

# Nachweis der verschiedenen Phasen und Phasenübergänge des Systems Fe-Ga im Konzentrationsbereich 25,7 bis 28,3 At-% Ga bei Temperaturen von 20 °C bis 720 °C mit Hilfe des Mössbauer-Effekts

K. Tiemann und J. Schmand

Institut für Kernphysik der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

Z. Naturforsch. 33 a, 644–650 (1978); eingegangen am 25. März 1978

*Detection of the Various Phases and Phase Transitions of the Iron-Gallium-System in the Range of Ga-Concentrations from 25.7 to 28.3 at% and Temperatures from 20 °C to 720 °C with the Mössbauer Effect*

Fe-Ga-absorbers, bcc-unordered at 20 °C, with 25,7, 27,0, and 28,3 at-% Ga were analyzed up to 720 °C with the Mössbauer effect in order to clear disagreements of former experiments of us with the then known phase diagrams. We found proofs for an ordering transition  $A_2$ – $DO_3$  between 180 and 260 °C, a transition  $DO_3$ – $L1_2$  between 280 and 380 °C, a transition  $L1_2$ – $DO_{19}$  in a small temperature interval at 610 °C, and a further one  $DO_{19}$ – $DO_3$  (or  $DO_{19}$ – $B_2$ ) at 630 °C. The temperature dependence of the magnetically induced  $L1_2$ -field gradient  $q$  was analyzed. Probably  $q$  is negative, while the direction of the magnetic field is parallel [1, 0, 0] in agreement with other experiments at low temperatures. Above 630 °C there seems to exist a further so far unknown ordered phase, which is probably non-cubic with at least two different Fe-sites. Our results are in considerable agreement with recently published phase diagrams, though some of our spectra allow different interpretations.

## 1. Einleitung

Bisherige Untersuchungen des Systems Fe-Ga mit unterschiedlichen Methoden [1–5] führten zum Teil zu widersprüchlichen Ergebnissen, die auch mit Mössbauer-Untersuchungen [6–8] nur teilweise in Einklang stehen. Speziell im Bereich der stöchiometrischen Zusammensetzung  $Fe_3Ga$  waren die Ergebnisse früherer temperaturabhängiger Mössbauer-Untersuchungen, die in unserem Institut durchgeführt wurden [9], nicht mit dem bis dahin bekannten Teilzustandsdiagramm [5] zu erklären.

In diesem Konzentrationsbereich existieren je nach thermischer Vorbehandlung der Proben offensichtlich Phasen mit krz-Struktur ( $A_2$ ,  $DO_3$ ) und eine kfz-geordnete Phase ( $L1_2$ ,  $Cu_3Au$ -Typ) nebeneinander. Auch hexagonale Phasen ( $A_3$ ,  $DO_{19}$ ) konnten in Elektronenbeugungsexperimenten nachgewiesen werden [10]. Einer Klärung dieser Widersprüche sollten unsere vorliegenden Mössbauer-Messungen an Fe-Ga-Proben im Konzentrationsbereich 25,7–28,3 At-% Ga dienen.

Nicht zuletzt aufgrund unserer Ergebnisse wurde 1974 im Max-Planck-Institut für Metallforschung

Stuttgart [11] damit begonnen, das System Fe-Ga erneut zu untersuchen. Die kürzlich veröffentlichten Ergebnisse von Köster und Gödecke [12] sind im wesentlichen im Einklang mit unseren Mössbauer-Messungen, wenn auch einige Diskrepanzen bestehen bleiben, wie unsere Diskussion zeigt.

## 2. Die Fe-Ga-Absorber

In unseren Fe-Ga-Proben mit 25,7 At-%, 27,0 At-% und 28,3 At-% Ga war Fe teilweise bis zu 6,1 At-% mit dem Mössbauer-Isotop  $^{57}Fe$  angereichert. Ein Teil der Proben wurde 195 h bei 1030 °C homogenisiert, dann 97 h bei 400 °C ausgelagert und anschließend in Wasser abgeschreckt. Danach sollten sie kfz-geordnet vom Typ  $L1_2$  sein [11]. Jedoch hatte nur  $FeGa_{25,7}$  diese Struktur, während die anderen Proben krz-ungeordnet waren, wie anschließende röntgenographische Untersuchungen ergaben [11].

Die anderen Proben wurden ebenfalls 195 h bei 1030 °C homogenisiert, dann jedoch 213 h bei 530 °C und anschließend 42 h bei 660 °C getempert, bevor sie in Wasser abgeschreckt wurden. Nach ähnlicher Behandlung erhielten Kawamiya et al. [8] kfz-geordnete Proben vom Typ  $DO_3$ . Unsere Proben waren jedoch alle krz-ungeordnet. Da unsere

---

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dr. J. Schmand, Institut für Kernphysik, Universität Münster, von-Esmarch-Str. 10a, D-4400 Münster.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Proben erst einige Monate nach Herstellung untersucht wurden, sind Auslagerungseffekte nicht auszuschließen.

### 3. Die Meßapparatur

Betrieb und absolute Geschwindigkeitseichung des benutzten Mössbauer-Spektrometers wurden bereits früher beschrieben [13].

Als Mössbauer-Quelle benutzten wir 5 mCi  $^{57}\text{Co}(\text{Pd})$ . Das kristalline Fe-Ga-Pulver wurde in dünnen Bornitrid-Taschen zu einem Absorber mit der effektiven Dicke  $T = 20$  aufgeschüttet. Dabei ist  $T = n^* f \sigma \beta$  mit  $n^*$  = Fe-Flächenbelegungsdichte,  $f$  = Debye-Waller-Faktor des Absorbers,  $\sigma$  = Kernresonanzwirkungsquerschnitt der 14,4 keV-Strahlung und  $\beta$  = Isotopenhäufigkeit von  $^{57}\text{Fe}$ .

Aufgrund früherer Untersuchungen [9] wußten wir, daß einige Phasenumwandlungen des Systems Fe-Ga nur äußerst träge ablaufen. Deshalb heizten wir die Absorber in jeweils 10 min auf die gewünschte nächsthöhere Temperatur auf und temperierten sie dann jeweils einen Tag vor Meßbeginn. Es ergaben sich pro Temperaturpunkt effektive Temperzeiten von 8,5 d für  $\text{FeGa}_{25,7}$  und 4 d für  $\text{FeGa}_{27,0}$  und  $\text{FeGa}_{28,3}$ . Die Temperaturkonstanz betrug  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Da der jeweilige Zustand des Systems stark von seiner thermischen Vorgeschiehte abhängt, verzichteten wir darauf, jeweils nach erfolgter Messung die Proben abzuschrecken und röntgenographisch zu untersuchen.

### 4. Temperaturbereiche

#### 4.1. Der Temperaturbereich $20^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$

Bei Zimmertemperatur zeigten alle krz-Proben stark verbreiterte Mössbauer-Linien (Abb. 1.1), wie sie für die ungeordnete  $\text{A}_2$ -Struktur mit höchstens geringem Ordnungsgrad auch schon von Newkirk und Tsui [6] gemessen wurden. Diese Linienstruktur bleibt bis ca.  $150 - 180^\circ\text{C}$  nahezu unverändert. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur setzt eine äußerst langsam ablaufende Umwandlung ein, die für alle untersuchten Ga-Konzentrationen bei ca.  $260^\circ\text{C}$  abgeschlossen zu sein scheint (Abbildung 1.2). Diese neue Spektrenform ist typisch für die krz-geordnete  $\text{DO}_3$ -Struktur [6, 8]. Im  $\text{DO}_3$ -Kristall sind 2 Fe-Plätze ausgezeichnet: der A-Platz hat als nächste Nachbarn 4 Fe- und 4 Ga-Atome, der D-Platz

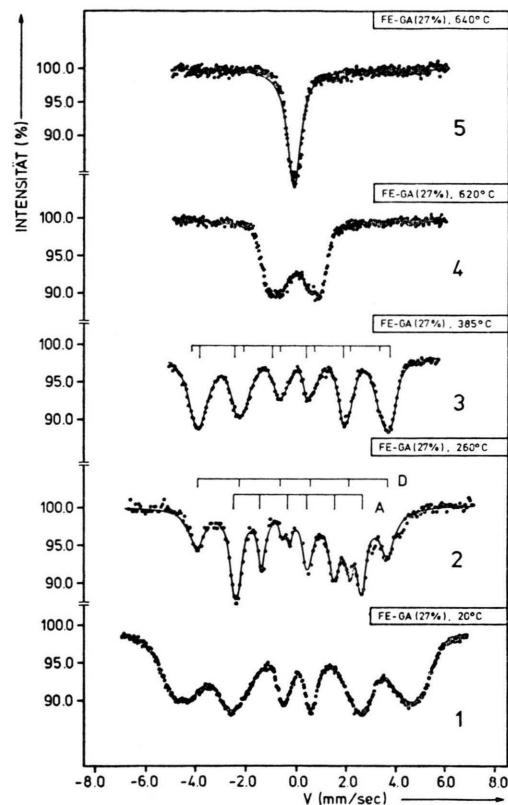


Abb. 1. Mössbauer-Spektren von  $\text{FeGa}_{27}$ -Absorbern, gemessen 1.1 bei  $20^\circ\text{C}$  und nach jeweiligem Aufheizen (s. Text), 1.2 bei  $260^\circ\text{C}$ , 1.3 bei  $385^\circ\text{C}$ , 1.4 bei  $620^\circ\text{C}$  und 1.5 bei  $640^\circ\text{C}$ .

8 Fe-Atome. Da der Curie-Punkt der  $\text{DO}_3$ -Phase in diesem Konzentrationsbereich bei ca.  $400^\circ\text{C}$  liegt [8], erhält man eine magnetische Hyperfeinstrukturauflösung und damit eine Überlagerung zweier Liniensexplets mit einem Intensitätsverhältnis von ca. 2:1 gemäß der Häufigkeitsverteilung der beiden Fe-Plätze. Die für die beiden Fe-Plätze bei  $20^\circ\text{C}$  wirksamen Magnetfelder  $H(0)$  differieren für  $\text{FeGa}_{27}$  um 100 kGs [6]. Für  $260^\circ\text{C}$  ergab unsere Messung für den A-Platz ( $-159 \pm 5$ ) kGs und für den D-Platz ( $-236 \pm 7$ ) kGs. Diese Spektrenform bleibt erhalten, wenn man die Proben von  $260^\circ\text{C}$  in ca. 3 h auf  $20^\circ\text{C}$  abkühlt, da die  $\text{DO}_3$ -Struktur sehr stabil ist. Zwischen  $260^\circ\text{C}$  und  $320^\circ\text{C}$  wandelt sich das Bild der Mössbauer-Spektren erneut. Man erhält ähnlich wie zwischen  $180^\circ\text{C}$  und  $240^\circ\text{C}$  komplexe Spektren, die nicht auszuwerten sind. Diese neue Umwandlung ist bei etwa  $380^\circ\text{C}$  abgeschlos-

sen. Charakteristisch für den Temperaturbereich bis 600 °C ist die Abbildung 1.3. Sie zeigt die Überlagerung zweier asymmetrischer Liniensexettts mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1, wie es für die kfz-geordnete L1<sub>2</sub>-Phase charakteristisch ist [8]. Bei dieser Phase sind kristallographisch alle Fe-Plätze gleich. Durch den Mössbauer-Effekt werden jedoch 2 Fe-Plätze unterscheidbar, an denen das innere Magnetfeld  $H(0)$  und der axialsymmetrische elektrische Feldgradient  $q$ , der magnetisch induziert ist, am

Kernort unter verschiedenen Winkeln  $\Theta$  zueinander stehen.

Sind  $g$  das gyromagnetische Verhältnis,  $\mu_K$  das Kernmagneton,  $H(0)$  das innere Magnetfeld,  $I$  der Kernspin,  $m_I$  die magnetische Kernspinquantenzahl,  $e$  die Elementarladung,  $q(0)$  der elektrische Feldgradient am Kernort,  $Q$  das Kernquadrupolmoment und  $\Theta$  der Winkel zwischen  $H(0)$  und  $q(0)$ , so lassen sich unter der Voraussetzung, daß  $|e^2 q Q| \ll |\mu H|$  ist, in erster Näherung die Energieeigenwerte des angeregten Mössbauer-Niveaus angeben [14]:

$$E_{m_I} = -g \mu_K H m_I + (-1)^{|m_I|+1/2} \cdot \frac{e^2 q Q}{4} \left( \frac{3 \cos^2 \Theta - 1}{2} \right) \quad (1)$$

$$:= -g \mu_K H m_I + \begin{cases} N_0(m_I, \Theta) & \text{"intensitätsärmeres} \\ & \text{Sextett",} \\ N_1(m_I, \Theta') & \text{"intensitätsreicheres} \\ & \text{Sextett".} \end{cases}$$

In dem kubischen L1<sub>2</sub>-Kristall sind die Richtungen leichter Magnetisierung [1, 1, 1], [1, 1, 0] und [1, 0, 0]. Die Richtung von  $q$  ist die der Flächennormalen der kubischen Grundzelle für alle Fe-Atome, d. h. parallel zur Achse der höchsten Symmetrie. Bei einer Magnetisierungsrichtung längs [1, 1, 1] ist für alle Fe-Atome  $\cos \Theta = 1/\sqrt{3}$  und daher vom Mössbauer-Effekt her nur ein einzelnes Liniensexett zu erwarten. Für die beiden anderen Richtungen sind 2 Fe-Plätze mit einer Häufigkeitsverteilung von 2:1 zu erwarten und damit eine Überlagerung von zwei Liniensexettts wie bei den von uns gemessenen Spektren (Abbildung 1.3).

Je nach Vorzeichen von  $q$  ergeben sich für beide Magnetisierungsrichtungen je zwei Möglichkeiten der relativen Lagen der angeregten Kernenergieniveaus zueinander. Gelingt es, die gemessenen Mössbauer-Spektren in zwei Sextetts aufzulösen, so kann rechnerisch der Einfluß der Quadrupolbeimischung eliminiert und das ungestörte Sextett berechnet werden. Die 4 möglichen Fälle lassen sich dann auf insgesamt 2 je nach Vorzeichen von  $q$  reduzieren [8, 15].

Eine Auflösung derart eng liegender Liniendoublets ist äußerst problematisch und i. allg. mit großen Fehlern behaftet. Wir bestimmten zunächst aus den Intensitätsverhältnissen der Mössbauer-Spektren bei verschiedenen Absorbertemperaturen [16] die Debye-Temperatur der L1<sub>2</sub>-Phase mit  $\Theta_D = 460$  K, die nahezu der Debye-Temperatur der kfz-Phase von reinem Fe (450 K) entspricht. Obwohl dieses Verfahren [16] nur für gut aufgelöste Linien exakt anwendbar ist, erschien es uns auch für unsere

Liniendoublets zulässig, da die Linienabstände nur äußerst gering waren und sich nur unwesentlich mit der Temperatur änderten. Unter Zugrundelegung des Debye-Modells [17] wurden mit  $\Theta_D$  der Debye-Waller-Faktor des Absorbers und seine Temperaturabhängigkeit bestimmt. Damit ließen sich relativ exakt die effektiven Absorberdicken und die theoretischen Linienbreiten und Intensitätsverhältnisse des intensitätsärmeren und -reichersten Sextetts der L1<sub>2</sub>-Phase berechnen. Mit diesen Parametern wurden theoretisch berechnete 12-Linienspektren visuell an die gemessenen Spektren angepaßt. Die Anpassung erfolgte im „on-line-Betrieb“ auf einer Hewlett-Packard-Verbundrechneranlage mit angeschlossenem Sichtschirm [18]. Bei der Anpassung wurde maximal eine 15proz. Abweichung der Linienbreiten- und Intensitätsverhältnisse von den berechneten Werten zugelassen. Die Abb. 1.3 zeigt das Ergebnis eines solchen visuellen Fits. Die so bestimmten Fitparameter wurden dann mit einem normalen Least-Square-Fitprogramm auf ihre absoluten Fehler überprüft, die für die Linienabstände der Doublets den sehr guten Wert von  $\pm 0,005$  mm/s ergaben. Zusätzlich wurden die Linienabstände der Doublets noch unter Berücksichtigung der effektiven Absorberdicke mit einem in unserem Institut entwickelten Verfahren [19] korrigiert. Hiermit lassen sich die realen Linienlagen bis zu einer effektiven Absorberdicke von  $T = 30$  mit einem Fehler von nur 1% reproduzieren, wenn als Fitkurven bei schlecht aufgelösten Liniendoublets Lorentz-Linien verwendet werden.

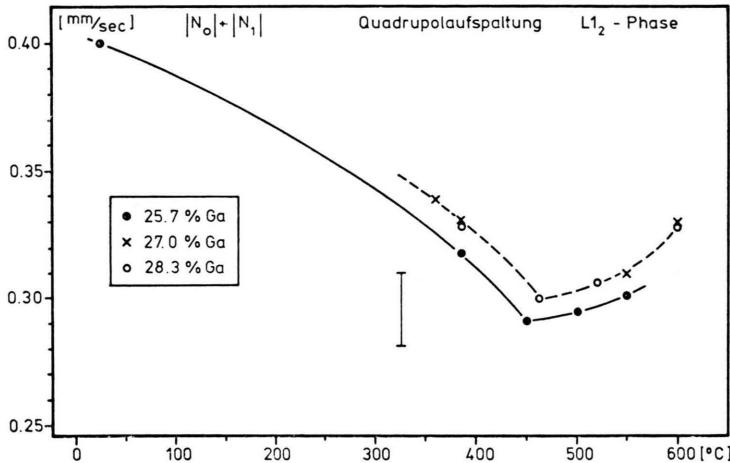


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Größe  $|N_0| + |N_1|$  (s. Text) als Maß für die Quadrupolaufspaltung.

Ein Maß für die Quadrupolaufspaltung ist die Größe  $|N_0| + |N_1|$  aus Gleichung 1. Sie nimmt mit zunehmender Temperatur zunächst stetig ab, wird aber ab  $450\text{ }^\circ\text{C}$  für alle untersuchten Ga-Konzentrationen wieder größer (Abbildung 2). Erklären können wir uns diesen für alle Messungen identischen Befund nur durch die Annahme, daß der Ordnungsgrad der  $\text{L}1_2$ -Phase oberhalb von  $450\text{ }^\circ\text{C}$  stetig geringer wird. Das führt zu einer Verbreiterung der Mössbauer-Linien, was aber in unserem Modell nicht berücksichtigt wird. Eine optimale visuelle Anpassung der Fitkurven wird in unserem Verfahren aber durch eine leichte Vergrößerung des Linienabstands im Dublett erreicht. Wir glauben daher, daß dieses

Anwachsen der Größe  $|N_0| + |N_1|$  durch unser Auswerteverfahren vorgetäuscht wird. Aus den visuellen Fits und der Berechnung des ungestörten Sextetts ergab sich ein Kernenergieniveauschema wie in Abbildung 3. Unsere Messungen lassen nur noch zwei Kombinationen zu:

- a)  $q > 0$  mit  $H(0) \parallel [1, 1, 0]$ ,  $|N_0| = 2|N_1|$ .
- b)  $q < 0$  mit  $H(0) \parallel [1, 0, 0]$ ,

Da aufgrund metallkundlicher Überlegungen bezüglich der Kristallanisotropiekonstanten hier die  $[1, 0, 0]$ -Richtung der spontanen Magnetisierung die wahrscheinlichere ist [8], muß demnach  $q < 0$  sein.

Wie gezeigt wurde [6, 20], ist innerhalb eines Einphasengebietes die Größe  $\delta H/\delta c|_{T=\text{const}}$  konstant ( $c = \text{Ga-Konzentration}$ ). D. h. die inneren Magnetfelder, dargestellt in Abhängigkeit von der Tempe-

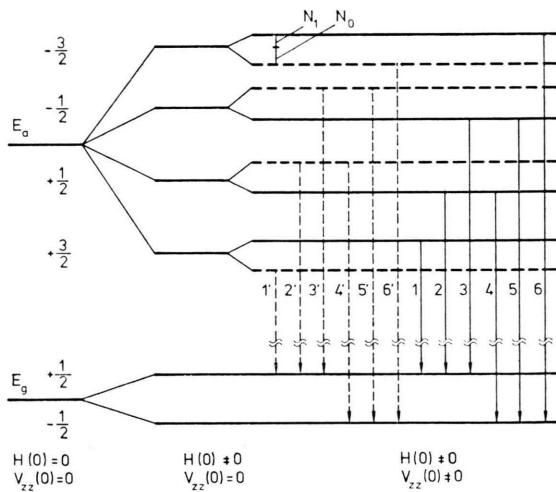


Abb. 3. Energieaufspaltung der  $^{57}\text{Fe}$ -Kernniveaus als Folge eines Magnetfeldes  $H(0)$  und eines elektrischen Feldgradienten  $q(0)$  am Kernort.

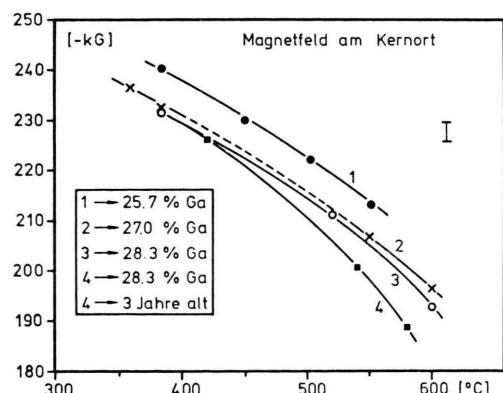


Abb. 4. Temperaturverlauf der inneren Magnetfelder  $H(0)$  im Bereich der  $\text{L}1_2$ -Phase für verschiedene Ga-Konzentrationen.

ratur, verlaufen für gleiche  $\Delta c$  mit gleichen Abständen  $\Delta H$  parallel zueinander. Wie Abb. 4 zeigt, ist dies für  $\text{FeGa}_{25.7}$  und  $\text{FeGa}_{27}$  der Fall, jedoch nicht für  $\text{FeGa}_{28.3}$ . Es ist daher fraglich, ob das  $\text{L}1_2$ -Einphasengebiet tatsächlich bis zu  $\text{FeGa}_{30}$  vorliegt, wie bisher angenommen wurde [8]. Die Temperaturabhängigkeit der Größe  $|N_0| + |N_1|$  in Abb. 2 zeigt übrigens einen ähnlichen Befund.

#### 4.2. Der Temperaturbereich $600^\circ\text{C} - 720^\circ\text{C}$

In einem schmalen Temperaturbereich um  $610^\circ\text{C}$  wandelt sich das Aussehen der Mössbauer-Spektren erneut für alle untersuchten Ga-Konzentrationen. Das 12-Linienspektrum geht in wenigen Minuten in ein Spektrum wie in Abb. 1.4 über. Diese Spektrenform (siehe auch die Abkühlungsspektren in Abb. 5) ist charakteristisch für eine ferromagnetische Phase mit verbreiterten Linien bei Temperaturen kurz unterhalb des Curie-Punktes. Couderc et al. [10] wiesen an aus diesem Temperaturbereich abgeschreckten Proben eine hexagonal-geordnete Phase vom Typ  $\text{DO}_{19}$  nach. Der Curie-Punkt dieser Phase liegt für  $\text{FeGa}_{27}$  bei etwa  $620^\circ\text{C}$  [12]. Es liegt nahe, das Spektrum in Abb. 1.4 dieser Struktur zuzuordnen. Die Schnelligkeit der Umwandlung ist dadurch zu erklären, daß  $\text{DO}_{19}$  aus  $\text{L}1_2$  lediglich durch Änderung der Stapelfolge ABCA... nach ABAB... hervorgeht. Im  $\text{DO}_{19}$ -Kristall haben alle Fe-Atome die gleiche asymmetrische Umgebung bezüglich der nächsten Nachbarn. Die hierdurch verursachte Quadrupolaufspaltung führt zusammen mit der magnetischen Aufspaltung zu einer Linienvielfachheit. Ab  $630^\circ\text{C}$  zeigte sich bei  $\text{FeGa}_{27}$  eine Einzellinie, die wahrscheinlich einer krz-Phase [20] zuzuordnen ist, da die Curie-Punkte von  $\text{A}_2$  und  $\text{DO}_3$  unterhalb von  $600^\circ\text{C}$  liegen und der von  $\text{L}1_2$  bei ca.  $720^\circ\text{C}$ . Um die  $\text{DO}_{19}$ -Phase kann es sich nicht handeln, da erstens wegen der hexagonalen Struktur nach dem Überschreiten des Curie-Punktes wahrscheinlich ein Liniendublett zu erwarten wäre, und zweitens der Temperaturverlauf der Isomerieverziehung einen deutlichen Sprung aufweist, wie er charakteristisch für eine Phasenumwandlung ist. Für  $\text{FeGa}_{25.7}$  und  $\text{FeGa}_{28.3}$  liegt diese Umwandlungstemperatur ca.  $10^\circ$  niedriger. Diese Umwandlung ist offensichtlich reversibel. Kühlt man Proben von  $660^\circ\text{C}$  auf  $625^\circ\text{C}$  bzw.  $610^\circ\text{C}$  mit  $15^\circ/\text{min}$  ab, so erhält man Spektren wie in Abbildung 5. Offensichtlich läßt sich die  $\text{DO}_{19}$ -Phase unterkühlen, da man auch bei weiterer Abkühlung auf  $600^\circ\text{C}$  nicht wieder die 12-Lini-

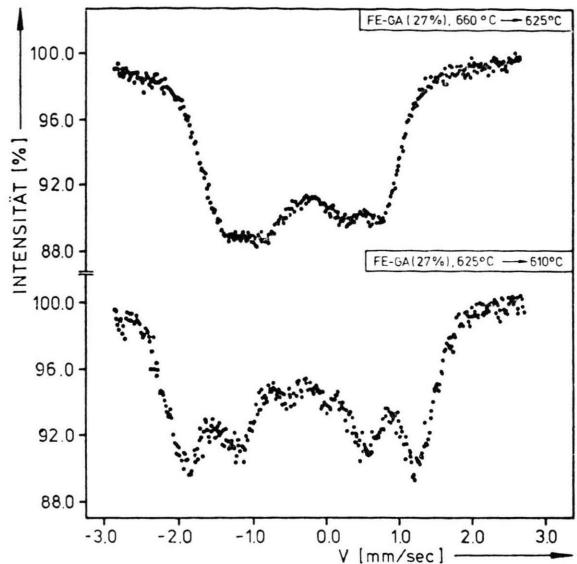


Abb. 5. Mössbauer-Spektren eines  $\text{FeGa}_{27}$ -Absorbers, oben: von  $660^\circ$  auf  $625^\circ\text{C}$ , unten: von  $625^\circ$  auf  $610^\circ\text{C}$  abgekühlt.

spektren der  $\text{L}1_2$ -Phase erhält, d. h.  $\text{DO}_{19}$  ist sehr stabil.

Bei  $\text{FeGa}_{25.7}$  und  $\text{FeGa}_{28.3}$  konnten wir oberhalb von  $620^\circ\text{C}$  einen äußerst träge ablaufenden Ausscheidungsprozeß beobachten, der für  $\text{FeGa}_{25.7}$  in Abb. 6 gezeigt wird. Bei  $620^\circ\text{C}$  sieht man nach 24 h Temperung zunächst die Überlagerung einer Einzellinie und Nebenlinien (Abbildung 6.1). Tempert man die Probe jedoch 88 h und mißt dann, so sind die Nebenlinien, die wahrscheinlich von der  $\text{DO}_{19}$ -Phase stammen, nahezu verschwunden (Abbildung 6.2). Nach einer weiteren Woche Temperung bilden sich neben der Einzellinie neue Linien aus. Bei  $660^\circ\text{C}$  sind auf jeder Seite der Einzellinie bereits deutlich je zwei neue Linien entstanden (Abbildung 6.3). Diese Struktur konnten wir bis  $720^\circ\text{C}$ , der Temperaturgrenze unseres Ofens, beobachten. Mit zunehmender Temperatur nahm die Intensität der Mittellinie erheblich stärker ab als die der Seitenlinien. Bei  $720^\circ\text{C}$  war die Mittellinie nahezu verschwunden. Da der Linienabstand der vier neuen Linien untereinander über einen Temperaturbereich von  $100^\circ$  nahezu konstant blieb, kann es sich nicht um ein schlecht aufgelöstes Liniensexett einer magnetischen Hyperfeinstrukturaufspaltung handeln (etwa der  $\text{L}1_2$ -Phase). Wahrscheinlicher ist eine Quadrupolaufspaltung. Ist diese Interpretation richtig, so scheidet sich aus dem (wahrscheinlich) krz-Kristall,

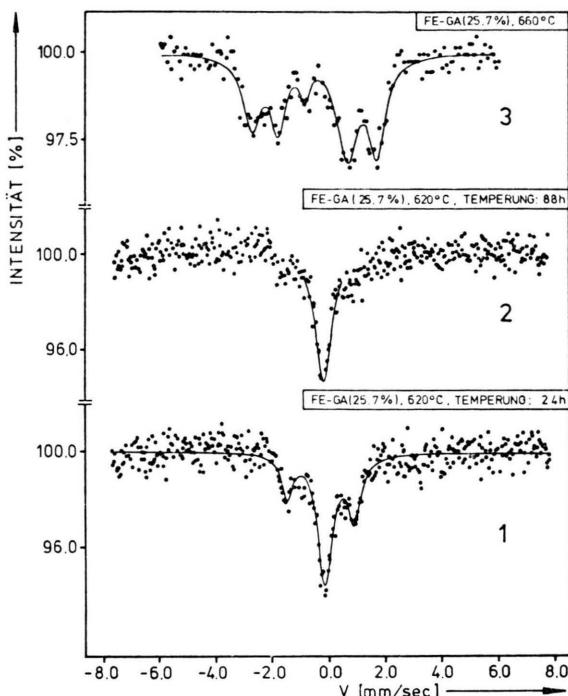


Abb. 6. Mössbauer-Spektren eines  $\text{FeGa}_{25,7}$ -Absorbers, gemessen 6.1 nach 24 h Temperung bei  $620^\circ\text{C}$ ; 6.2 nach 88 h Temperung bei  $620^\circ\text{C}$ ; 6.3 bei  $660^\circ\text{C}$ .

der für die Mittellinie verantwortlich ist, eine nicht kubisch geordnete Phase aus, die mindestens zwei ausgezeichnete Fe-Plätze hat.

Eine ähnliche, allerdings nicht so ausgeprägte Umwandlung konnten wir bei  $\text{FeGa}_{28,3}$  beobachten. Dort wandelt sich das Dublett zwischen  $610$  und  $620^\circ\text{C}$  zunächst in eine Einzellinie um. Ab  $640^\circ\text{C}$  konnten wir ein ähnliches Spektrum wie in Abb. 6.3 beobachten. Bei  $\text{FeGa}_{27}$  stellte sich diese Umwandlung bis  $675^\circ\text{C}$  auch nach mehrwöchigem Tempern nicht ein. Aus den Mössbauer-Spektren ist eine weitergehende Interpretation ohne zusätzliche metallkundliche Untersuchungen nicht möglich.

## 5. Diskussion

Ein Vergleich unserer Ergebnisse mit den neuesten Untersuchungen von Köster und Gödecke [12] zeigt weitgehende Übereinstimmung. Jedoch stehen einige unserer Spektren im Widerspruch zu dem dort angegebenen Gleichgewichtsdiagramm:

So sollten unsere Proben  $\text{FeGa}_{27}$ ,  $\text{FeGa}_{28,3}$  und auch vorwiegend  $\text{FeGa}_{25,7}$  zwischen  $400$  und  $600^\circ\text{C}$  aus der  $\text{Ll}_2$ -Phase bestehen [12]. Wie zuvor dargelegt, müßten dann die inneren Magnetfelder als

Funktion der Temperatur mit gleichen Abständen  $\Delta H$  zueinander verlaufen. Wie Abb. 4 zeigt, ist das nicht für  $\text{FeGa}_{28,3}$  der Fall, während der Abstand der übrigen Kurven mit anderen Messungen [8] übereinstimmt. Eine mögliche Folgerung daraus ist, daß die Ga-reiche Phasengrenze von  $\text{Ll}_2$  bei geringeren Ga-Konzentrationen liegt als 29 At-% [12] oder gar 30 At-% [8].

Die bei [12] beobachtete Phasengrenze  $\text{DO}_{19} - \text{B}_2'$  bei  $680^\circ\text{C}$  und  $\text{FeGa}_{27}$  liegt erheblich höher als der von uns bei  $630^\circ\text{C}$  gemessene Übergang des  $\text{DO}_{19}$ -Spektrums in eine Einzellinie. Wie in Abschn. 4.2 dargelegt, weist der von uns beim Erreichen der Curie-Temperatur gemessene Sprung der Isomerieverschiebung hier schon auf eine Phasenumwandlung hin.

Nach dem Gleichgewichtsdiagramm [12] sollte das  $\text{Ll}_2$ -Einphasengebiet bis ca.  $610^\circ\text{C}$  reichen. Der Anstieg der Quadrupolaufspaltung (Abb. 2), den wir durch eine bei  $450^\circ\text{C}$  einsetzende zunehmende Unordnung der  $\text{Ll}_2$ -Phase erklären, könnte auch die Folge einer partiellen Umwandlung  $\text{Ll}_2 - \text{DO}_{19}$  sein. Gestützt wird diese Vermutung durch folgende Beobachtung: Bei den 12-Linienspektren der  $\text{Ll}_2$ -Phase ist bei  $550$  und  $600^\circ\text{C}$  eine leichte anomale Intensitätszunahme der Linien zu beobachten, deren Lagen genau mit den Lagen der intensitätsreichsten Linien der  $\text{DO}_{19}$ -Spektren (Abb. 5) übereinstimmen, die wir durch Unterkühlung gewannen. Auch der von uns gemessene, nichtlineare Temperaturverlauf der Isomerieverschiebung zwischen  $400$  und  $600^\circ\text{C}$  spricht gegen ein Einphasengebiet. Wahrscheinlich setzt eine partielle Umwandlung  $\text{Ll}_2 - \text{DO}_{19}$  schon unterhalb von  $500^\circ\text{C}$  ein.

Ebenso ist unser Spektrum in Abb. 6.3 nicht mit dem neuen Zustandsdiagramm [12] erklärbar, demzufolge  $\text{FeGa}_{25,7}$  zwischen  $605$  und  $670^\circ\text{C}$  ein 2-Phasengebiet ( $\text{DO}_3 + \text{DO}_{19}$ ) durchlaufen und dann in  $\text{B}_2'$  übergehen sollte. Die Curie-Temperaturen der  $\text{DO}_{19}$ -Phase sollen auf einer Geraden zwischen  $647^\circ\text{C}$  (26,2 At-% Ga) und  $540^\circ\text{C}$  (29,2 At-% Ga) liegen [12]. Gegen eine Zuordnung der mittleren Linie in Abb. 6.3 zur dort paramagnetischen  $\text{DO}_3$ - und der anderen Linien zur dort ferromagnetischen  $\text{DO}_{19}$ -Struktur spricht neben anderen Gründen am meisten, daß die Linienabstände, die bei einer ferromagnetischen Struktur direkt proportional der Magnetisierung sind, mit zunehmender Temperatur trotz der Nähe des Curie-Punktes bis  $720^\circ\text{C}$  konstant bleiben. Außerdem ändert sich die Spektrums-

form nicht beim Überschreiten der Curie-Temperatur bei ca. 660 °C. Dagegen zeigt die Isomerieverziehung der mittleren Linie bei ca. 650 °C einen deutlichen Sprung, wie er normalerweise nur bei Phasenübergängen gemessen wird ( $\text{DO}_3 - \text{B}_2'$ ?).  $\text{B}_2'$ , eine noch nicht bestimmte Modifikation der krz- $\text{B}_2$ -Phase, sollte jedoch keine Quadrupolaufspaltung zeigen. So deutet das Mössbauer-Spektrum eher auf eine nicht-kubische, geordnete Phase mit wenigstens zwei unterschiedlichen Fe-Plätzen hin.

Dem Landesamt für Forschung Nordrhein-Westfalen danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. — Herrn Prof. Dr. E. Huster danken wir für sein stets förderndes Interesse an unserer Arbeit. — Herr Prof. Dr. B. Predel, Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart, präparierte die Fe-Ga-Proben und stellte sie uns zur Verfügung. Hierfür sowie für zahlreiche klärende Diskussionen und Hinweise bei der Interpretation unserer Meßergebnisse danken wir ihm sehr.

- [1] E. Wachtel u. J. Maier, Z. Metallkde. **58**, 885 (1967).
- [2] C. Dasarathy, J. Iron Steel Inst. **202**, 51 (1964).
- [3] H.-G. Meissner u. K. Schubert, Z. Metallkde. **56**, 523 (1965).
- [4] H. Wagini, Z. Naturforsch. **22a**, 143 (1967).
- [5] B. Predel, W. Schwermann u. W. Gust, Metall **25**, 1002 (1971).
- [6] L. R. Newkirk u. C. C. Tsuei, Phys. Rev. **4B**, 4046 (1971).
- [7] I. Vincze u. L. Cser, Phys. Stat. Sol. **35**, K 25 (1969).
- [8] N. Kawamiya, K. Adachi u. Y. Nakamura, J. Phys. Soc. Japan **33**, 1318 (1972).
- [9] R. Lücking, Staatsexamensarbeit, Institut für Kernphysik, Münster 1972.
- [10] J.-J. Couderc, J. Bras u. M. Fagot, C. R. Acad. Sci. Paris **272**, Ser. B, 781 (1971).
- [11] B. Predel, Priv. Mitteilung (1974).
- [12] W. Köster u. T. Gödecke, Z. Metallkde. **68**, 582 (1977); **68**, 661 (1977) und **68**, 758 (1977).
- [13] R. Fritz u. D. Schulze, Nucl. Instrum. Meth. **62**, 317 (1968).
- [14] G. K. Wertheim, Moessbauer Effect, Acad. Press, London 1964.
- [15] K. Tiemann, Dipl. Arbeit, Institut für Kernphysik, Münster 1974.
- [16] D. A. Shirley u. M. Kaplan, Phys. Rev. **123**, 816 (1961).
- [17] H. Wegener, Der Mössbauer-Effekt, BI **2/2a** (1966).
- [18] Arbeitsbericht 1973/76, Institut für Kernphysik, Münster.
- [19] L. Lammers, Dipl. Arbeit, Institut für Kernphysik, Münster 1974.
- [20] I. Vincze u. A. T. Aldred, Phys. Rev. **9B**, 3845 (1974).