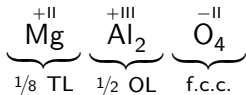
Spinell-Struktur  $AB_2X_4$

( $\text{Mg}^{+II}\text{Al}^{+III}_2\text{O}_4$ -Typ)

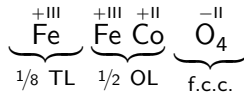
- ▶ f.c.c. der  $\text{O}^{2-}$ .
- ▶  $1/2$  der OL von  $B$  besetzt.
- ▶  $1/8$  der TL von  $A$  besetzt.
- ▶ kantenverknüpfte Oktaederstränge.
- ▶ Tetraeder nur über Ecken mit den Oktaedersträngen verknüpft.
- ▶  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  = Inversspinell



## Spinell



## Inversspinell



Worum es sich handelt hängt von der Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE) ab.

# Gliederung

Synthese

Theorie

Struktur

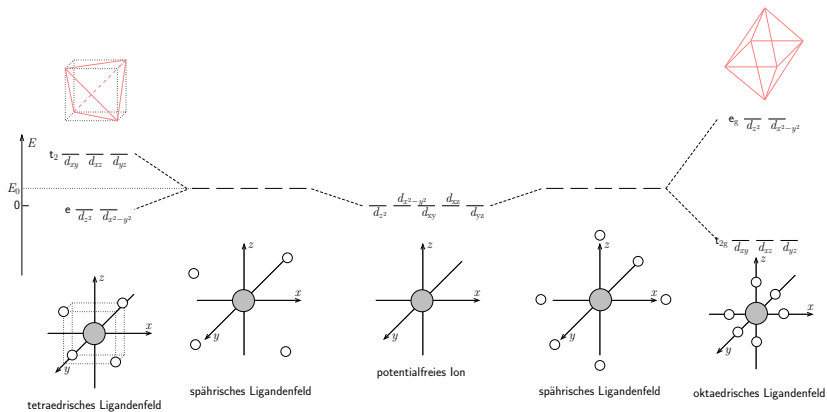
Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE)

Magnetismus

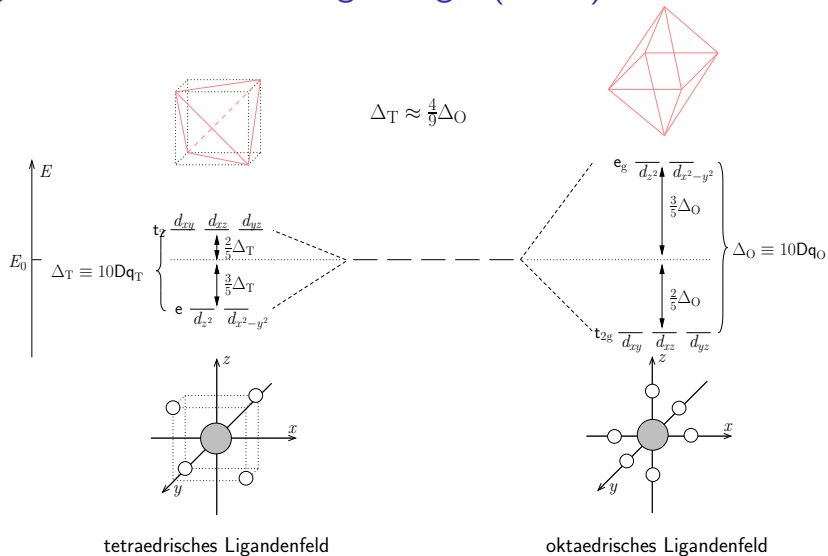
Anwendung

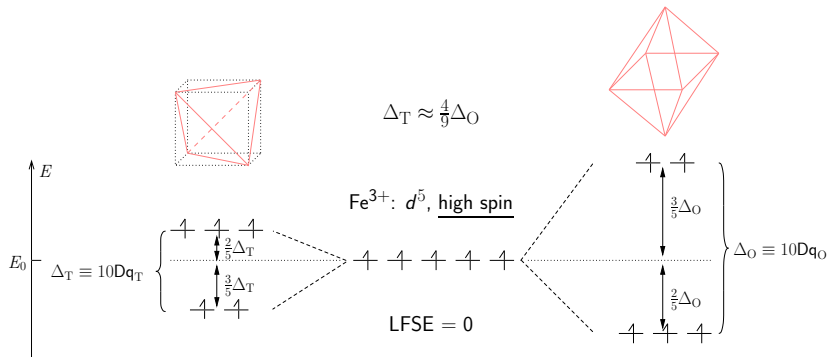
Literatur

## Ligandenfeld



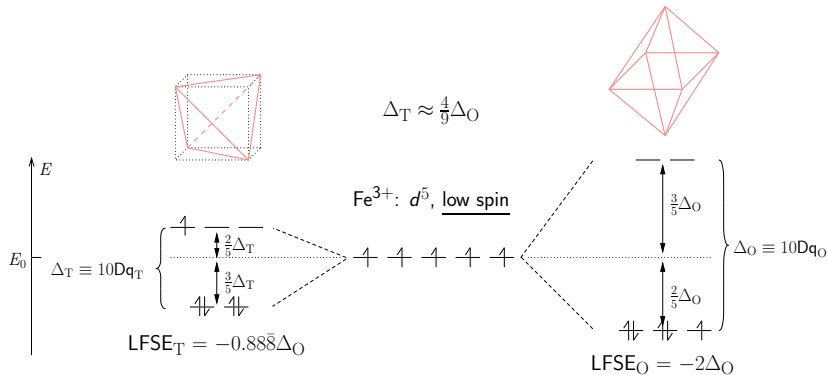
## Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE)



$\text{Fe}^{3+}$ , high spin

$$\text{z.B. } \text{LFSE}_T = 3 \cdot \frac{2}{5}\Delta_T - 2 \cdot \frac{3}{5}\Delta_T = \frac{6}{5}\Delta_T - \frac{6}{5}\Delta_T = 0$$



$\text{Fe}^{3+}$ , low spin

- ▶  $\text{O}^{2-}$  verursacht nur schwache Ligandenfeldaufspaltung.  
⇒ high spin Konfiguration.

- ▶  $\text{O}^{2-}$  verursacht nur schwache Ligandenfeldaufspaltung.  
⇒ high spin Konfiguration.
- ▶ Da  $\text{LFSE}_{\text{Fe}^{3+}} = 0$ , keine Bevorzugung.

- ▶  $\text{O}^{2-}$  verursacht nur schwache Ligandenfeldaufspaltung.  
⇒ high spin Konfiguration.
- ▶ Da  $\text{LFSE}_{\text{Fe}^{3+}} = 0$ , keine Bevorzugung.
- ▶ Da  $\text{LFSE}_{\text{Co}^{2+},\text{O}} > \text{LFSE}_{\text{Co}^{2+},\text{T}}$ , Oktaederlücke

- ▶  $\text{O}^{2-}$  verursacht nur schwache Ligandenfeldaufspaltung.  
⇒ high spin Konfiguration.
- ▶ Da  $\text{LFSE}_{\text{Fe}^{3+}} = 0$ , keine Bevorzugung.
- ▶ Da  $\text{LFSE}_{\text{Co}^{2+}, \text{O}} > \text{LFSE}_{\text{Co}^{2+}, \text{T}}$ , Oktaederlücke
- ▶ *Berechnung der LFSE (high spin) im Protokoll.*

# Gliederung

Synthese

Theorie

Struktur

Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE)

Magnetismus

Anwendung

Literatur

# Magnetismus

- Diamagnetismus:  
abgeschlossene Elektronenschalen oder ausschließlich gepaarte Spins ( $\uparrow\downarrow$ , Gesamtspin=0).

## Magnetismus

- ▶ Diamagnetismus:  
abgeschlossene Elektronenschalen oder ausschließlich gepaarte Spins ( $\uparrow\downarrow$ , Gesamtspin=0).
- ▶ Paramagnetismus:  
offene Elektronenschalen oder ungepaarte Spins ( $\uparrow$  oder  $\downarrow$ , Gesamtspin $\neq 0$ )



## Magnetismus

- ▶ Diamagnetismus:  
abgeschlossene Elektronenschalen oder ausschließlich gepaarte Spins ( $\uparrow\downarrow$ , Gesamtspin=0).
- ▶ Paramagnetismus:  
offene Elektronenschalen oder ungepaarte Spins ( $\uparrow$  oder  $\downarrow$ , Gesamtspin $\neq 0$ )
- ▶  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ : offene  $d$ -Schalen  
→ ungepaarte  $e^-$   
→ unausgeglichener  $e^-$ -Spin  
→ lokales magnetisches Moment ( $\vec{m}$ ) an jedem Kern.

## Kollektiver Magnetismus

- häufig im Festkörper

## Kollektiver Magnetismus

- ▶ häufig im Festkörper
- ▶ wenn  $\vec{m}$  spontan wechselwirken:

## Kollektiver Magnetismus

- ▶ häufig im Festkörper
- ▶ wenn  $\vec{m}$  spontan wechselwirken:

a) **Ferromagnetismus**

$\vec{m}$

innerhalb einer Domäne parallel

z.B. Fe, Co, Ni



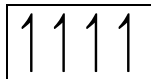
## Kollektiver Magnetismus

- ▶ häufig im Festkörper
- ▶ wenn  $\vec{m}$  spontan wechselwirken:

a) **Ferromagnetismus**

$\vec{m}$

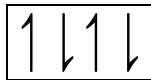
innerhalb einer Domäne parallel  
z.B. Fe, Co, Ni



b) **Antiferromagnetismus**

$\vec{m}$

innerhalb einer Domäne antiparallel  
→ nach außen nicht magnetisch  
z.B.  $\text{LaFeO}_3$



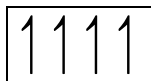
## Kollektiver Magnetismus

- häufig im Festkörper
- wenn  $\vec{m}$  spontan wechselwirken:

### a) Ferromagnetismus

$\vec{m}$

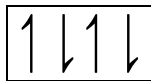
innerhalb einer Domäne parallel  
z.B. Fe, Co, Ni



### b) Antiferromagnetismus

$\vec{m}$

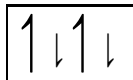
innerhalb einer Domäne antiparallel  
→ nach außen nicht magnetisch  
z.B.  $\text{LaFeO}_3$



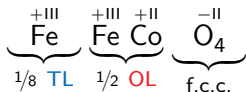
### c) Ferrimagnetismus

$\vec{m}$

innerhalb einer Domäne antiparallel  
aber unterschiedlich groß  
z.B.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

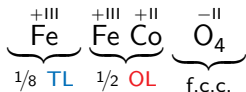


## Ferrimagnetismus in $\text{CoFe}_2\text{O}_4$



- ▶ Spins innerhalb des Oktaedernetzwerks parallel.

## Ferrimagnetismus in $\text{CoFe}_2\text{O}_4$



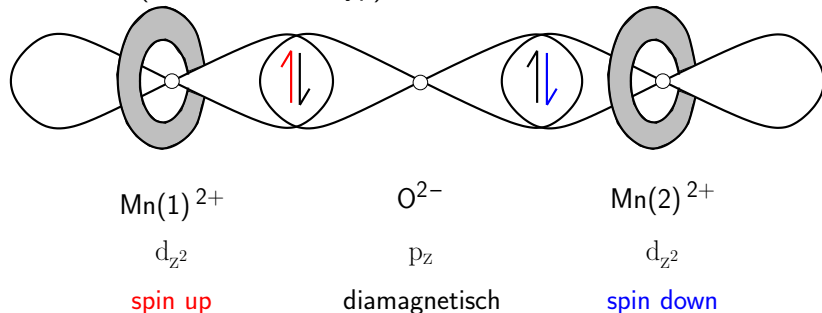
- ▶ Spins innerhalb des Oktaedernetzwerks parallel.
- ▶ Spins in den Tetraedern richten sich Superaustausch antiparallel zu den Oktaedern aus.



## Superaustausch

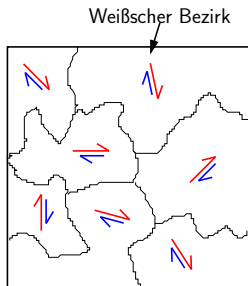
Antiferromagnetische Kopplung magnetischer Momente ( $\vec{m}$ ) von Metallatomen über verbrückende diamagnetischer Teilchen.

z.B.  $\text{MnO}^{+II -II}$  (kubisch, NaCl-Typ)



vgl. VI 8

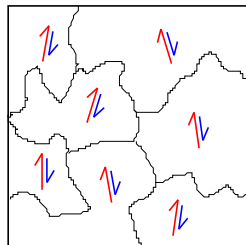
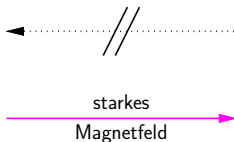
# Hysterese



frischer  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

→ kein Permanentmagnet

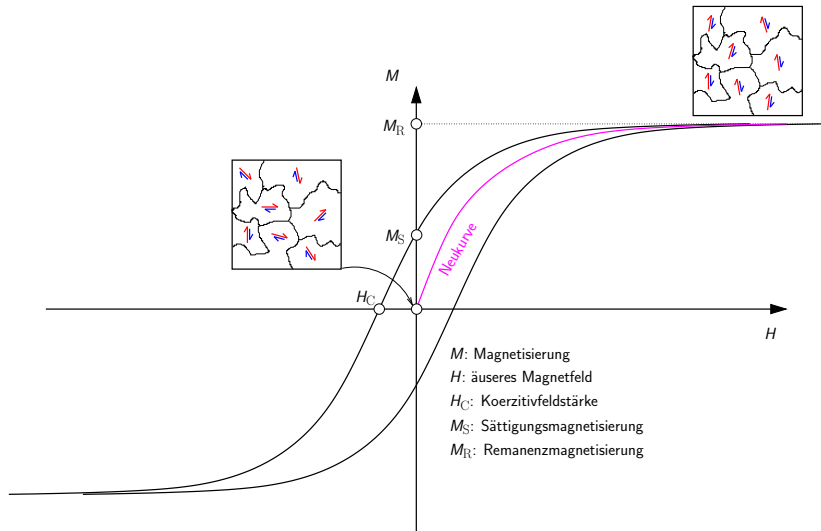
→  $\vec{m}_W$  statistisch verteilt



magnetisierter  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

→ Permanentmagnet

→  $\vec{m}_W$  in ähnlicher Richtung



# Gliederung

Synthese

Theorie

Struktur

Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE)

Magnetismus

Anwendung

Literatur

## Anwendung

- ▶  $M_R$  und  $H_c$  groß.  
→ große Fläche unter der Kurve = magnetisch hartes Material  
magnetischer Speicher.

## Anwendung

- ▶  $M_R$  und  $H_c$  groß.  
→ große Fläche unter der Kurve = magnetisch hartes Material  
magnetischer Speicher.
- ▶  $M_R$  und  $H_c$  klein.  
→ kleine Fläche unter der Kurve = magnetisch weiches  
Material  
Permanentmagnete (Transformatorkerne).

# Gliederung

Synthese

Theorie

Struktur

Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE)

Magnetismus

Anwendung

Literatur

## Literatur

- ▶ Praktikumsskript  
Homepage
- ▶ AC Lehrbücher  
z.B. Riedel, HoWi