

Messungen an Fe^{57} in Calciumaluminatferriten mit Hilfe des Mößbauer-Effekts

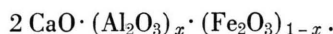
F. WITTMANN und F. POBELL

Materialprüfungsamt für das Bauwesen der Technischen Hochschule München
und Kommission für Tieftemperaturforschung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften

(Z. Naturforsch. 21 a, 831—835 [1966]; eingegangen am 11. März 1966)

Measurements of the Mössbauer-effect were made on Calcium-Aluminate-Ferrites $[2 \text{ CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}]$ in the temperature range $4.2^\circ \text{K} \leq T \leq 700^\circ \text{K}$. Ferrites with $x=0, 1/3, 1/2$ were made by sintering. The isomeric-shift is the same for the three ferrites, whereas the quadrupole-splitting is a function of x : $\varepsilon_1(x=0) = (1.38 \pm 0.05) \text{ mm/sec}$, $\varepsilon_2(x=1/3) = (1.44 \pm 0.05) \text{ mm/sec}$, $\varepsilon_3(x=1/2) = (1.64 \pm 0.05) \text{ mm/sec}$. The Curie temperatures are $\Theta_1 = (615 \pm 4)^\circ \text{K}$, $\Theta_2 = (490 \pm 5)^\circ \text{K}$ and $\Theta_3 = (398 \pm 10)^\circ \text{K}$. For $T=0^\circ \text{K}$ the extrapolated values of the magnetic field are independent of x : $H_0(\text{tet}) = (505 \pm 10) \text{ kOe}$ and $H_0(\text{oct}) = (555 \pm 10) \text{ kOe}$ at the tetrahedral and octahedral sites respectively. Under the assumption of an axial symmetric electric field gradient we calculated the angles between the electric field gradient and the magnetic field at the two lattice sites.

Das von HANSEN und BROWNMILLER¹ zuerst untersuchte Tetracalciumaluminatferrit ($4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) bildet, wie sich später herausstellte, nur einen Sonderfall in einem System fester Lösungen. Die allgemeine Formel für Verbindungen dieser Reihe lautet:



Dabei kann x alle Werte zwischen 0 und $2/3$ annehmen^{2,3}. Die Calciumaluminatferrite bilden einen wesentlichen Anteil im Portlandzement^{4,5}. Ihre Struktur wurde von BERTRAUT und Mitarbeitern an den Verbindungen mit $x=0$ und $x=0,5$ bestimmt^{6,7}. Danach nehmen die Fe-Ionen bzw. die Al-Ionen zwei unterschiedliche Gitterplätze ein. Ein Gitterplatz hat Tetraederumgebung, während der andere eine Oktaederumgebung besitzt. Mit Hilfe von Messungen der rückstoßfreien Kernresonanzabsorption der $14,4 \text{ keV}$ - γ -Linie von Fe^{57} an Calciumaluminatferriten gelang es, die Verteilung der Al- bzw. der Fe-Ionen auf den zur Verfügung stehenden zwei Gitterplätzen zu ermitteln⁸. Damit wurden frühere Messungen, die auf eine bevorzugte Besetzung der Tetraederplätze in Calciumaluminatferriten durch Al-Ionen hinwiesen, bestätigt⁹.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydratation, die auftritt, wenn man Calciumaluminatferrit, das im Zement vorliegt, mit Wasser vermischt, konnte mit Hilfe des Mößbauer-Effektes gemessen werden¹⁰. Mit der gleichen Methode konnte gezeigt werden, daß Calciumaluminatferrit in Portlandzement zum Teil in so kleinen Volumina vorliegt, daß die Erscheinung des Superparamagnetismus nachgewiesen werden kann¹¹.

In der vorliegenden Arbeit sollten mit der rückstoßfreien Resonanzabsorption aus der Hyperfeinstruktur der $14,4 \text{ keV}$ - γ -Linie von Fe^{57} die magnetischen Eigenschaften der Calciumaluminatferrite untersucht werden. Aus der Reihe der festen Lösungen wurden die Verbindungen mit $x=0, 1/3$ und $1/2$ ausgewählt ($2 \text{ CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; $6 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3$; $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).

Alle Ferrite wurden durch Sintern der im stöchiometrischen Verhältnis eingewogenen Substanzen CaCO_3 , Fe_2O_3 und Al_2O_3 hergestellt. Das Sintern wurde solange wiederholt, bis die Röntgen-Diagramme der Ferrite mit den in der Literatur^{12,13} zu findenden übereinstimmten.

Zur Messung des Mößbauer-Effektes wurde dieselbe Apparatur wie in^{8,10,11} verwendet. Eine ähnliche Ap-

¹ W. C. HANSEN u. C. T. BROWNMILLER, Strukturber. II, 320 [1928]; Am. J. Sci. 15, 224 [1928].

² V. CIRILLI u. C. BRISI, Ann. Chim. Rome 41, 61 [1951]. — V. CIRILLI u. A. BURDESE, Ric. Sci. 21, 1185 [1951].

³ M. A. SWAYZE, Am. J. Sci. 244, 1 [1946].

⁴ C. H. SCHMITT, Dissertation, Mainz 1957.

⁵ S. SOLACOLU, Zement 21, 301 [1932].

⁶ E. F. BERTAUT, C. R. Acad. Sci. Paris 244, 2944 [1957].

⁷ E. F. BERTAUT, P. BLUM u. A. SAGNIÈRES, Acta Cryst. 12, 149 [1959].

⁸ F. POBELL u. F. WITTMANN, Phys. Letters 19, 175 [1965].

⁹ D. K. SMITH, Acta Cryst. 15, 1146 [1962].

¹⁰ F. WITTMANN, F. POBELL u. W. WIEDEMANN, Z. Angew. Phys. 19, 281 [1965].

¹¹ F. POBELL u. F. WITTMANN, Z. Angew. Phys. 20, 488 [1966].

¹² X-ray Powder Data File, ASTM Special Technical Publication 48 L [1962].

¹³ L. E. COPELAND, S. BRUNAUER, D. L. KANTRO, E. G. SCHULZ u. C. H. WEISE, Anal. Chem. 31, 1521 [1959].

¹⁴ M. KALVIUS, P. KIENLE, H. EICHER, W. WIEDEMANN u. C. SCHÜLER, Z. Phys. 172, 231 [1963].



paratur ist in ¹⁴ näher beschrieben. Als Quelle diente Co^{57} in Pd. Sie wurde mit einem Lautsprecher relativ zum Absorber bewegt. Absorber waren jeweils die zu untersuchenden Ferrite; die Messungen wurden in einem Temperaturbereich $4,2^\circ\text{K} \leq T \leq 700^\circ\text{K}$ durchgeführt.

1. Isomerieverschiebung

Nach Messungen von BERTRAUT und Mitarbeitern weiß man, daß es im Calciumaluminatferrit für das Eisenion zwei kristallographisch unterschiedliche Gitterplätze gibt ^{6, 7}. Oberhalb der CURIE-Temperatur besteht das MÖSSBAUER-Spektrum der untersuchten Ferrite aus zwei gut getrennten Linien (Abb. 1 und Abb. 3). Zunächst mußte geklärt werden, ob es sich dabei um die Überlagerung von zwei Einlinienspektren handelt, die Fe^{57} auf den beiden Gitterplätzen des Eisens zugeordnet werden können. Das Spektrum könnte auch erklärt werden, wenn die Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung auf den beiden Gitterplätzen etwa gleich groß sind. Diese Unterscheidung konnte durch Messungen an einem besonders sorgfältig gesinterten Tetracalciumaluminatferrit getroffen werden. In Abb. 1 ist je ein

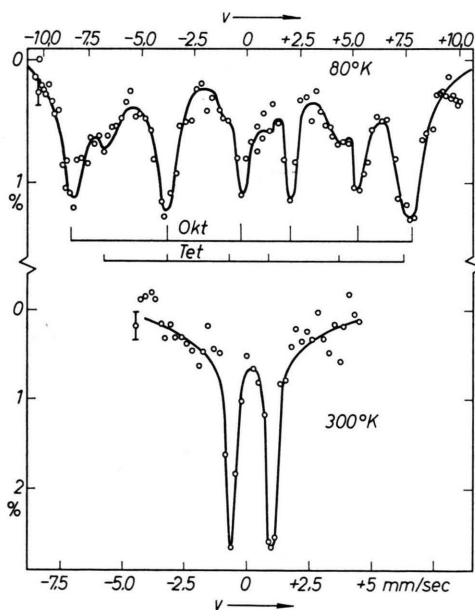


Abb. 1. Rückstoßfreie Kernresonanzabsorption der 14,4 keV- γ -Linie von Fe^{57} unterhalb ($T=80^\circ\text{K}$) bzw. oberhalb ($T=300^\circ\text{K}$) der CURIE-Temperatur als Funktion der relativen Geschwindigkeit zwischen Quelle und Absorber, gemessen an speziell hergestelltem $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Spektrum unter- bzw. oberhalb der CURIE-Temperatur, das an einem solchen Ferrit gemessen wurde, dargestellt. Wie man sieht, ist es durch den speziellen Sintervorgang gelungen, die Al^{3+} -Ionen hauptsächlich auf den Tetraederplätzen einzulagern ⁸. Das Spektrum weist darauf hin, daß auf den Tetraederplätzen nur noch eine geringe Eisenkonzentration herrscht.

Oberhalb der CURIE-Temperatur erhält man für Tetracalciumaluminatferrit das gleiche Spektrum wie für Dicalciumferrit (siehe Abb. 3). Wäre das Zweilinienspektrum durch verschiedene Isomerieverschiebung der γ -Linien von Ionen auf den beiden unterschiedlichen Gitterplätzen hervorgerufen, so müßte das Spektrum im Falle von Tetracalciumaluminatferrit stark asymmetrisch sein. Die Linie, die vom Tetraederplatz hervorgerufen werden sollte, müßte wegen der starken Besetzung dieses Platzes durch Al-Ionen fast verschwinden. Da das nicht der Fall ist, kann geschlossen werden, daß das Spektrum oberhalb der CURIE-Temperatur durch etwa gleiche Quadrupolaufspaltung bei wenig unterschiedlicher Isomerieverschiebung verursacht wird.

Bei gleicher Temperatur von Quelle und Absorber tritt eine Verschiebung des MÖSSBAUER-Spektrums auf, wenn die Kernradien des angeregten und des Grundzustands nicht gleich groß sind, und wenn die s-Elektronendichte am Kernort in Absorber und Quelle verschieden sind. Die Energiedifferenz, die gewöhnlich Isomerieverschiebung genannt wird, kann durch folgenden Ausdruck beschrieben werden ¹⁵:

$$\delta = \frac{2}{3} \pi Z e^2 [R_a^2 - R_g^2] [|\psi_s(0)_a|^2 - |\psi_s(0)_q|^2]. \quad (1)$$

In Gl. (1) bedeuten R_a^2 bzw. R_g^2 die mittleren quadratischen Kernradien des Fe^{57} -Kerns im angeregten bzw. im Grundzustand. $|\psi_s(0)_a|^2$ bzw. $|\psi_s(0)_q|^2$ sind die s-Elektronendichten am Kernort des Fe^{57} im Absorber und in der Quelle.

Das Fe^{3+} -Ion hat gegenüber dem Fe^{2+} -Ion ein 3d-Elektron weniger in seiner Hülle. Dadurch sind die 3s-Elektronen beim Fe^{2+} mehr abgeschirmt. Diese unterschiedliche Abschirmung erlaubt eine Bestimmung des Oxydationszustandes der Eisenionen auf Grund der Messung der Isomerieverschiebung ^{15, 16}.

Oberhalb der CURIE-Temperatur läßt sich aus dem Schwerpunkt des Spektrums nur eine mittlere Isomerieverschiebung für Fe^{57} auf den beiden Gitterplätzen bestimmen. Diese Werte sind als Funktion

¹⁵ L. R. WALKER, G. K. WERTHEIM u. V. JACCARINO, Phys. Rev. Letters **6**, 98 [1961].

¹⁶ W. KERLER, Z. Phys. **167**, 194 [1962]. — W. KERLER, W. NEUWIRTH u. E. FLUCK, Z. Phys. **175**, 200 [1963].

der Temperatur in Abb. 2 dargestellt. Der Wert bei 80°K wurde an Ferriten in Portlandzement gemessen. Durch Superparamagnetismus ist bei den fein verteilten Ferriten im Zement auch bei 80°K noch kein magnetisches Feld am Kernort mit Hilfe des MÖSSBAUER-Effektes meßbar¹¹. Unterhalb des CURIE-Punktes läßt sich aus dem 12-Linienspektrum (Abb. 1 und Abb. 3) wegen der unterschiedlichen

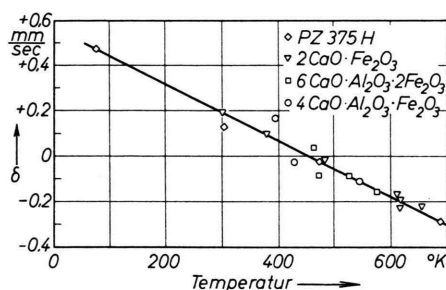


Abb. 2. Mittelwerte der Isomerieverschiebung δ auf den beiden Gitterplätzen, gemessen an drei verschiedenen Calciumaluminatferriten bei verschiedenen Temperaturen. Die Quelle Co^{57} in Pd hatte jeweils Zimmertemperatur. Einige Werte wurden an sehr feinverteilterm Ferrit, wie es im Zement vorkommt, gemessen. In dieser Form liegen die Ferrite superparamagnetisch vor.

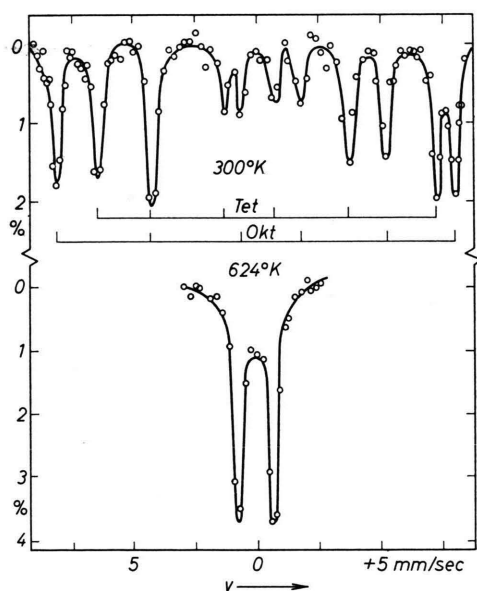


Abb. 3. Rückstoßfreie Kernresonanzabsorption der $14,4\text{ keV}$ - γ -Linie von Fe^{57} unterhalb ($T=300^\circ\text{K}$) bzw. oberhalb ($T=624^\circ\text{K}$) der CURIE-Temperatur als Funktion der relativen Geschwindigkeit zwischen Quelle und Absorber, gemessen an $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

magnetischen Felder (siehe 3.) die Isomerieverschiebung an den Tetraederplätzen von der an den Oktaederplätzen unterscheiden. Die Mittelwerte dieser beiden Werte sind ebenfalls in Abb. 2 eingetragen. Für Zimmertemperatur erhält man dafür übereinstimmend für alle 3 untersuchten Ferrite δ (Okt) $= +0,27\text{ mm/sec}$ und δ (Tet) $= +0,10\text{ mm/sec}$. Diese Werte sind charakteristisch für dreiwertige Eisenionen¹⁶.

Haben Quelle und Absorber die gleiche chemische Beschaffenheit, so tritt eine Verschiebung der Resonanzlinien dennoch auf, wenn die Proben sich auf verschiedenen Temperaturen befinden^{17, 18}. Diese temperaturabhängige relativistische Frequenzverschiebung wird quadratischer DOPPLER-Effekt genannt. Setzt man für die spezifische Wärme pro Atom C und für die Masse des Leuchtkerns m , so folgt für die Temperaturverschiebung¹⁶

$$d\delta'/dT = -C/(2mc) \quad (c = \text{Lichtgeschwindigkeit}) \quad (2)$$

δ' ist in Gl. (2) in Geschwindigkeitseinheiten (mm pro sec) einzusetzen. Für genügend hohe Temperaturen wird nach der klassischen Näherung ($C_v = 3k$) und nach Gl. (2)

$$d\delta'/dT = -0,73 \cdot 10^{-3} \cdot C_p/C_v \quad (\text{mm/sec}).$$

Damit erhält man für $C_p/C_v = 1,67$ in Übereinstimmung mit dem aus der Steigung der Geraden aus Abb. 2 gewonnenen Wert:

$$d\delta'/dT = -1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-1}.$$

2. Quadrupolaufspaltung

Herrscht am Ort des Leuchtkerns ein von Null verschiedener elektrischer Feldgradient, so spalten die Niveaus mit $I \geq 1$ auf¹⁹. Kerne mit $I=0$ und $1/2$ sind kugelsymmetrisch und treten deshalb mit einem elektrischen Feldgradienten nicht in Wechselwirkung. Die Elektronenfiguration der Fe^{3+} -Ionen ($3d^5$) führt zu einer sphärischen Ladungsverteilung. Deshalb kann der Feldgradient in den untersuchten Ferriten nur von den Gittereigenschaften herrühren. Durch die Polarisation der Elektronenhülle wird der effektive Feldgradient am Kernort um etwa einen Faktor 7 (Anti-shielding-Faktor) verstärkt²⁰. Der Abstand ε der beiden Linien im Spektrum oberhalb der

¹⁷ R. V. POUND u. G. A. REBKA, Phys. Rev. Letters **4**, 274 [1960].

¹⁸ B. D. JOSEPHSON, Phys. Rev. Letters **4**, 341 [1960].

¹⁹ M. H. COHEN u. F. REIF, Solid State Phys. **5**, 321 [1957].

²⁰ G. BURNS u. E. G. WIKNER, Phys. Rev. **121**, 155 [1961].

CURIE-Temperatur beträgt:

$2 \text{ CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\varepsilon_1 = (1,38 \pm 0,05) \text{ mm/sec.}$
$6 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3$	$\varepsilon_2 = (1,44 \pm 0,05) \text{ mm/sec.}$
$4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\varepsilon_3 = (1,64 \pm 0,05) \text{ mm/sec.}$

An den beiden ungleichen Gitterplätzen, die im Calciumaluminatferrit von Eisen eingenommen werden können, wurde etwa die gleiche Quadrupolaufspaltung gemessen. Die für die drei Eisenverbindungen angegebenen Werte sind Mittelwerte der an den beiden Gitterplätzen herrschenden Quadrupolaufspaltungen. Eine Temperaturabhängigkeit der Aufspaltung konnte innerhalb der Meßgenauigkeit nicht festgestellt werden.

Aus diesen Messungen kann nichts über das Vorzeichen von ε ausgesagt werden. Darauf wird im Zusammenhang mit der magnetischen Hyperfeinstrukturaufspaltung noch einmal eingegangen.

3. Magnetische Hyperfeinstrukturaufspaltung

Das magnetische Dipolmoment des 14,4 keV- und des Grundniveaus in Fe^{57} sind als $\mu_a = -(0,153 \pm 0,004) \text{ nm}$ (Kernmagneton) und $\mu_g = +(0,0903 \pm 0,0007) \text{ nm}$ bekannt²¹. Der HAMILTON-Operator für die Wechselwirkung zwischen Dipolmoment und am Kernort herrschendem Magnetfeld H ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$H_w = -(\bar{\mu} \bar{H}) = -g \mu_n \bar{I} \bar{H}. \quad (3)$$

Damit läßt sich das am Kernort herrschende magnetische Feld H aus der Hyperfeinaufspaltung errechnen. Es ist der Magnetisierung proportional. In Ferriten mit mehreren magnetischen Untergittern ist es möglich, die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung der einzelnen Untergitter zu bestimmen²².

Die Auswertung der bei verschiedenen Temperaturen unterhalb des CURIE-Punktes gemessenen Spektren ergab die in Abb. 4 aufgetragenen Werte. Es ist auffallend, daß das auf 0 °K extrapolierte Feld für den Gitterplatz mit Tetraederumgebung $H_0(\text{Tet})$ von dem mit Oktaederumgebung $H_0(\text{Okt})$ abweicht:

$$\begin{aligned} H_0(\text{Tet}) &= (505 \pm 10) \text{ kOe}, \\ H_0(\text{Okt}) &= (555 \pm 10) \text{ kOe}. \end{aligned}$$

Die Ergebnisse stimmen mit denen aus Messungen an YIG²³ sowie an ErIG und GdIG²⁴ überein. Da-

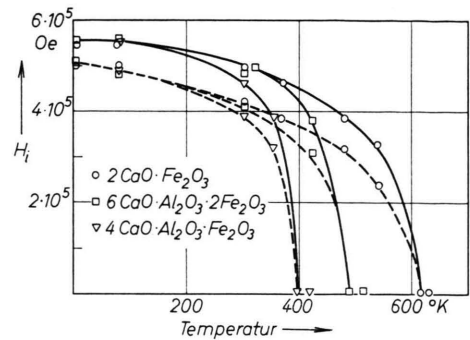


Abb. 4. Magnetfeld H_i am Kernort des Fe^{57} in den drei untersuchten Ferriten als Funktion der Temperatur. Das Magnetfeld, das an den Oktaederplätzen H_{Okt} gemessen wurde, ist stets größer als das bei gleicher Temperatur an den Tetraederplätzen herrschende Feld.

gegen strebt die Magnetisierung der beiden Untergitter in Li-Co-Ferrit und in $\text{BaO} \cdot 6 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ sowie in $\text{PbO} \cdot x \text{ Fe}_2\text{O}_3$ für $T = 0 \text{ °K}$ gegen denselben Wert²². Für die Werte von H_0 spielt die Zusammensetzung des Kristalls (für $0 \leq x \leq 0,5$) innerhalb der Meßgenauigkeit keine Rolle. Die CURIE-Temperatur fällt dagegen mit steigendem x , d. h. mit steigendem Aluminiumgehalt. Für die drei untersuchten Ferrite wurden folgende CURIE-Temperaturen gefunden:

$2 \text{ CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\Theta_1 = (615 \pm 4) \text{ °K},$
$6 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3$	$\Theta_2 = (490 \pm 5) \text{ °K},$
$4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\Theta_3 = (398 \pm 10) \text{ °K}.$

Sowohl die angegebenen Felder als auch die CURIE-Temperaturen sind an Ferriten mit statistischer Verteilung der Fe- und Al-Ionen auf den beiden Gitterplätzen gemessen. In einem Ferrit, in dem die Al^{3+} -Ionen bevorzugt die Tetraederplätze besetzen⁸, ist die Superaustauschwechselwirkung über die O^{2-} -Ionen von den Fe-Ionen auf Tetraederplätzen zu denen auf Oktaederplätzen weitgehend unterbunden. Die relative Besetzung der beiden Plätze mit Al^{3+} und Fe^{3+} kann aus Abb. 1 bestimmt werden. An einem solchen Ferrit mit $x = 0,5$ wurde ein auf 0 °K extrapoliertes magnetisches Feld an den beiden von Eisen besetzbaren Gitterplätzen gemessen, das wesentlich niedriger war, als das der Ferrite mit gleichmäßiger Verteilung der Eisenionen: $H'_0(\text{Tet}) = (420 \pm 10) \text{ kOe}$ und $H'_0(\text{Okt}) = (505 \pm 10) \text{ kOe}$ (s. Abb. 1). Ebenso

²¹ S. S. HANNA, J. HEBERLE, C. LITTLEJOHN, G. J. PERLOW, R. S. PRESTON u. D. H. VINCENT, Phys. Rev. Letters **4**, 177 [1960].

²² W. ZINN, S. HÜFNER, M. KALVIUS, P. KIENLE u. W. WIEDEMANN, Z. Angew. Phys. **17**, 147 [1964]. — G. RITTER, Z. Phys. **189**, 28 [1966].

²³ C. ALFF u. G. K. WERTHEIM, Phys. Rev. **122**, 1414 [1961].

²⁴ S. HÜFNER, P. KIENLE, W. WIEDEMANN, J. FREY u. W. ZINN, Proc. Intern. Conf. on Magnetism, Nottingham 1964.

ist die CURIE-Temperatur dieses speziell hergestellten Ferrits um etwa 130° herabgesetzt.

Während die Gesamtkonzentration der Eisenionen die CURIE-Temperatur empfindlich beeinflusst, hat sie innerhalb der Grenzen $0 \leq x \leq 0,5$ im Rahmen der Meßgenauigkeit keinen Einfluß auf die Werte von H_0 . Das auf $T = 0^\circ\text{K}$ extrapolierte Magnetfeld H_0 wird jedoch für beide Untergitter herabgesetzt, wenn man die Gleichverteilung der Fe^{3+} - und Al^{3+} -Ionen stört. Aus diesem Ergebnis und dem identischen CURIE-Punkt für die beiden Untergitter muß auf eine starke gegenseitige Kopplung der Untergitter geschlossen werden. Man kann den Beitrag zum Magnetfeld am Kernort von Fe^{57} durch die Kopplung zwischen den Untergittern proportional zur relativen Konzentration der Eisenionen in den beiden Untergittern ansetzen:

$$H(\text{Okt}, \text{Tet}) \sim C_{\text{Okt}} \cdot C_{\text{Tet}} = C_{\text{Okt}} (1 - C_{\text{Okt}}). \quad (4)$$

Den Extremalwert dieses Beitrags findet man mit diesem Ansatz aus:

$$\frac{dH(\text{Okt}, \text{Tet})}{dC_{\text{Okt}}} = 1 - 2 C'_{\text{Okt}} = 0, \quad (5)$$

$$C'_{\text{Okt}} = C'_{\text{Tet}} = 0,5. \quad (6)$$

Sind die Eisenionen auf die Tetraederplätze und die Oktaederplätze gleichmäßig verteilt, so erhält man nach (6) einen Extremwert (Maximum) für das magnetische Feld. Die Übereinstimmung mit unserem experimentellen Ergebnis bestätigt den Ansatz in Gl. (4).

Wie man z. B. aus Abb. 3 sieht, ist der magnetischen Hyperfeinstrukturaufspaltung noch eine Quadrupolwechselwirkung überlagert. Unterhalb des

CURIE-Punktes kann aus der Hyperfeinstruktur für die Quadrupolaufspaltung am Oktaederplatz ein negatives und am Tetraederplatz ein positives Vorzeichen bestimmt werden. Schließen der elektrische Feldgradient und die Richtung des Magnetfeldes einen Winkel ϑ ein, dann mißt man den vollen Wert der Quadrupolwechselwirkung nur oberhalb des CURIE-Punktes. Unterhalb des CURIE-Punktes erhält man unter der Annahme eines axialsymmetrischen Feldgradienten für $e q Q / (\mu H) \ll 1$ und für $I = 3/2$ durch das Experiment die Quadrupolaufspaltung ε'^{25} :

$$\varepsilon' = \frac{1}{2} \varepsilon (3 \cos^2 \vartheta - 1). \quad (7)$$

ε' hat für alle drei Ferrite die gleichen Werte: $\varepsilon'_{\text{Okt}} = -0,20 \text{ mm/sec}$ und $\varepsilon'_{\text{Tet}} = +0,38 \text{ mm/sec}$.

Aus den gemessenen Spektren oberhalb und unterhalb der CURIE-Punkte lassen sich für die beiden Gitterplätze mit Gl. (7) je zwei Winkel ϑ berechnen:

$$\begin{aligned} \vartheta_{\text{Tet}}(1) &= 60^\circ, & \vartheta_{\text{Tet}}(2) &= 50^\circ, \\ \vartheta_{\text{Okt}}(1) &= 66^\circ, & \vartheta_{\text{Okt}}(2) &= 45^\circ. \end{aligned}$$

Das Winkelpaar $\vartheta(1)$ ($\vartheta(2)$) ist unter der Annahme berechnet, daß ε' und ε ungleiches (gleiches) Vorzeichen haben. Trotz unterschiedlicher Werte ε für verschiedene Eisenkonzentrationen (siehe Abschnitt 2) stimmen die berechneten Winkel ϑ für die drei untersuchten Ferrite innerhalb der Grenzen $\pm 1^\circ$ überein.

Herrn Prof. Dr. Dr. H. MAIER-LEIBNITZ und Herrn Prof. Dr. Dr. H. RÜSCH danken wir dafür, daß sie die Zusammenarbeit, die zu diesen Ergebnissen führte, ermöglicht und gefördert haben. Für die Bereitstellung von Mitteln danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

²⁵ E. MATTHIAS, W. SCHNEIDER u. R. M. STEFFEN, Phys. Rev. **125**, 261 [1962].