

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 43 (1970)

Heft: 8

Artikel: Mössbauereffekt an der Mischkristallreihe $\text{ZnAl}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}\text{O}_4$

Autor: Rüegsegger, P. / Waldner, F. / Brun, E.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-114193>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 01.02.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Mössbauereffekt an der Mischkristallreihe $\text{ZnAl}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}\text{O}_4$

von **P. Rügsegger, F. Waldner und E. Brun**

Physik-Institut der Universität Zürich, 8001 Zürich

(28. V. 70)

Zusammenfassung. In den untersuchten Spinellen besetzt das Eisen als Fe^{3+} ausschliesslich B -Plätze. Die Quadrupolaufspaltung wird in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration x angegeben. Der Wert für $x \rightarrow 0$ wird mit demjenigen aus NMR-Messungen und den Resultaten aus Ionenmodellrechnungen verglichen. Für kleine x tritt ein Relaxationseffekt auf, der die Bestimmung des Vorzeichens von V_{zz} erlaubt. Dieses ist negativ und für die ganze Mischkristallreihe gleich.

Abstract. In the spinels under consideration iron occupies B -sites as Fe^{3+} only. The quadrupole splitting is given in function of the iron concentration x . The value of the coupling constant for $x \rightarrow 0$ is compared with results of NMR measurements and calculations based on the ionic model. A relaxation effect can be seen for small x -values which allows to determine the sign of V_{zz} . For all the samples this sign is negative.

I. Einleitung

In den Metalloxyden des Spinelltypus XY_2O_4 besetzen die Kationen tetraedrische A - oder oktaedrische B -Positionen. Die geordnete Spinellstruktur ist eindeutig bestimmt durch die Gitterkonstante a und den Sauerstoffparameter u . Gewisse Spinelle zeigen eine ungeordnete Kationenverteilung. Ein Ordnungs-Unordnungsübergang wurde im natürlichen MgAl_2O_4 gefunden [1].

Neben röntgenographischen Untersuchungen liefern in bestimmten Fällen die Kernresonanz (NMR) und der Mössbauereffekt (ME) Hinweise über die Verteilung der Metallionen auf die A - und B -Lagen. NMR- und ME-Messungen ergeben ausserdem quantitative Resultate über die Grösse der elektrischen Quadrupolwechselwirkung und des lokalen Magnetfeldes am Ort der untersuchten Atomkerne. In der Isomerieverschiebung der Mössbauerlinien manifestiert sich ferner die elektrische Monopolwechselwirkung und damit die Elektronendichte am Kernort.

NMR-Messungen an ^{27}Al in natürlichen MgAl_2O_4 - [1] und ZnAl_2O_4 - [2] Einkristallen zeigen, dass das erste Mineral eine weitgehend normale Mg/Al-Verteilung, das zweite eine normale Kationenverteilung besitzt. Die Quadrupolkopplungskonstanten eQV_{zz} von ^{27}Al , wobei Q das Kernquadrupolmoment und V_{zz} der maximale Hauptwert des Feldgradiententensors am Kernort ist, stimmen für beide Substanzen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die z -Hauptachse ist parallel [111]. Künstliche Mg-Spinelle sowie natürliche, die über 800°C erhitzt werden, zeigen eine ungeordnete Kationenverteilung. Künstliche Zn-Spinelle dagegen sind normal. Ein

Ordnungs/Unordnungsübergang in dieser Struktur konnte bis heute noch nicht nachgewiesen werden. Im natürlichen Mineral Gahnit: ZnAl_2O_4 , das üblicherweise einige Prozent Eisen als Verunreinigung enthält, wurden zusätzliche ^{27}Al NMR-Linien beobachtet [3], deren Abhängigkeit von der Temperatur sowie der Stärke und der Orientierung des Magnetfeldes auf eine Kopplung von Fe-Ionen mit den nächsten Al-Nachbarn hinweist.

Der experimentelle Wert der Quadrupolkopplungskonstanten eQV_{zz} von ^{27}Al in MgAl_2O_4 und ZnAl_2O_4 kann mit berechneten Werten verglichen werden, welche auf einem Ionenmodell basieren. V_{zz} hängt ausserordentlich empfindlich von der Grösse des Sauerstoffparameters u ab. Eine einigermaßen befriedigende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment kann nur dann erhalten werden, wenn der Einfluss höherer Momente in den ionischen Ladungsverteilungen mitberücksichtigt wird. Die Rechnungen zeigen ferner, dass das Vorzeichen von V_{zz} für die B -Lage in MgAl_2O_4 und ZnAl_2O_4 höchstwahrscheinlich negativ ist.

Zur Ergänzung der NMR-Untersuchungen wurde der ME von ^{57}Fe in der $\text{ZnAl}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}\text{O}_4$ Mischkristallreihe studiert [4]. Das Ziel der Arbeit bestand darin, weitere Auskunft über die Verteilung und die Wertigkeit der Fe-Ionen zu gewinnen, sowie das Verhalten der Quadrupolwechselwirkungskonstanten und der Isomeriever-schiebung in Funktion der Eisenkonzentration x zu untersuchen.

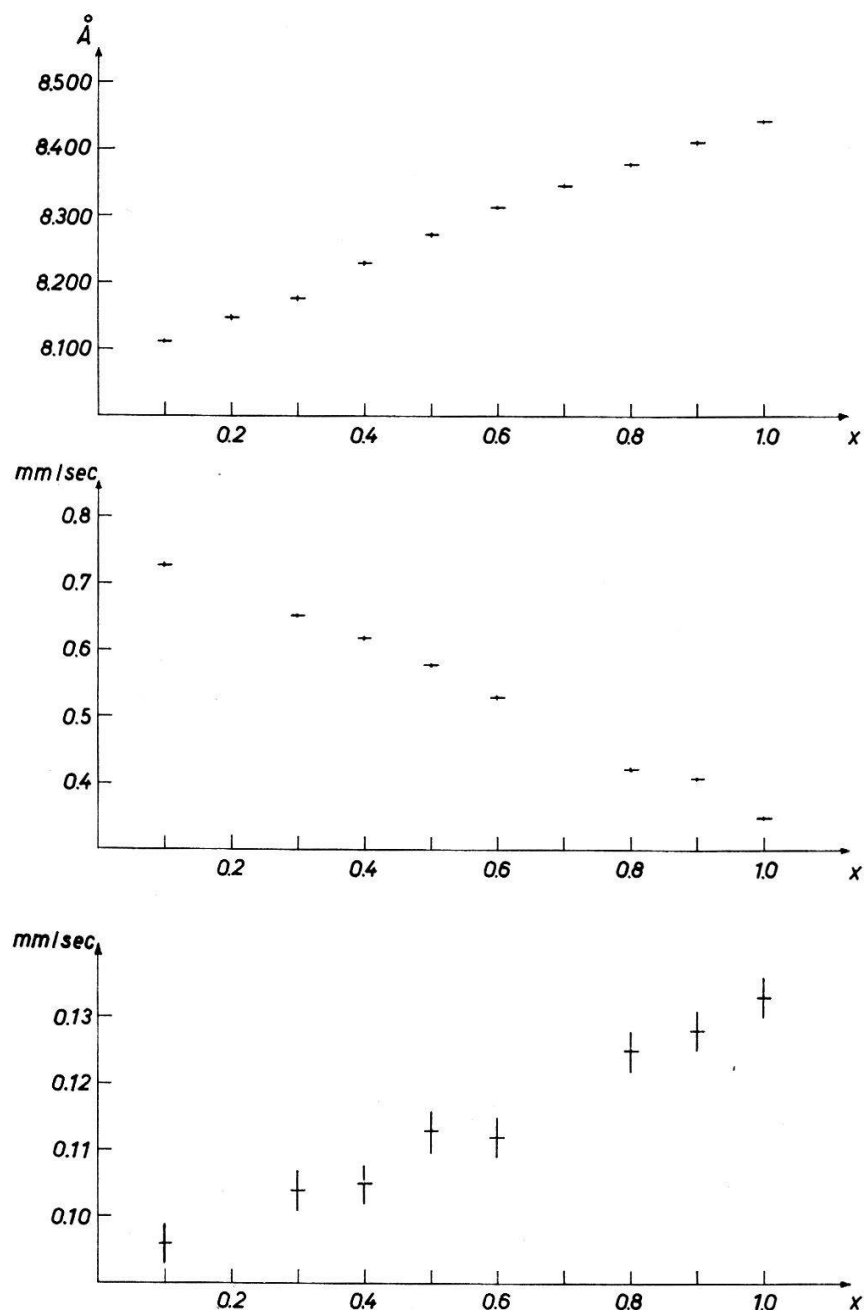
II. Experimentelles

Zur Herstellung der Mischkristallproben wurden stöchiometrische Mengen der Oxyde ZnO , Al_2O_3 und Fe_2O_3 gemischt und als loses Pulver je viermal bei 1300°C in Luft gesintert. Nach einer totalen Sinterzeit von ca. 80 Stunden wurden von den Proben Jagodzinskiaufnahmen gemacht, die ausschliesslich Spinell-Linien zeigen. In Figur 1a ist die Abhängigkeit der Gitterkonstanten a von der Eisenkonzentration x wiedergegeben.

Proben, die zu Pillen gepresst und anschliessend gesintert wurden, zeigen zum Teil stark verbreiterte Röntgenlinien. Da die beiden Endglieder ZnAl_2O_4 und ZnFe_2O_4 der Mischkristallreihe verschiedene Bildungsmechanismen besitzen, ist dieses Resultat verständlich. ZnAl_2O_4 bildet sich aus den Ausgangsoxyden durch reine Ionen-diffusion [5, 6]. Bei ZnFe_2O_4 verläuft die Reaktion dagegen über eine Sauerstoffgas-phase [7, 8]. Die Mössbauerspektren der pillenförmigen Proben wurden deshalb nicht näher untersucht.

Für die Mössbauermessungen wurde ein Spektrometer mit konstanter Beschleunigung benützt. Als Eichsubstanz dient Natriumnitroprussid, dessen Quadrupolauf-spaltung in der Literatur [9] mit $(1,705 \pm 0,002)$ mm/sec angegeben wird. Eine instrumentelle Linienverbreiterung ist nicht festzustellen. Die Isomeriever-schiebung ist relativ zur ^{57}Co :Cu-Quelle angegeben. Für Messungen bei tiefen Temperaturen steht uns ein Kryostat der Firma Ricor zur Verfügung, dessen Originalfenster durch reine Al-Folien¹⁾ ersetzt werden mussten, da jene störende Absorptionslinien ergeben.

¹⁾ Vom Forschungslaboratorium der Alusuisse wurde uns freundlicherweise Al-Folie überlassen, die weniger als 0,8 ppm Eisen enthält.

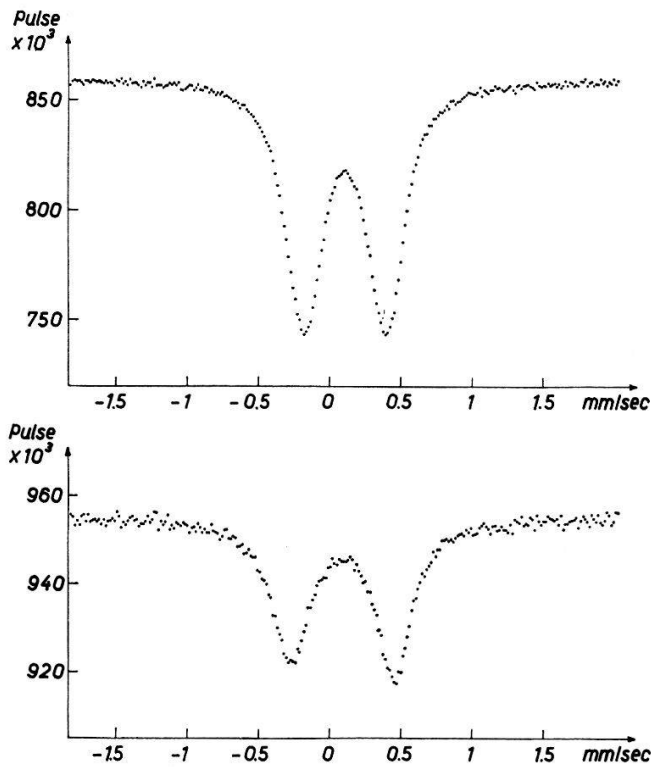


Figur 1

a) Gitterkonstante, b) Quadrupolaufspaltung, c) Isomerieverschiebung von $\text{ZnAl}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}\text{O}_4$ in Funktion von x .

III. Resultate

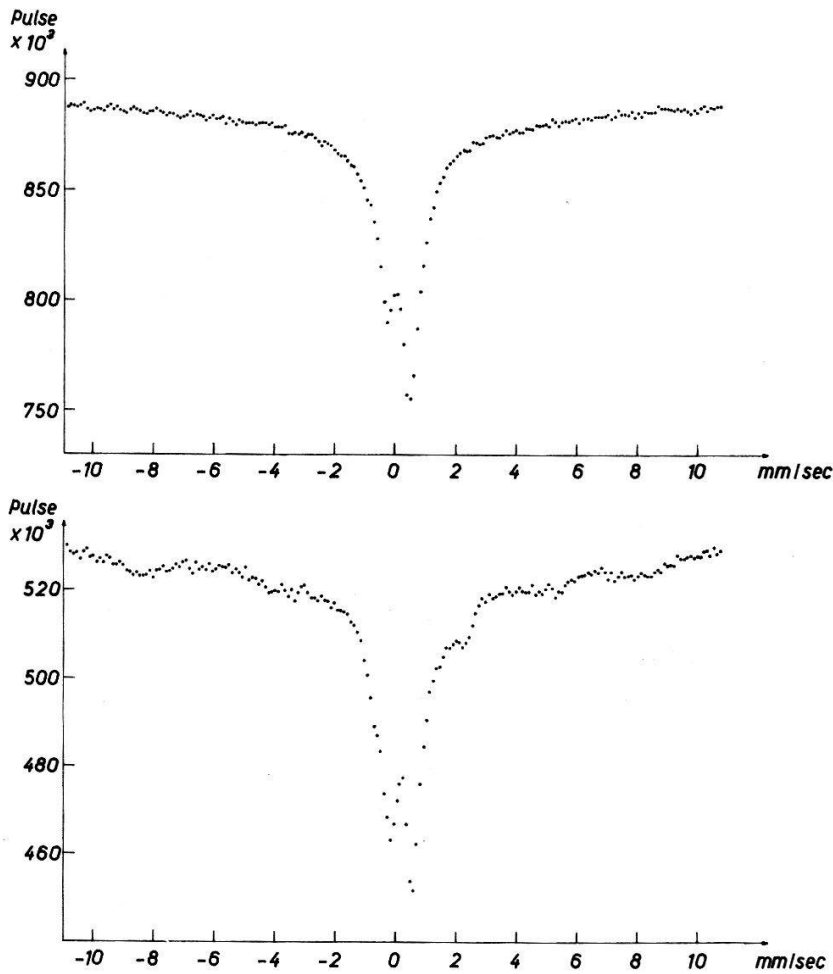
Figur 2a zeigt ein typisches Mössbauerspektrum, wie man es für $x = 0,3$ bis $x = 1,0$ findet. Die beiden Absorptionslinien sind in ihrer Form und Intensität identisch. Dies bedeutet, dass das Eisen in unserer Mischkristallreihe erstens nur eine Lage besetzt und zweitens nur in einer Wertigkeit vorliegt. Aus Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung kann geschlossen werden, dass das Eisen als Fe^{3+} die B -Lagen besetzt. Der Symmetrie $\bar{3}m$ entsprechend ist die Quadrupolaufspaltung gegeben durch $\Delta E_Q = (eQV_{zz})/2$. In Figur 1b ist diese Aufspaltung in Funktion der Eisenkonzentration x wiedergegeben. Die aufgeführten Werte wurden mittels eines Ausgleichprogramms berechnet, unter der Annahme, dass die beiden Absorptionslinien Lorentzform haben.



Figur 2
 ^{57}Fe -Mössbauerspektren bei Zimmertemperatur von a) ZnAlFeO_4 , b) $\text{ZnAl}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$.

Figur 2b zeigt das Mössbauerspektrum einer Probe mit $x = 0,1$. Die beiden Absorptionslinien unterscheiden sich deutlich. Die verbreiterte tieferenergetische Linie ist ca. 10% kleiner als die höherenergetische. Die Ursache dieser Asymmetrie liegt im Einsetzen eines Relaxationseffekts für kleine x , wie er schon von Wertheim [10] im schwach dotierten Korund gefunden wurde. Mit abnehmender Eisenkonzentration nimmt ebenfalls die Spin-Spin-Wechselwirkung ab. Die Lebensdauer der elektronischen Spinzustände verlängert sich entsprechend. Ist die Spin-Gitter-Relaxationszeit genügend lang, so kann die Verdünnung der Eisenspins zur Folge haben, dass deren Lebensdauer in den Spinzuständen vergleichbar oder länger wird als die reziproke Larmorfrequenz vom ^{57}Fe -Kern im lokalen, durch die Hyperfeinwechselwirkung erzeugten Magnetfeld. Trifft dies zu, so verschwindet das symmetrische Zweilinienspektrum. Im Grenzfall sehr schwacher Spin-Spin-Wechselwirkung resultiert ein Mössbauerspektrum, das eine Superposition von zwei Sechslinienspektren ist, die den besetzten elektronischen Spinzuständen $m = \pm 5/2$ und $m = \pm 3/2$ entsprechen und dem ein ausgeschmirtes Spektrum überlagert ist, das von Fe^{3+} -Ionen in den Zuständen $m = \pm 1/2$ herrührt [11]. Die am Kernort von ^{57}Fe herrschenden Magnetfelder für Ionen in Zuständen $m = \pm 5/2$ und $m = \pm 3/2$ liegen etwa bei 550 kOe bzw. 330 kOe. Das Einsetzen des Relaxationsmechanismus macht sich zuerst an der Linie bemerkbar, die dem Kernübergang $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ entspricht [12]. Die beiden Kernübergänge können damit identifiziert werden, wodurch die Bestimmung des Vorzeichens der Quadrupolkopplungskonstanten möglich wird.

Figur 3 zeigt Mössbauerspektren einer Probe mit $x = 0,02$, wie sie bei Zimmertemperatur bzw. 8°K beobachtet werden. Diese beiden Messungen beweisen, dass ein Relaxationseffekt die Ursache der Asymmetrie in Figur 2b ist. Einerseits bewirkt die kleinere Eisenkonzentration in Figur 3a die stärkere Asymmetrie als in Figur 2b, andererseits werden bei tiefer Temperatur, also bei langer Spin-Gitter-Relaxationszeit, die magnetischen Linien sichtbar (Fig. 3b).



Figur 3

^{57}Fe -Mössbauerspektren von $\text{ZnAl}_{1,96}\text{Fe}_{0,04}\text{O}_4$ bei a) 298 °K, b) 8 °K.

IV. Folgerungen und Vergleiche

Wie aus Figur 1b ersichtlich ist, wächst die Quadrupolaufspaltung für ^{57}Fe in der Mischkristallreihe $\text{ZnAl}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}\text{O}_4$ von $x = 1$ bis $x = 0.1$ nahezu linear auf den doppelten Wert an. Im Grenzfall $x \rightarrow 0$ beträgt die extrapolierte Kopplungskonstante

$$\left(\frac{e Q(^{57}\text{Fe}) V_{zz}(^{57}\text{Fe})}{h} \right)_{\text{ZnAl}_2\text{O}_4} = (18,1 \pm 0,1) \text{ MHz.} \quad (1)$$

Üblicherweise wird man versuchen, diesen experimentell bestimmten Wert im Rahmen eines einfachen, ionischen Kristallmodells zu interpretieren. Der Feldgradient $V_{zz}(^{57}\text{Fe})$ am Kernort ist danach bestimmt durch denjenigen des Wirtsgitters ZnAl_2O_4 gemessen in der B -Lage: $V_{zz}(B)$ und dem Sternheimerfaktor γ_∞ des Fe^{3+} -Ions.

$$V_{zz}(^{57}\text{Fe}) = [1 - \gamma_\infty(^{57}\text{Fe}^{3+})] V_{zz}(B). \quad (2)$$

Setzt man die in der Literatur zitierten, aber nicht sehr genauen Werte $Q(^{57}\text{Fe}) = +0,28 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ [13] und $\gamma_\infty(^{57}\text{Fe}^{3+}) = -9,1$ [14] in Gleichung (1) und (2) ein, so folgt aus den Mössbauermessungen

$$V_{zz}(B) \Big|_{\text{ZnAl}_2\text{O}_4}^{\text{ME}} = 8,8 \cdot 10^{13} \text{ c.g.s.} \quad (3)$$

Diese Resultate lassen sich nun mit den NMR-Messungen an ^{27}Al in ZnAl_2O_4 vergleichen. Aus unseren früheren Arbeiten [1, 2] folgt:

$$\left(\frac{e Q(^{27}\text{Al}) V_{zz}(^{27}\text{Al})}{h} \right)_{\text{ZnAl}_2\text{O}_4} = 3,68 \text{ MHz} . \quad (4)$$

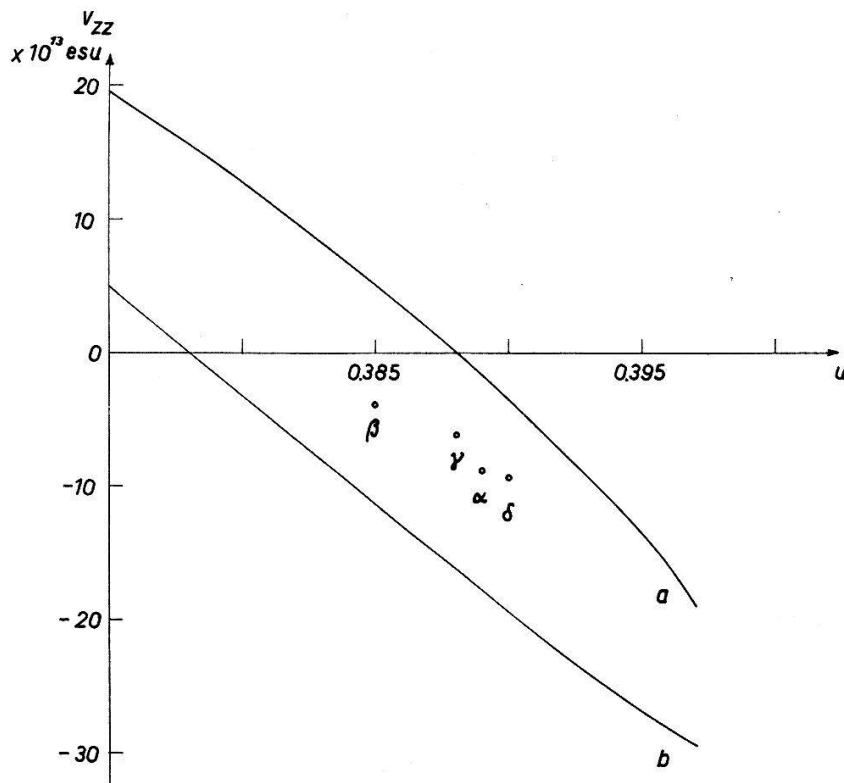
Mit $\gamma_\infty(\text{Al}^{3+}) = -2,49$ und $Q(^{27}\text{Al}) = +0,15 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ ergibt sich der Feldgradient $V_{zz}(B)$ der B -Lage von ZnAl_2O_4 zu:

$$V_{zz}(B) \Big|_{\text{ZnAl}_2\text{O}_4}^{\text{NMR}} = 9,7 \cdot 10^{13} \text{ c.g.s.} \quad (5)$$

Die erstaunlich gute Übereinstimmung von (3) und (5) darf allerdings nicht überschätzt werden, denn über die Kernquadrupolmomente wie auch die Sternheimerfaktoren herrscht Unsicherheit. Man darf aber wohl schliessen, dass diese Parameter wenigstens der Grössenordnung nach stimmen und dass das Ionenmodell im Falle dieser Struktur eine brauchbare Approximation darstellt.

Wie schon bemerkt wurde, hat in einer Probe mit $x = 0,1$ der Kernübergang $1/2 \rightarrow 1/2$ die höhere Energie als derjenige von $3/2 \rightarrow 1/2$. Mit dem positiven Quadrupolmoment $Q(^{57}\text{Fe})$ wird somit $V_{zz}(B)$ negativ. Dies gilt nicht nur für die Probe mit $x = 0,1$, sondern für die ganze Mischkristallreihe von $x = 1$ bis $x = 0$, da die Quadrupolaufspaltung nirgends durch Null geht und somit das Vorzeichen nicht geändert wird. Unabhängig von uns hat Evans [15] den ME in reinem ZnFe_2O_4 in einem äusseren Magnetfeld von 37 kOe studiert und wie wir ein negatives Vorzeichen für das Endglied $x = 1$ der Mischkristallreihe gefunden.

Brun und Hafner [1] und später Hudson [16] versuchten $V_{zz}(B)$ für die Spinellstruktur anhand eines Ionenmodells zu berechnen. Nach Brun und Hafner hängt $V_{zz}(B)$ stark vom Sauerstoffparameter u ab und ist für MgAl_2O_4 negativ. Die Neutronenbeugungsmessungen [17] ergaben für geordnetes MgAl_2O_4 und ZnAl_2O_4 den gleichen Sauerstoffparameter, was gut durch die Gleichheit der ^{27}Al -Kopplungskonstanten bestätigt wird. Somit sollte auch $V_{zz}(B)$ in ZnAl_2O_4 negativ sein. Die Grösse der Kopplungskonstanten wird weitgehend durch die höheren Momente der ionischen Ladungsverteilung bestimmt. Hudson hingegen kommt durch Vergleich mit seinen Messungen an ZnFe_2O_4 und CdFe_2O_4 zum Schluss, dass $V_{zz}(B)$ in der Spinellstruktur dem Punktladungsanteil folgt. Er bemerkt, dass der stark negative Dipolanteil durch die Wirkung der Kovalenz und der höheren Momente kompensiert werde. Er vermutet ein positives Vorzeichen für ZnFe_2O_4 , was aber durch die vorliegenden Messungen widerlegt wird. In Figur 4 wurden die von uns bestimmten Werte in die von Hudson für normale Spinelle wiedergegebene Darstellung eingetragen. Der Sauerstoffparameter u von ZnAl_2O_4 wurde Ref. [17], derjenige von ZnFe_2O_4 Ref. [16] entnommen. Eine Untersuchung des normalen Spinells Co_3O_4 [18] liefert bei einem Sauerstoffparameter von $(0,388 \pm 0,001)$ eine Quadrupolaufspaltung von $(0,54 \pm 0,01)$ mm/sec. Auch hier vermutet man ein negatives Vorzeichen. Ferner hat Evans mit der bereits erwähnten Methode auch CdFe_2O_4 gemessen und gefunden, dass die Aufspaltung $-(0,784 \pm 0,001)$ mm/sec beträgt. Dieser Wert lässt einen Sauerstoff-



Figur 4

Abhängigkeit von V_{zz} vom Sauerstoffparameter u . Kurven: Ionenmodellrechnungen aus Ref. [16], a) Monopolanteil, b) Monopol + Dipol (mit $\alpha = 1,51 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$). Punkte: Messungen α) ZnAl_2O_4 , β) ZnFe_2O_4 , γ) Co_3O_4 [18], δ) CdFe_2O_4 [15].

parameter von 0,390 vermuten. Es wäre interessant, diesen Wert mit demjenigen aus verfeinerter Röntgenuntersuchung vergleichen zu können.

Wir möchten an dieser Stelle dem Schweizerischen Nationalfonds für die finanzielle Unterstützung danken, welche uns die vorliegende Arbeit ermöglichte.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. BRUN und S. HAFNER, *Z. Krist.* 117, 37 (1962).
- [2] E. BRUN, *Helv. phys. Acta* 37, 626 (1964).
- [3] P. BÜTTNER, Diplomarbeit Universität Zürich (1969).
- [4] P. RÜEGSEGGER, *Helv. phys. Acta* 42, 616 (1969).
- [5] R. E. CARTER, *J. Amer. Ceram. Soc.* 44, 116 (1969).
- [6] STONE, *The Reactivity of Solids*, 583 (1964).
- [7] D. ELWELL, *Czech. J. Phys. B* 17, 382 (1967).
- [8] KOOY, *The Reactivity of Solids*, 21 (1964).
- [9] R. W. GRANT, *Phys. Rev.* 178, 523 (1969).
- [10] G. K. WERTHEIM, *Nuclear Magnetic Resonance*, 147 (1965).
- [11] A. M. AFANAS'EV, *JETP Letters* 8, 382 (1968).
- [12] M. BLUME, *Phys. Rev. Lett.* 14, 96 (1965).
- [13] J. O. ARTMAN, *Phys. Rev.* 173, 337 (1968).
- [14] R. M. STERNHEIMER, *Phys. Rev.* 130, 1423 (1963).
- [15] B. J. EVANS, Diss. Nr. T 17138, University of Chicago.
- [16] A. HUDSON, *Molec. Phys.* 12, 165 (1967).
- [17] P. FISCHER, *Z. Krist.* 124, 275 (1967).
- [18] W. KÜNDIG, *J. Phys. Chem. Solids* 30, 819 (1969).