

Mössbauerspektroskopi
av $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ och $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Tomas Ek, 35868

Avhandling Pro Gradu

Åbo Akademi

Fakulteten för naturvetenskaper och teknik

Fysik

Handledare: Johan Lindén och Fredrik Lindroos

2019

Abstrakt

Spinellstrukturer innehållande nickel och zink, spelar en viktig roll i dagens nanoteknik och forskningen inom medicin- och teknikindustrin. Det är framförallt de magnetiska och elektriska egenskaperna hos dessa strukturer som gör dem till mycket intressanta forskningsobjekt.

Mössbauerspektroskopin, som baserar sig på en rekylfri emission eller absorption av gammastrålning, möjliggör observationer av energiskillnader på ca. 10^{-8} eV. Metoden är därför mycket lämplig för att undersöka magnetiska egenskaper och hyperfinstrukturen för olika ämnen som innehåller järn.

I detta arbete analyserades pulveriserade prov av spinellerna $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ och $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, med Mössbauerspektroskopi. Syftet med detta arbete var att, med hjälp av Mössbauerspektroskopi, undersöka de båda provens hyperfinstruktur och samtidigt förklara hur de båda proven är uppbyggda och vilka växelverknings som finns mellan de olika atomerna i proven.

Mätningar med och utan ett externt magnetfält gjordes för de båda proven vid totalt åtta olika temperaturer mellan 77 K och 315 K. Det erhållna mätdata anpassades med hjälp av ett datorprogram till ett färdigt spektrum och samtidigt gav anpassningsprogrammet mätvärden för de olika Mössbauerparametrarna: isomeriförskjutningen, kvadrupolkopplingskonstanten och magnetfältet.

Anpassningarna resulterade i totalt sju olika komponenter för $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provet och sex komponenter för $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provet. Varje komponent motsvarar positionen för en järnatom i provets gitterstruktur. På basen av isomeriförskjutningen kunde man dra slutsatsen att båda proven innehöll Fe^{3+} järn med spin $5/2$ eller spin $3/2$.

För $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provet uppvisade kvadrupolkopplingskonstanten för komponent två att provet innehöll en hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) förorening. Magnetfältet för de båda proven avtog då temperaturen ökade, vilket överensstämde väl med teoretiska

värden. Anpassningen resulterade också i en paramagnetisk komponent för både $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ och $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provet.

I arbetet gavs också en redogörelse för $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ och $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provens struktur och de olika jonernas positioner i enhetscellen. Till slut gjordes även en jämförelse mellan teoretiska beräkningar, baserade på binomialfördelningen och experimentella värden, som baserades på arean av de olika spektrallinjerna för $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provet. Någon tydlig överensstämmelse mellan binomialfördelningens resultat och de experimentella värdena kunde dock inte ses.

Innehåll

| | |
|--|-----------|
| Abstrakt | i |
| 1 Inledning | 1 |
| 2 Fysikalisk Bakgrund | 2 |
| 2.1 Energiprocesser och resonansfenomen | 2 |
| 2.1.1 Rekyleffekten och spektrumbreddning | 2 |
| 2.1.2 Naturlig linjebreddning | 4 |
| 2.1.3 Överföring av energi och rörelsemängd till en kristall | 5 |
| 2.1.4 Debyemodellen | 6 |
| 2.1.5 Mössbauerspektrum | 6 |
| 2.2 Hyperfinstruktur | 7 |
| 2.2.1 Isomeriförskjutning | 8 |
| 2.2.2 Elektrisk kvadrupolspjälkning | 10 |
| 2.2.3 Magnetisk hyperfinstruktur | 12 |
| 2.2.4 Kombinerad kvadrupol och magnetisk växelverkan | 13 |
| 2.3 Spinellstrukturen | 13 |
| 2.4 Kristallfältsteori | 14 |
| 2.5 Dubbelexchange och Superexchange | 16 |
| 3 Mössbauer mätmetoden | 18 |
| 3.1 Mätapparat | 18 |
| 3.2 Proven | 21 |
| 3.3 Mätningen | 21 |
| 4 Resultat | 22 |
| 4.1 $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 22 |
| 4.1.1 Isomeriförskjutning | 23 |
| 4.1.2 Kvadrupolspjälkning | 25 |
| 4.1.3 Magnetfält | 27 |
| 4.1.4 Linjeintensitet | 28 |
| 4.2 $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 31 |

| | | |
|----------|-------------------------------|-----------|
| 4.2.1 | Isomeriförskjutning | 32 |
| 4.2.2 | Kvadrupolspjälkning | 33 |
| 4.2.3 | Magnetfält | 35 |
| 4.2.4 | Linjeintensitet | 36 |
| 5 | Diskussion | 39 |
| 5.1 | Komponenteras antal | 39 |
| 5.2 | Isomeriförskjutning | 40 |
| 5.3 | Kvadrupolspjälkning | 40 |
| 5.4 | Magnetfältet | 41 |
| 5.5 | Linjeintensitet | 42 |
| 5.6 | Provens struktur | 43 |
| 6 | Slutsats | 46 |
| | Litteraturförteckning | 47 |
| | Bilagor | 49 |
| A | Mössbauerparametrar | 50 |

Kapitel 1

Inledning

Spineller med den allmänna formeln AB_2O_4 , där A jonen består av en eller flera metalljoner och B jonen består av järn, uppvisar mycket gynsamma magnetiska och elektriska egenskaper. De används därför bland annat i tillverkningen av datorkomponenter, inom satellitindustrin och i olika minneskomponenter. [1]

I detta arbete undersöks spinellerna $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ och $Ni_{0,5}Zn_{0,3}Co_{0,2}Fe_2O_4$, med hjälp av Mössbauerspektroskopi. Mössbauerspektroskopin baserar sig på en rekylfri emission eller absorption av gammastrålning och kan användas för att undersöka magnetiska egenskaper och hyperfinstrukturen för olika prov som innehåller järn.

I kapitel 2 presenteras den fysikaliska bakgrunden till Mössbauerspektroskopin. En beskrivning över de olika Mössbauerparametrarna: isomeriförskjutning, kvadrupolkopplingskonstant och magnetfält ges och därefter följer en kort redogörelse för spinellstrukturen och kristallfältsteorin. Slutligen förklaras begreppen dubbelexchange och superexchange.

Mätmetoderna och själva mätapparaturen beskrivs i kapitel 3. I kapitel 4 presenteras resultaten av mätningarna och anpassningen av mätdata för de båda proven. En teoretisk beräkning av sannolikheterna för jonernas placering i gittret görs med hjälp av binomialfördelningen. Dessa resultat jämförs sedan med de experimentella värden som beräknats utgående från anpassningsprogrammets resultat. En diskussion av de olika resultaten ges i kapitel 5. Här diskuteras bland annat resultatens tillförlitlighet och överensstämmelse med teorin. I kapitel 6 presenteras slutsatserna av arbetet.

Kapitel 2

Fysikalisk Bakgrund

Mössbauereffekten upptäcktes år 1957 av Rudolf L. Mössbauer och har visat sig vara mycket användbar i tillämpningar inom såväl fysiken som kemin. Effekten baserar sig på en rekylfri emission eller absorption av gammastrålning och utnyttjas främst som en spektroskopisk metod.

Den stora fördelen med Mössbauerspektroskopin är att den möjliggör observationer av energiskillnader på ungefär 10^{-8} eV. Detta gör det möjligt att undersöka elektronstrukturer och bindningsegenskaper för olika ämnen. Metoden lämpar sig därför väl vid undersökningar i t.ex. fasta tillståndets fysik. [2, 3]

Mössbauereffekten har observerats i 46 olika grundämnen, och cirka 80 isotoper. I teorin borde effekten ske vid varje övergång mellan ett exciterat tillstånd och grundtillståndet, men för en stor del av dessa är den för liten för att kunna urskiljas. Därför har man enbart observerat effekten vid ca. 100 energiövergångar. [2, 4]

I detta kapitel behandlas den relevanta fysikaliska bakgrunden till Mössbauereffekten. En beskrivning av energin vid en rekylfri emission eller absorption av gammastrålning ges och därefter presenteras den hyperfinstruktur som kan observeras med hjälp av Mössbauerspektroskopin.

2.1 Energiprocesser och resonansfenomen

2.1.1 Rekyleffekten och spektrumbreddning

För att kunna beskriva emissionen av ett gammakvantum, kan man betrakta en isolerad atom i en gasfas som befinner sig i ett exciterat tillstånd och senare övergår till sitt grundtillstånd. Här görs antagandet att emissionen sker i x-riktningen. Energin

vid övergången ges då av

$$E = E_e - E_g, \quad (2.1)$$

där E_e är den exciterade atomens energi och E_g är energin i grundtillståndet.

Atomen antas ha hastigheten v_x , energin $E + \frac{1}{2}M(v_x)^2$ och rörelsemängden $M(v_x)$ före övergången. Efter emissionen kommer gammakvantumets att ha energin E_γ och systemets totala energi och rörelsemängd blir således, $E_\gamma + \frac{1}{2}(Mv_x + \bar{v})^2$, respektive $M(v_x + \bar{v}) + \frac{E_\gamma}{c}$. Här betecknar \bar{v} den nya hastigheten som uppkommer p.g.a. rekyl, M är atomens massa och c är ljusets hastighet. [3]

Under emissionen av gammakvantumet gäller energikonserveringslagen och därmed kan följande uttryck fås,

$$E + \frac{1}{2}M(v_x)^2 = E_\gamma + \frac{1}{2}M(v_x + \bar{v})^2. \quad (2.2)$$

Skillnaden mellan övergångsenergin och gammaenergin blir då, utgående från (2.2),

$$\delta E = E - E_\gamma = \frac{1}{2}M\bar{v}^2 + M\bar{v}v_x, \quad (2.3)$$

$$\delta E = E_R + E_D. \quad (2.4)$$

Ur (2.3) och (2.4) ses att skillnaden mellan övergångsenergin och gammakvantumets energi beror alltså på en rekylenergi ($E_R = \frac{1}{2}M\bar{v}^2$) och en energi p.g.a. dopplereffekten ($E_D = M\bar{v}v_x$). [3]

Antagandet att atomen befinner sig i en gas leder till att följande uttryck för den kinetiska energins medelvärde kan användas

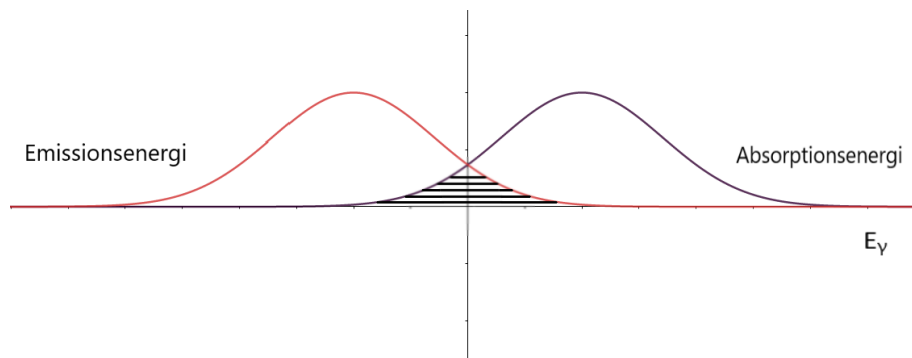
$$\overline{E_K} = \frac{1}{2}M\overline{v_x^2} \simeq \frac{1}{2}kT, \quad (2.5)$$

där $\overline{v_x^2}$ betecknar medelvärdet för hastigheten i kvadrat, T är den absoluta temperaturen och k är Boltzmanns konstant.

Då medelvärdet för hastigheten löses ut ur uttrycket (2.5), fås medelvärdet för dopplereenergin som

$$\overline{E_D} = M\bar{v}(\overline{v_x^2})^{\frac{1}{2}} = \sqrt{2E_K M\bar{v}^2} = 2\sqrt{E_K E_R}. \quad (2.6)$$

Detta innebär alltså att gammakvantumets energifördelning kommer att förskjutas med E_R och den gaussiska kurvan breddas med $2\overline{E_D}$. Energifördelningen illustreras i Figur 2.1, för både emission och absorption.



Figur 2.1: Energifördelning för emissions- och absorptionsprocessen. Det streckade området indikerar överlappningen av emissions- och absorptionsenergierna.

För järn-57 vid temperaturen 300 K har energiövergången på 14.4 keV, $E_R = 1.95 \cdot 10^{-3}$ eV och $\overline{E_D} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ eV.

Figur 2.1 åskådliggör också de områden där emissions och absorptions delarna överlappar varandra och indikerar möjligheten till resonans. Normalt är detta område mycket litet.

2.1.2 Naturlig linjebreddning

Enligt Heisenbergs osäkerhetsprincip kommer medellivslängden för ett exciterat tillstånd, τ , aldrig att kunna tilldelas ett specifikt energivärde. Osäkerhetsprincipen medför därmed att energinivåerna breddas ut och följande uttryck fås

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar, \quad (2.7)$$

där ΔE är osäkerheten i energi, Δt betecknar osäkerheten i tiden och \hbar är Plancks reducerade konstant. [5].

Allmänt gäller att [5]

$$\Gamma \tau = \hbar, \quad (2.8)$$

här är $\Gamma = \Delta E$, där ΔE är halvvärdesbredden av energifördelningen. Energifördelningen visar sig ha Lorentziansk form och kan uttryckas med hjälp av följande formel

$$I(E) \sim \frac{\Gamma/2\pi}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2}. \quad (2.9)$$

Typiska medellivslängder för exciterade tillstånd inom Mössbauerspektroskopin är $\sim 10^{-6}$ s till $\sim 10^{-11}$ s. Ifall medellivslängden är mycket lång, blir transmissionslinjerna för smala och en tillräcklig överlappning kommer inte att kunna äga rum. Är

medellivslängden däremot för kort, kommer transmissionslinjerna att breddas ut för mycket och spektret blir svårt att tolka. [5]

2.1.3 Överföring av energi och rörelsemängd till en kristall

I fasta ämnen är bindningsenergin av storleksordningen 1-10 eV, vilket är märkbart större än den fria atomens rekylenergi. Detta innebär att en bunden atom i ett gitter som emitterar ett gammakvantum kan betraktas ha en rekylmassa som motsvarar hela gittrets massa. Ifall rekylenergin uttrycks med hjälp av gammakvantumets energi fås

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}. \quad (2.10)$$

Då massan M i ekvation (2.10) ersätts med hela gittrets massa innebär det att rekylenergin blir helt negligerbar. [3]

Ifall en liknande omskrivning av dopplereenergin görs, fås följande uttryck, [3]

$$\overline{E_D} = E_\gamma \sqrt{\frac{2\overline{E_K}}{(Mc^2)}}. \quad (2.11)$$

Ovanstående uttryck blir igen försvinnande litet då massan ersätts med hela gittrets massa. Detta innebär alltså att även effekten av dopplereenergin försvinner då man tar i beaktande hela gittrets effekt. [3]

Diskussionen ovan är dock en grov förenkling av verkligheten. Trots att den fria atomen befinner sig i gittret har den ändå en möjlighet till vibration. Möjligheten finns därmed att rekylenergin istället höjer kristallens vibrationsenergi. [3, 5]

Kristallens vibrationsenergi är kvantiserad enligt, $0, \pm\hbar\omega, \pm2\hbar\omega$, osv. Ifall den rekylfria delen av emissionerna betecknas med f , dvs. de emissioner vars rekylenergi understiger $\hbar\omega$, blir den andel som överför vibrationsenergin $\hbar\omega(1-f)$. Poängteras bör att vibrationsenergi högre än $\hbar\omega$ har exkluderats. [3]

Ur ovanstående diskussion kan nu rekylenergin skrivas på följande sätt [5]

$$E_R = (1-f)\hbar\omega, \quad (2.12)$$

och den rekylfria delen blir därmed,

$$f = 1 - \frac{E_R}{\hbar\omega}. \quad (2.13)$$

Härledningen av den rekylfria delen är igen en mycket förenklad modell. För en mera detaljerad beskrivning bör den så kallade Debyemodellen användas.

2.1.4 Debyemodellen

En rigorös härledning av själva Debyemodellen ges inte här, utan istället presenteras enbart resultatet [3]. Debyemodellen leder till att den rekylfria andelen f kan skrivas som

$$f = \exp \left[\frac{-6E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right\} \right] \quad (2.14)$$

Uttrycket (2.14) kan omskrivas som

$$f = e^{-2W}, \quad (2.15)$$

där faktorn W är den så kallade Lamb-Mössbauer faktorn. Ifall uttrycket (2.14) uppskattas vid 0 K, låga och höga temperaturer, fås följande:

$$f = \exp \left[\frac{-6E_R}{k_B\Theta_D} \left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right) \right], \quad T \ll \theta_D \quad (2.16)$$

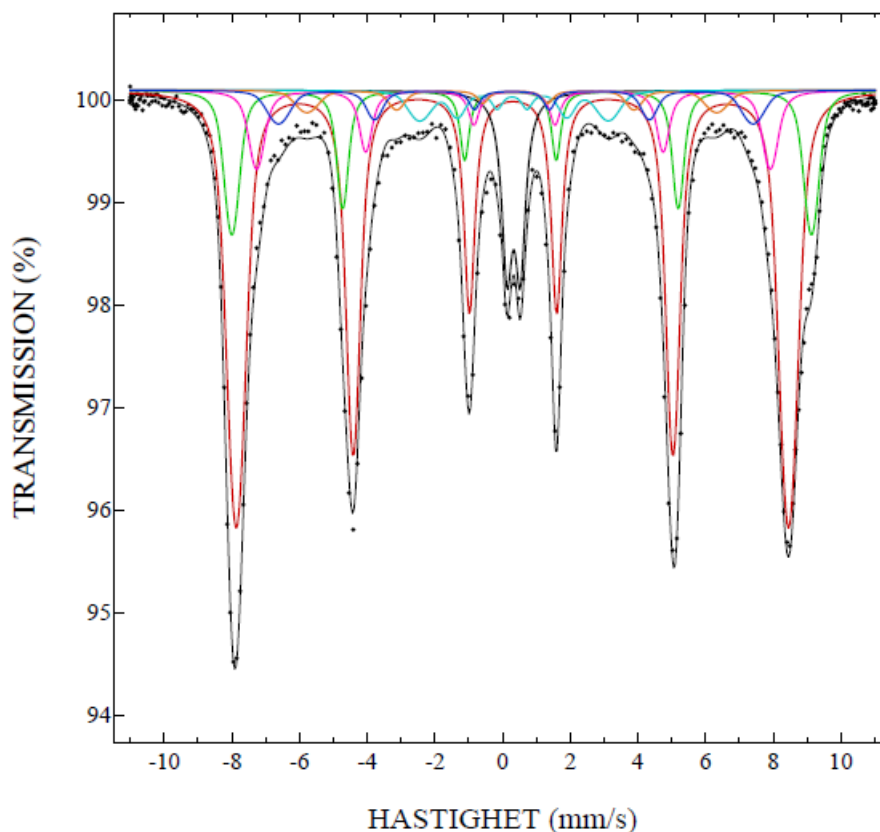
$$f = \exp \left[\frac{-3E_R}{2k\theta_D} \right], \quad T = 0K \quad (2.17)$$

$$f = \exp \left[\frac{-6E_R T}{k\theta_D^2} \right]. \quad T \geq \frac{1}{2}\theta_D. \quad (2.18)$$

Ur ovanstående ekvationer ses att den rekylfria andelen f ökar då rekylenenergin E_R minskar. Samtidigt fås en ökning av den rekylfria andelen då temperaturen sjunker. Slutligen noteras även att f ökar då Debye-temperaturen, θ_D ökar. [5]

2.1.5 Mössbauerspektrum

Förutsättningen för att resonansabsorption av gammakvantumet skall kunna ske är dels en rekylfri emission och absorption av gammakvantumet, men också att emissions- och absorptionsspektrumet överlappar tillräckligt mycket. I Mössbauer-mätningar kan detta åstadkommas genom att källan som producerar gammakvantumet förskjuts med hjälp av dopplereffekten. Alternativt kan själva provet doppleraförskjutas, medan källan förblir stilla. I Figur 2.2 presenteras ett typiskt transmissionsspektrum vid Mössbauerspektroskopi. [3]



Figur 2.2: Transmissionsspektrum uppmätt med Mössbauerspektroskopi.

2.2 Hyperfinstruktur

I ovanstående diskussion presenterades den bakomliggande teorin till den rekylfria emissionen/absorptionen av ett gammakvantum, samt hur den kan modelleras rent fysikaliskt. Härnäst presenteras de fysikaliska fenomen som direkt kan observeras med hjälp av Mössbauerspektroskopi.

Den så kallade hyperfinstrukturen uppkommer då atomkärnan interagerar med externa/interna elektriska och magnetiska fält. Effekterna av dessa fält är att övergångsenergierna spjälks upp eller förskjuts åt något håll. Även en kombination av dessa är möjliga. [6, 7]

I Mössbauerspektroskopi är huvudsakligen tre effekter observerbara: isomeriförskjutning, elektrisk kvadrupolspjälkning och magnetisk spjälkning. Ofta kan även kombinationer av dessa uppträda. Nedan följer en beskrivning av var och en av dessa effekter.

2.2.1 Isomeriförskjutning

Isomeriförskjutningen förorsakas av att kärnan påverkas av ett elektriskt monopolfält och leder till en förskjutning av hela resonansspektrumet. Vid härledningen av det matematiska uttrycket för isomeriförskjutningen [6,9], har atomkärnan volymen V och laddningstätheten ρ_n .

Den elektrostatiska växelverkan ger upphov till Coulombenergin:

$$E_{el} = \int \rho_n(\vec{r}) V(\vec{r}) d\tau, \quad (2.19)$$

där origo har valts i mitten av kärnan, $V(\vec{r})$ är Coulombpotentialen och \vec{r} anger positionen (x_1, x_2, x_3) . Coulombpotentialen kan nu Taylorutvecklas och då fås följande:

$$V(\vec{r}) = V(0) + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j + \dots \quad (2.20)$$

Med insättning av ovanstående utveckling i uttrycket (2.19) fås för den elektrostatiska växelverkan:

$$E_{el} = V_0 \int \rho_n(\vec{r}) d\tau + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 \int \rho_n(\vec{r}) x_i d\tau + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \int \rho_n(\vec{r}) x_i x_j d\tau + \dots \quad (2.21)$$

Den första termen i ovanstående uttryck beskriver kärnan som en punktladdning och dess växelverkan med potentialen. Effekten av denna term är konstant genom hela kristallen och behöver därmed inte beaktas. [9]

Den andra termen beskriver det elektriska dipolmomentet och behöver inte heller beaktas, eftersom atomkärnans dipolmoment är noll. Här bör det också nämnas att högre ordningens termer inte heller behöver beaktas, då de är försvinnande små och kan inte upptäckas med Mössbauerspektroskopi. Detta innebär att den enda kvarvarande termen är den tredje, som består av en tensor av andra ordningen. [6,9]

Med hjälp av lämpligt val av koordinataxlarna kan elementen i tensor matrisen reduceras till enbart de diagonala. Den fysikaliska innebörden av termen blir tydligare

då följande omskrivning görs:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \rho_n(\vec{r}) x_i^2 d\tau = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \rho_n(\vec{r}) \left(x_i^2 - \frac{\vec{r}^2}{2} \right) d\tau + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \rho_n(\vec{r}) \vec{r}^2 d\tau, \quad (2.22)$$

där $r^2 = \sum_{i=1}^3 x_i^2$. [6]

Omskrivningen leder till att i uttrycket (2.22) är den första termen nu kärnans elektriska kvadrupolmoment och den andra termen kan nu omskrivas med hjälp av Laplaces ekvation:

$$\nabla^2 V + \frac{\rho}{\epsilon_0} = 0 \quad (2.23)$$

För elektronernas laddningstäthet, ρ , som befinner sig nära kärnan, gäller följande, $\rho = -e |\Psi(0)|^2$. Med insättning i Laplaces ekvation och vidare i ekvation (2.22) fås slutligen:

$$E = \frac{1}{6\epsilon_0} e |\Psi(0)|^2 \int \rho_n(\vec{r}) \vec{r}^2 d\tau + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \rho_n(\vec{r}) \left(x_i^2 - \frac{\vec{r}^2}{3} \right) d\tau \equiv E_I + E_Q, \quad (2.24)$$

där energin nu är uppdelad i en elektrisk monopolväxelverkan E_I och den elektriska kvadrupolväxelverkan E_Q . [6]

Den elektriska monopol växelverkan beror på Coulombväxelverkan mellan kärnan och s-elektronerna. Dessa elektroner har förmågan att tillbringa en viss tid väldigt nära kärnan eller rentav inne i kärnan trots att det råder en stark repulsionskraft mellan kärnan och s-elektronerna. Ifall laddningstätheten i uttrycket (2.24) ersätts med kärnans laddning, Ze , och integralen med väntevärdet $\langle \vec{r}^2 \rangle$ fås:

$$E_I = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} |\Psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle \equiv \delta E. \quad (2.25)$$

Uttrycket (2.25) ger alltså energiförskjutningen för ett energitillstånd på grund av Coulombväxelverkan. Ifall detta uttryck används för källan och provet i en Mössbauer-mätning, fås slutligen uttrycket för isomeriförskjutningen som:

$$\delta = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} [|\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_S^2] \times [\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g]. \quad (2.26)$$

I Tabell 2.1 presenteras typiska värden för isomeriförskjutningen för ett antal va-

lenstillstånd hos järnatomer. [6]

Tabell 2.1: Typiska värden för isomeriförskjutningen för ett antal valenstillstånd hos järnatomer. Tabell från referens [6].

| Valenstillstånd | Spin | δ (mm/s) |
|-----------------|------|-----------------|
| Fe(I) | 3/2 | 2,0 – 2,3 |
| Fe(I) | 1/2 | 0,1 – 0,4 |
| Fe(II) | 2 | 0,7 – 1,5 |
| Fe(II) | 1 | 0,2 – 0,4 |
| Fe(II) | 0 | -0,3 – 0,4 |
| Fe(III) | 5/2 | 0,2 – 0,5 |
| Fe(III) | 3/2 | 0,2 – 0,3 |
| Fe(III) | 1/2 | -0,2 – 0,3 |
| Fe(IV) | 2 | -0,1 – 0,1 |
| Fe(IV) | 1 | 0,1 – 0,2 |
| Fe(VI) | 1 | -0,9 – -0,7 |

2.2.2 Elektrisk kvadrupolspjälking

Isomeriförskjutningen som diskuterades ovan, härleddes under antagandet att laddningstätheten var sfärisk symmetrisk runt kärnan. Den elektriska kvadrupol växelverkan uppkommer i sin tur då kärnan har en icke-symmetrisk laddningstäthet. En kärna med spinkvanttalet 0 eller $\frac{1}{2}$ har en symmetrisk form, vilket innebär att kvadrupolen försvinner. Detta innebär att kvadrupol växelverkan uppkommer enbart då kärnans spin-kvanttal är större än $\frac{1}{2}$. [10]. Kärnans kvadrupolmoment ges då av:

$$eQ = \int \rho r^2 (3 \cos^2(\theta) - 1) d\tau. \quad (2.27)$$

I ovanstående ekvation betecknar e protonens laddning, ρ laddningstätheten, $d\tau$ volymelementet som befinner sig på ett specifikt avstånd r och θ vinkeln till kärnans spin-kvantiseringsaxel. [8]

Den elektriska fältgradienten, E_{ij} , beskriver kärnans växelverkan med ett elektriskt fält. Fältgradienten är en tensor, vars matriselement ser ut på följande sätt [8]:

$$E_{ij} = -\nabla V = \begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.28)$$

Trots att tensorn innehåller nio termer kan dessa reduceras avsevärt och den elektriska fältgradienten kan bestämmas genom att använda enbart två termer. Laplace

ekvationen medför nämligen kravet, $V_{zz} + V_{xx} + V_{yy} = 0$. Vanligtvis används termen V_{zz} och en så kallad asymmetri parameter η som ser ut på följande sätt [8]:

$$\eta = \frac{(V_{xx} - V_{yy})}{V_{zz}} \quad (2.29)$$

Hamiltonoperatoren för växelverknigen är:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \left(V_{zz} \hat{I}_z^2 + V_{xx} \hat{I}_x^2 + V_{yy} \hat{I}_y^2 \right), \quad (2.30)$$

och med insättning av ekvation (2.29) i (2.30) fås:

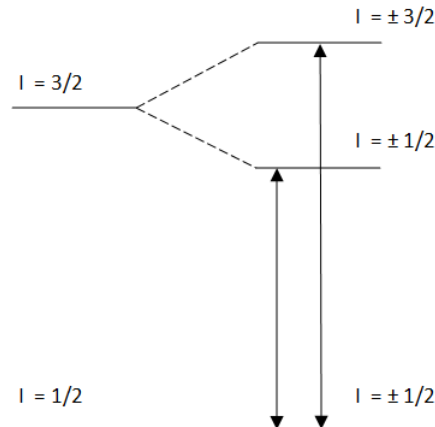
$$\hat{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right], \quad (2.31)$$

där I är kärnans spin och \hat{I} är de traditionella spinoperatorerna. [8]

Ifall den elektriska fältgradienten antas vara symmetrisk kring koordinataxlarna och parametern η lika noll, blir energinivåerna nu:

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1)]. \quad (2.32)$$

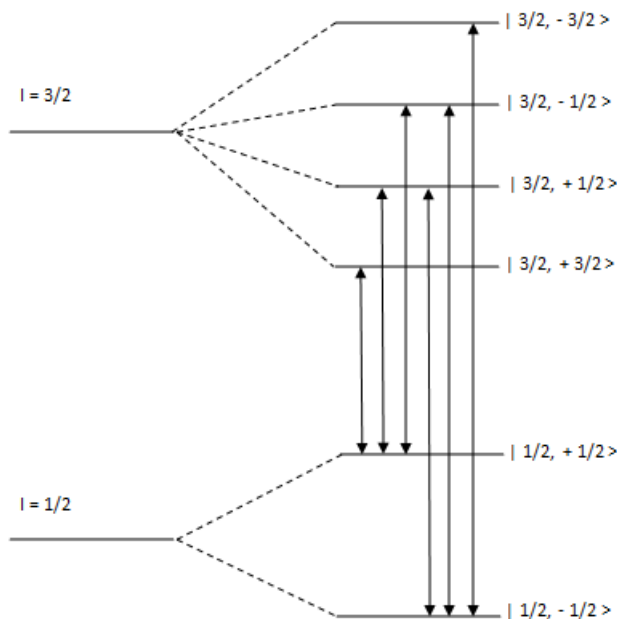
Ekvation (2.32) indikerar att de $(2n+1)$ degenererade energinivåerna spjälks upp. Den elektriska kvadrupol växelverkan skiftar däremot inte själva centrumet av positionen i energispektrumet. I många fall kan elektrisk kvadrupol växelverkan ske både i excitation- och grundtillståndet. Kvadrupolspjälkningen illustreras i Figur 2.3. [6,8]



Figur 2.3: Elektrisk kvadrupolspjälkning av energinivåer.

2.2.3 Magnetisk hyperfinstruktur

Den magnetiska hyperfinstrukturen, också känd som Zeemaneffekten i kärnan, uppkommer då atomkärnan påverkas av antingen ett internt eller externt magnetfält. Detta resulterar i att kärnans spin, I , spjälks upp i $(2I + 1)$ undernivåer. Inom optisk spektroskopi upptäcktes Zeemaneffekten tidigt, medan den nukleära Zeemaneffekten blev känd först då Mössbauerspektroskopin blev tillgänglig. Figur 2.4 visar hur Zeemaneffekten påverkar de olika energinivåerna. [9]



Figur 2.4: Zeemaneffekten och de olika energinivåerna.

De förändringar som den magnetiska hyperfinstrukturen ger upphov till kan beskrivas utgående från hamiltonfunktionen för en magnetisk dipol:

$$\hat{H}_M = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g\mu_n \vec{I} \cdot \vec{B} \quad (2.33)$$

I ovanstående ekvation betecknar μ_n , Bohr magnetonen och g ($= \frac{\mu}{I\mu_n}$), är den nukleära g -faktorn. [9]

Ur ekvation (2.33) fås nu energiegenvärdena som:

$$E_m = \frac{-\mu B m_I}{I} = -g\mu_n B m_I. \quad (2.34)$$

För ^{57}Fe betyder detta att det exciterade tillståndet med spin $\frac{3}{2}$ spjälks upp i fyra

olika energinivåer, medan tillståndet med spin $\frac{1}{2}$ resulterar i två energinivåer. Här bör det noteras att övergångar med $\Delta m = \pm 2$ är förbjudna. [6, 8, 9]

2.2.4 Kombinerad kvadrupol och magnetisk växelverkan

Såsom tidigare nämnts förekommer ofta kvadrupol växelverkan och magnetisk växelverkan samtidigt. Hamiltonfunktionen blir då summan av de tidigare hamiltonfunktionerna för kvadrupol växelverkan och magnetisk växelverkan:

$$\hat{H}_{QM} = \hat{H}_Q + \hat{H}_M \quad (2.35)$$

Med insättning av ekvationerna (2.31) och (2.33) i uttrycket ovan, fås följande resultat för hamiltonfunktionen

$$\hat{H}_{QM} = -g\mu_n \hat{I}'_z B + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right], \quad (2.36)$$

där \hat{I}'_z och \hat{I}_z representerar vektorer i två olika koordinatystem. Ekvation (2.36) kan lösas numeriskt, till exempel med hjälp av ett datorprogram. För spin $> \frac{1}{2}$ är energiegenvärdena mycket svåra att lösa ur ekvation (2.36) rent analytiskt. Här presenteras därför enbart lösningen som fås då förutsättningen, $e^2 q Q \ll \mu H$ görs. Då kan kvadrupol växelverkan approximeras med första ordningens störningsteori och resultatet blir [8, 9]:

$$E = -g\mu_n B m_I + (-1)^{|m_I|+\frac{1}{2}} \frac{e^2 q Q}{4} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right). \quad (2.37)$$

2.3 Spinellstrukturen

De båda proven som analyserats med hjälp av Mössbauerspektroskopi i detta arbete uppvisar spinellstruktur. Härnäst följer därför en kort redogörelse över spinellstrukturen och dess viktigaste egenskaper.

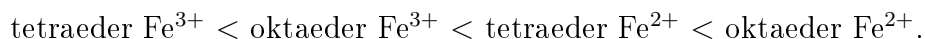
Den allmänna kubiska spinellstrukturen har formeln AB_2O_4 . Den består av åtta alternerande oktanter som är uppbyggda av enheterna AO_4 och B_4O_4 . Syreatomerna bildar en ytcentrerad kubisk struktur med 32 joner. Således bildas totalt 64 tetraedrar och 32 oktaedrar. Jonerna A och B är placerade tetragonalt, respektive oktagonalt i strukturen. Enhetscellen har formeln $A_8B_{16}O_{32}$, vilket innebär att A jonen ockuperar totalt åtta tetraederpositioner och B jonen 16 oktagonalpositioner. [11, 12]

Ifall B jonerna ockuperar hälften av tetraederpositionerna och de resterande A och B jonerna är fördelade mellan oktaederpositionerna sägs strukturen vara omvänd. Den omvända spinellstrukturen betecknas som $B[AB]O_4$. Spinellstrukturerna avviker vanligen från en perfekt kubiskt struktur på grund av att syreatomerna förflyttar sig en aning närmare sina grannar. Bindningstypen i spinellstrukturen är oftast jonbindningar, eftersom syret är starkt elektronegativt. Detta leder i sin tur till att strukturen har en låg elektrisk konduktivitet men en mycket stabil struktur. [12]

Mössbauerspektroskopin ger möjligheten att studera spinellstrukturerna mycket noggrant. Metoden ger möjligheten att undersöka hur de individuella jonerna påverkar och förändrar själva uppbyggnaden av spinellstrukturerna. En stor del av spinellstrukturerna är också magnetiskt ordnade, vilket resulterar i förekomsten av magnetisk hyperfinstruktur. [11]

Då det gäller spinellstrukturer som innehåller järn ger Mössbauerspektroskopin värdefull information om strukturens uppbyggnad. Följande riktlinjer kan sägas gälla för Fe^{2+} och Fe^{3+} [11]:

Isomeriförskjutningen ökar enligt:



Kvadupolspjälkningen försvinner ifall det råder kubisk symmetri. För icke-kubisk symmetri gäller:

$$V_{zz}(Fe^{3+}) \ll V_{zz}(Fe^{2+}).$$

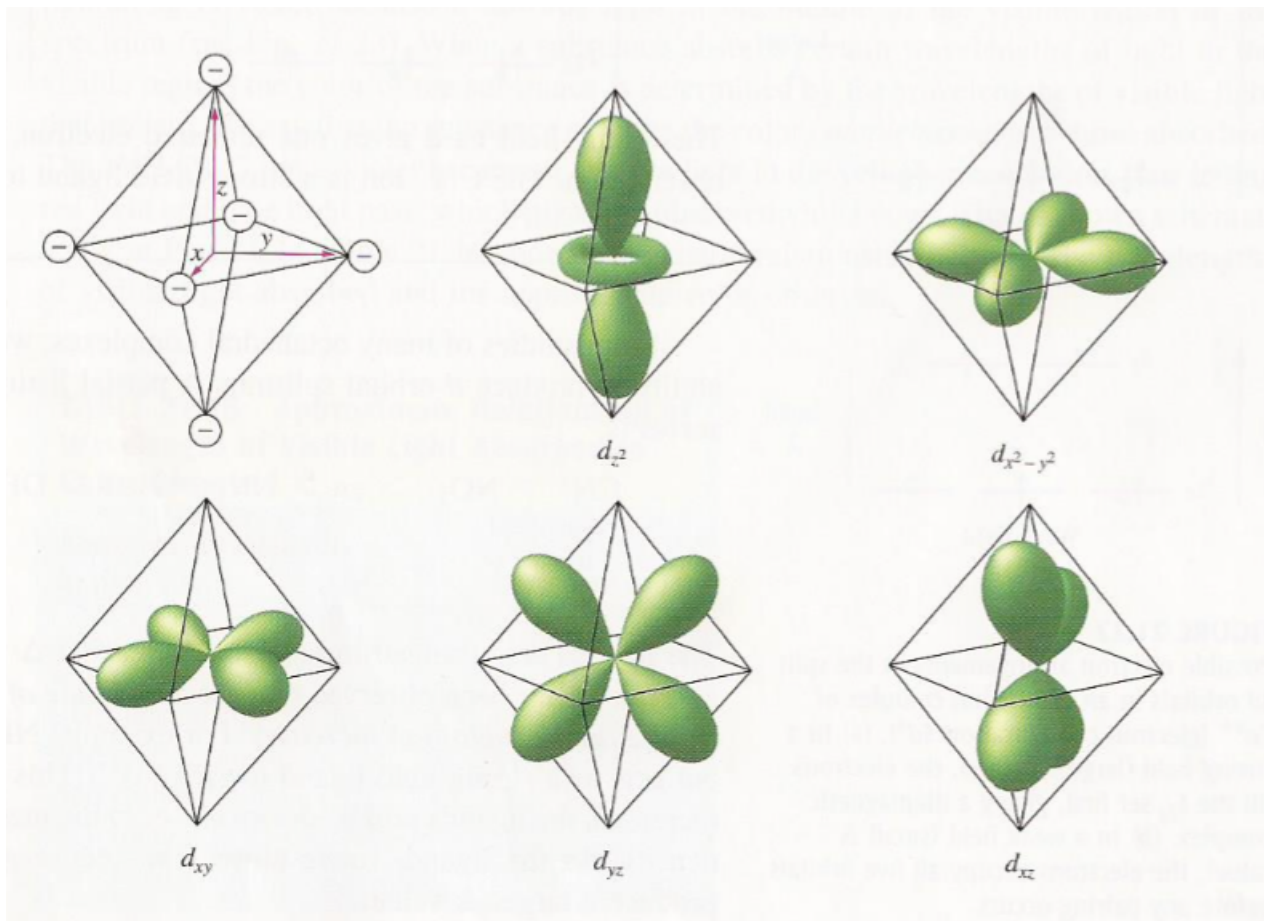
För den magnetiska hyperfinstrukturens fält fås:

$$B(Fe^{2+}) < B(Fe^{3+}).$$

2.4 Kristalfältsteori

Spinellstrukturen som beskrevs ovan består alltså av metalljoner, syrejoner och olika antal övergångsmetaller. Ifall strukturen är sådan att den består av centrala metalljoner som är bundna till övergångsmetaller med hjälp av så kallade koordinationsbindningar, kallas ofta övergångsmetallerna för ligander. För att kunna ge en beskrivning av hur bindningarna mellan metalljonerna och de olika liganderna ser ut och vilka egenskaper de har, kan kristalfältsteorin tillämpas. Teorin utvecklades av fysikerna Van Vleck och Bethe under 1930-talet. [15]

Enligt kristallfältsteorin betraktas metalljonens omkringliggande ligander som enkla punktladdningar. Själva bindningen mellan metalljonerna och liganderna beror i huvudsak på elektronerna i de olika atomernas d-orbitaler. I figuren nedan presenteras 3d-orbitalerna i en oktaederstruktur. [16]



Figur 2.5: Positionerna för liganderna, samt 3d orbitalerna i en oktaeder struktur. Bild från referens [16].

Utgående från Figur 2.5 observeras att d_{z^2} och $d_{x^2-y^2}$ strukturernas orbitaler är riktade i samma riktning som liganderna. De övriga orbitalerna ligger däremot i en riktning mellan liganderna. [16]

Ligandernas negativa laddning och orbitalernas riktning kommer att leda till att de olika orbitalerna har olika energier. För d_{z^2} och $d_{x^2-y^2}$, kommer energin att vara högre. Detta beror på att de negativa liganderna repellerar de negativt laddade elektronerna och energin som krävs för att uppnå denna konfiguration blir därför hög. Då det gäller d_{xz} , d_{yz} , och d_{xy} , kommer energin däremot att vara lägre. Eftersom liganderna och orbitalerna nu ligger mellan varandra, kommer det att krävas en lägre energi för att uppnå dessa typer av elektronkonfigurationer. [16]

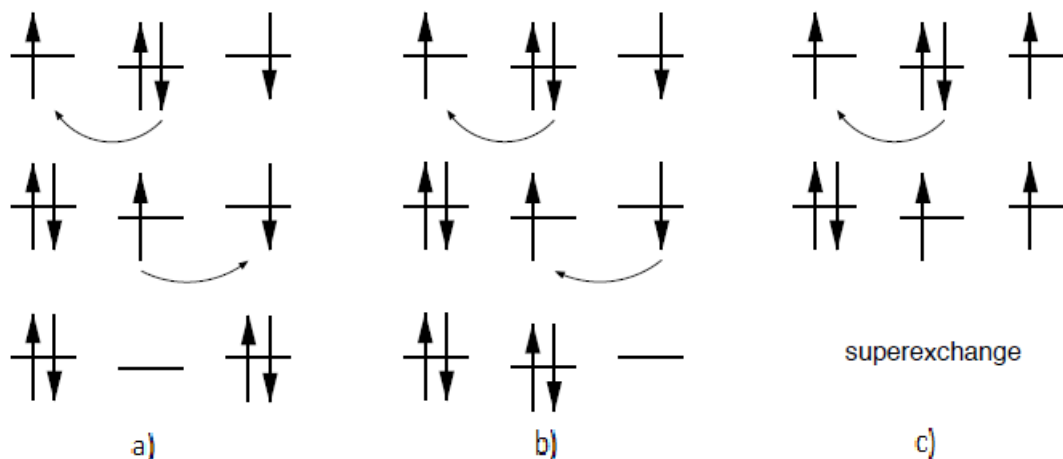
Orbitalerna med lägre energi kallas ofta för t_{2g} -gruppen, medan orbitalerna med högre energi kallas för e_g -gruppen. Valet av ligand kommer att påverka hur elektronkonfigurationen ser ut i de olika orbitalerna. Ifall elektronerna befinner sig enbart i t_{2g} -gruppen, uppstår en stor ligandfältssplittring (starkfältsligand) och avståndet mellan t_{2g} -gruppen och e_g -gruppen ökar. Om det däremot finns elektroner i både t_{2g} -gruppen och e_g -gruppen, uppstår det en liten ligandfältssplittring (svagfältsligand) och avståndet mellan t_{2g} -gruppen och e_g -gruppen minskar. [16]

Elektronkonfigurationen påverkar i sin tur de magnetiska egenskaperna för hela systemet. I fallet med en stor ligandfältssplittring, där elektronerna är parade och befinner sig i t_{2g} -gruppen, kommer systemet att vara diamagnetiskt. En låg ligandfältssplittring, då elektronerna är oparade, kommer i sin tur att leda till att systemet blir paramagnetiskt. [16]

2.5 Dubbelexchange och Superexchange

Tidigare diskuterades i korthet elektronkonfigurationens roll för uppkomsten av magnetiska egenskaper för en spinellstruktur. I tillägg till själva elektronkonfigurationen, spelar också en kvantmekanisk utbytesväxelverkan en stor roll i vilka magnetiska egenskaper en spinellstruktur har. Härnäst följer en beskrivning av två viktiga modeller för kvantmekanisk utbytesväxelverkan som är speciellt betydelsefulla för spineller.

Kvantmekanisk utbytesväxelverkan baserar sig på att elektroner med olika spin kan förflytta sig mellan olika atomer. För spinellstrukturer, som innehåller övergångsmetaller, separeras de positivt laddade övergångsmetallerna ofta av en negativt laddad syre jon. Detta förhindrar ett direkt utbyte av elektroner mellan övergångsmetallerna. Istället sker utbytet via en så kallade superexchange växelverkan, där elektroner förflyttas mellan övergångsmetallerna via den negativt laddade syre jonen. Figur 2.6 illustrerar förloppet. [17]



Figur 2.6: Bilden illustrerar superexchange växelverkan. Situation a) beskriver utbytet av en elektron från den negativt laddade syre jonen i mitten, till övergångsmetallen till vänster. Ett andra utbyte sker mellan syre jonen i mitten och övergångsmetallen till höger. Situation b) illustrerar igen ett utbyte av en elektron mellan syre jonen och övergångsmetallen till vänster. Det andra utbytet sker nu från övergångsmetallen på höger sida till syre jonen i mitten. I situation c) hindras det andra utbytet, eftersom övergångsmetallerna har elektroner med parallella spin. Bild från referens [17].

Enligt Figur 2.6 kan alltså utbytet av elektroner ske på tre olika sätt. Då båda övergångsmetallerna har elektroner med parallella spin kommer det andra utbytet att förhindras på grund av Pauliprincipen. Pauliprincipen förbjuder nämligen två elektroner med samma spin tillstånd att ockupera samma kvantmekaniska tillstånd. Med hjälp av superexchange växelverkan kan man förklara uppkomsten av de anti-ferromagnetiska egenskaperna hos de allra flesta övergångsmetaller. [17]

Dubbelexchange (från engelskans double exchange) växelverkan spelar en viktig roll i uppkomsten av både ferromagnetiska- och antiferromagnetiska egenskaper hos olika material. Till skillnad från superexchange sker dubbelexchange ofta mellan två olika värda övergångsmetaller. Den mellanliggande syre jonen kan igen överlåta en av sina elektroner till den mera positiva övergångsmetallen, vilket i sin tur möjliggör förflyttningen av en elektron från den mera negativt laddade övergångsmetallen till syre jonen. [17]

Kapitel 3

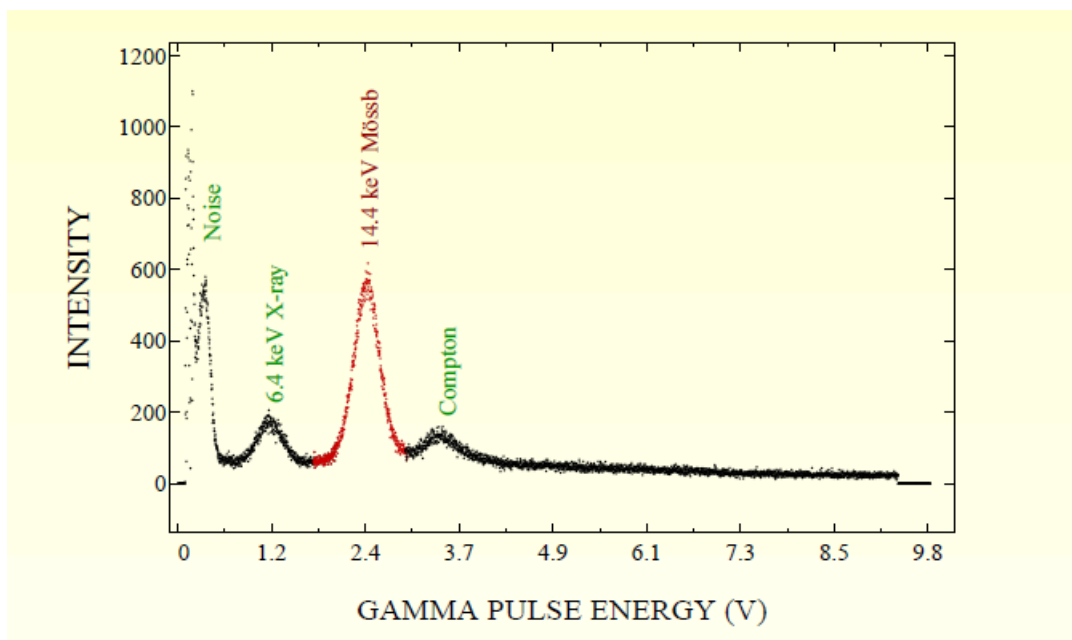
Mössbauer mätmetoden

I ovanstående kapitel gavs en beskrivning av de bakomliggande fysikaliska fenomenen gällande Mössbauereffekten, samt ett antal modeller som kan förklara elektrontransporten och de magnetiska egenskaperna för spinellstrukturer. Detta kapitel beskriver i sin tur den mätapparat som används i Mössbauer mätningar, samt ger en kort inblick i hur mätdata kan anpassas och tolkas. Denna anpassning sker oftast genom att via en dator använda olika statistiska metoder för att anpassa mätdata. Slutligen ges även en beskrivning av de prov som mätts med Mössbauerspektroskopi i detta arbete.

3.1 Mätapparat

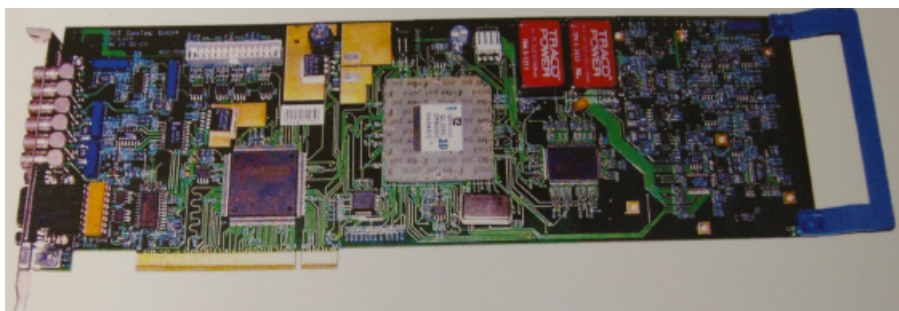
Mössbauerapparaturen består i all enkelhet av en radioaktiv källa, samt ett antal mätinstrument för att detektera gammakvanta och bearbeta den mottagna signalen. I detta arbete har alla mätningar utförts med en källa av typen ^{57}Co , vars halveringstid är 272 dygn och kan användas för mätningar i ca. 3 år. Här bör noteras att förutom det typiska Mössbauer gammakvantumet på 14.4 keV, förekommer också sönderfall med 122 keV och 136 keV. [13]

För att kunna mäta de emitterade gammakvantumen krävs det en detektor. I det aktuella fallet har en proportionalitetsräknare använts. Proportionalitetsräknaren kopplas till en förförstärkare och vidare till en förstärkare, varefter signalen har en styrka på 0 - 10 V. Med hjälp av ett oscilloskop kan de specifika 14,4 keV pulserna åskådliggöras och därefter kan de önskade pulserna (Figur 3.1) matas vidare till enkanalsanalysatorn (Single Channel Analyzer, SCA). [14]



Figur 3.1: Energispektrum som illustrerar Mössbauerpulserna på 14,4 keV. Bild från referens [14].

Via SCA:n kan tröskelvärdena för Mössbauerpulsen justeras noggrannare. Den logiska pulsen som erhålls ur SCA:n har nu en spänning på cirka 5 V och skickas till mångkanalsanalysatorn (Multichannel analyzer, MCA) som i sin tur är installerad i en dator. Figur 3.2 illustrerar mångkanalsanalysatorn. Resultatet av den logiska pulsen blir ett spektrum som är fördelat på 512 kanaler. [14]



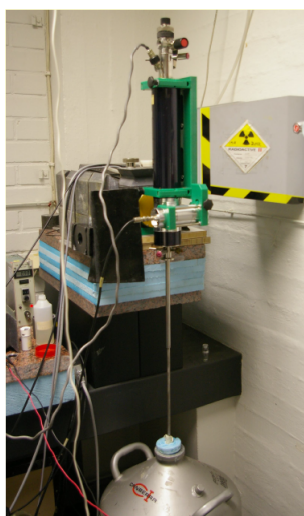
Figur 3.2: Mångkanalsanalysator (MCA). Bild från referens [14].

För att en absorption eller emission av gammakvantumet skall kunna ske i provet, krävs det att emissions- och absorptionsenergierna överlappar varandra. Detta åstadkoms genom att den radioaktiva källan dopplerförskjuts med hjälp av en drivenhet (Figur 3.3). Drivenheten är kopplad till en spänningskälla och ger upphov till en sinusoidal eller triangulär dopplerförskjutning med hastigheter på ett par mm/s.



Figur 3.3: Drivenhet som används för att dopplerförskjuta den radioaktiva källan. Bild från referens [14].

En noggrannare analys av provet kan genomföras med hjälp av mätningar vid olika temperaturer. Då används en kryostat (Figur 3.4) för att kyla ned provet till en lämplig temperatur. Kryostatens funktionsmekanism går i stora drag ut på att ett kylmedium pumpas upp ur en behållare till själva provet och därefter kondenseras. Vanliga kylmedium är flytande helium eller flytande kväve. Vid användningen av kryostaten kan temperaturen kontrolleras med hjälp av en temperaturkontroller. [14]

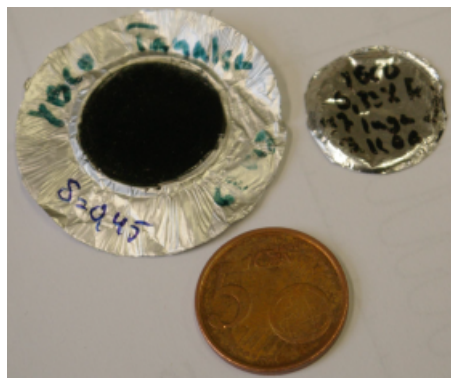


Figur 3.4: Kryostat som används för att kyla ned provet. Bild från referens [14].

3.2 Proven

I detta arbete analyserades proven $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ och $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ med hjälp av Mössbauerspektroskopi. Syntesen av proven gjordes av Zakharchuk et al., vid Villmanstrands tekniska Universitet. Proven tillverkades med hjälp av en reaktion i fast tillstånd, mellan järnoxid och nitrater av Ni, Zn, och Co. Blandningen kalcinerades i en ugn vid temperaturen 1173 K i 50 timmar. Under processen maldes proven i flera omgångar var tionde timme. Detta resulterade i ett pulveriserat prov av $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ och $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ i kristallint tillstånd. [18]

Inför själva Mössbaueranalysen preparerades de båda proven. Av provet $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ användes en mängd av 57,5 mg pulver och av $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ användes 56,5 mg. Mängden uppmättes med hjälp av en mätvåg. Den uppmätta mängden pulver placerades på en bit aluminiumfolie och därefter tillades den ena komponenten av ett epoxy lim, som blandades noggrant med pulvret. Efter blandningen tillades den andra komponenten och efter ytterligare blandning lämnades de färdiga absorptorerna för att torka. Exempel på en färdig Mössbauerabsorbtor kan ses i Figur 3.5.



Figur 3.5: Mössbauerabsorbtor på aluminiumfolie. Bild från referens [14].

3.3 Mätningen

För de båda proven utfördes en temperaturserie, bestående av totalt åtta olika mätningar. De valda temperaturerna var 77 K, 115 K, 150 K, 185 K, 220 K, 255 K, 290 K, samt 315 K. Dessa mätningar gjordes både med och utan ett externt magnetfält. Mättiden vid en enskild temperatur varierade mellan en till två dagar. Under den pågående mätningen gjordes också en hastighetskalibrering med järnfolie, för de olika temperaturerna. Denna hastighetskalibrering fungerar som en referens för uträkningen av isomeriförskjutningen. Efter avslutad mätning anpassades det erhållna mätresultatet med hjälp av ett datorprogram.

Kapitel 4

Resultat

I detta kapitel presenteras resultaten av Mössbauermätningarna för de båda proven, $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ och $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$. För de båda proven presenteras resultaten gällande isomeriförskjutningen, magnetfältet, kvadrupolspjälkningen, samt intensiteten av spektrumens olika komponenter.

Datat som erhöles vid själva mätningarna anpassades med hjälp av ett datorprogram till ett anpassat spektrum och samtidigt erhöles även mätvärdena för de olika Mössbauerparametrarna, dvs. isomeriförskjutningen, magnetfältet och kvadrupolspjälkningen. I de diagram där mätvärdena för de olika Mössbauerparametrarna presenteras, har komponenterna för Mössbauerparametrarna kopplats ihop med komponenterna för Mössbauerspektrumens komponenter, genom att de har identiska färger.

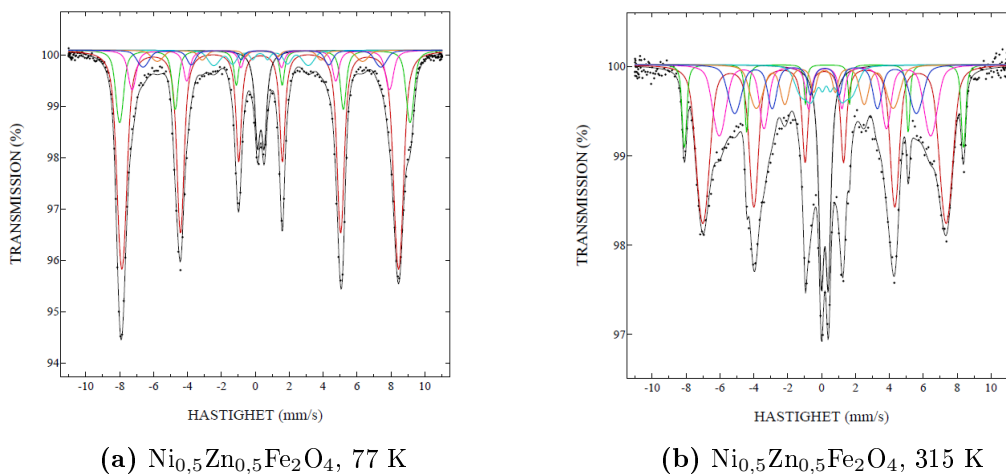
Vid ett fåtal tillfällen uppstod det svårigheter med själva anpassningen av mätdata. Programmet gav då onaturligt höga eller låga värden för vissa parametrar. Detta åtgärdades genom att anpassningsgränserna för dessa parametrar gjordes snävare. De tillfällen då anpassningarna har justerats, finns markerade i Bilaga A i slutet av arbetet.

4.1 $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

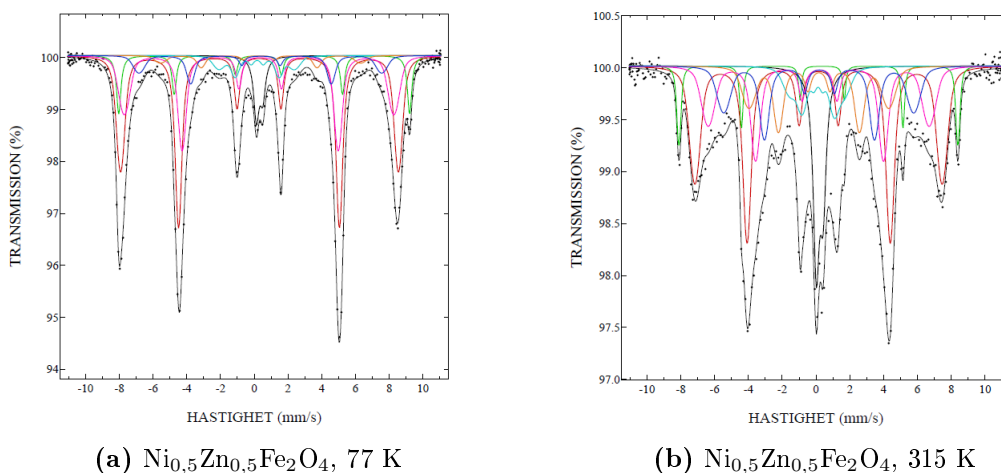
Härnäst följer en genomgång av mätresultaten för $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provet. Mätresultaten för de olika Mössbauerparametrarna ges både för mätningarna med och utan externt magnetfält.

Anpassningen av provet gjordes med hjälp av sju olika komponenter, där varje komponent motsvarar positionen för en järnatom i gittret. En tydlig paramagnetisk komponent kunde urskiljas vid anpassningen. Figur 4.1 åskådliggör Mössbauer-

spektrumen vid 77 K och 315 K, utan ett externt magnetfält. I Figur 4.2 presenteras Mössbauerspektrumen vid samma temperaturer med ett externt magnetfält. Mätningarna med magnetfält används som en metod för att separera olika komponenter, t.ex. hematit.



Figur 4.1: Mössbauer spektrum av $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ vid a) 77 K och b) 315 K



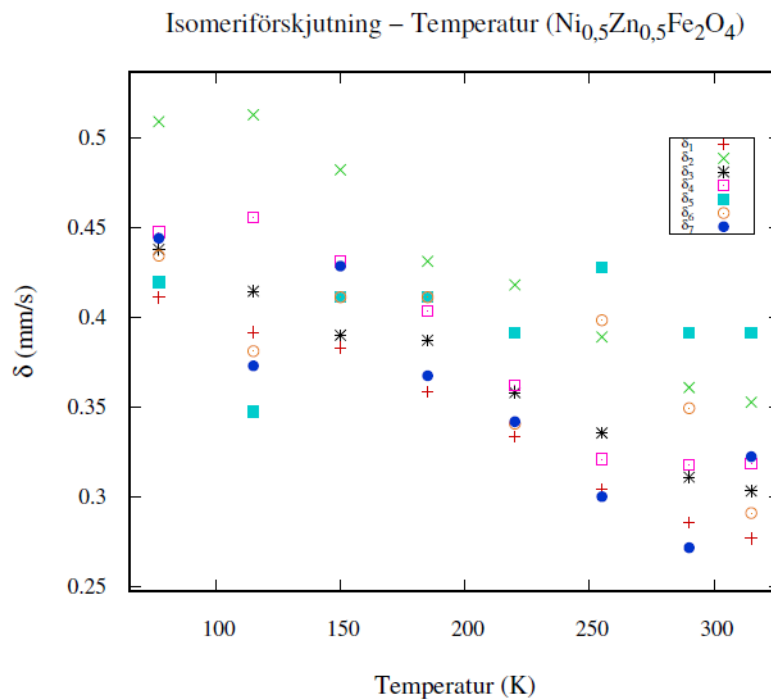
Figur 4.2: Mössbauer spektrum med externt magnetfält av $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ vid a) 77 K och b) 315 K

4.1.1 Isomeriförskjutning

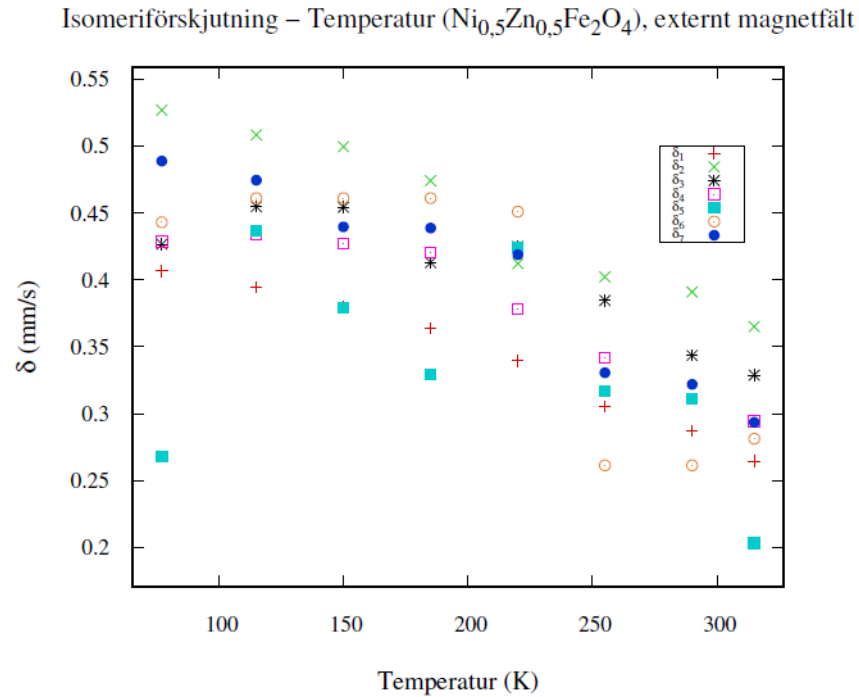
Mätresultaten för isomeriförskjutningen (δ) av $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ presenteras i Figur 4.3. Figuren åskådliggör isomeriförskjutningen vid de olika mättemperaturerna. Värdena varierade mellan ca. 0,5 mm/s och 0,2 mm/s.

Då provet mättes i ett yttre magnetfält varierade isomeriförskjutningen mellan 0,5 mm/s och 0,2 mm/s. Resultaten åskådliggörs i Figur 4.4. Vid anpassningen av pro-

vet gav datorprogrammet ibland onaturligt stora värden för isomeriförskjutningen. Detta gällde speciellt komponenterna fem och sex. För att undvika dessa problem, justerades den övre tillåtna gränsen för isomeriförskjutningen för dessa komponenter vid ett antal olika temperaturer.



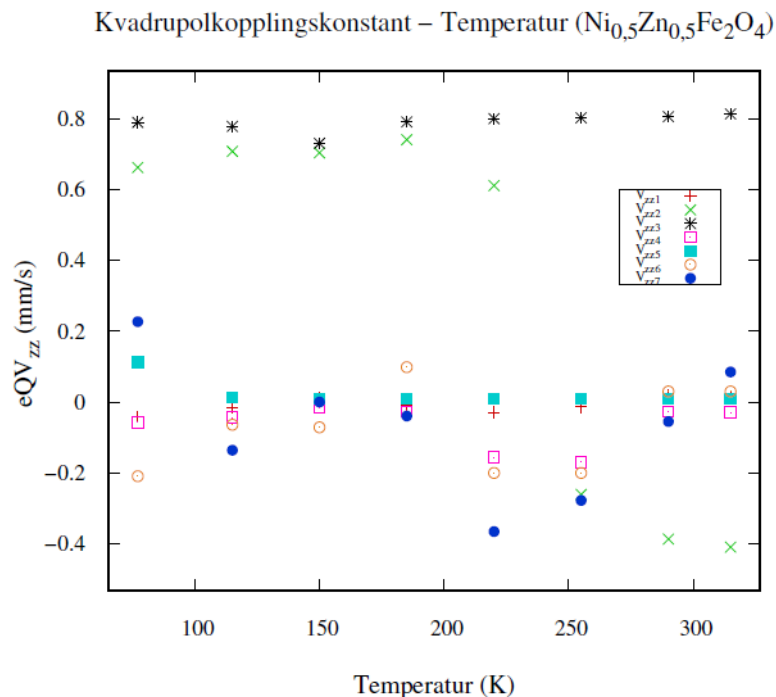
Figur 4.3: Isomeriförskjutningen för de sju olika komponenterna vid de olika mättemperaturerna, $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.



Figur 4.4: Isomeriförskjutningen för de sju olika komponenterna vid de olika mättemperaturerna, $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, med ett externt magnetfält.

4.1.2 Kvadrupolspjälkning

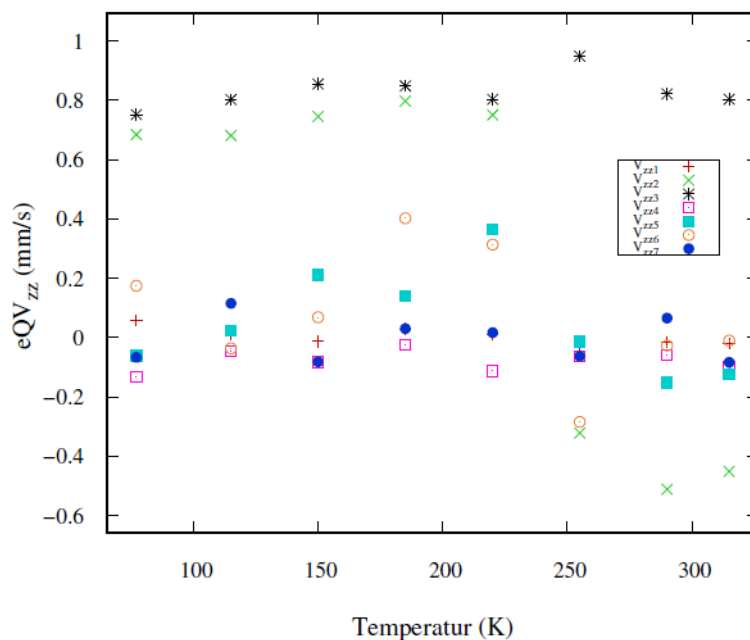
Kvadrupolkopplingskonstanten (V_{zz}) för de sju olika komponenterna visas i Figur 4.5. För komponent två kan man urskilja en tydlig övergång från positiva värden vid temperaturerna 77 K - 220 K till negativa värden vid temperaturerna 255 K - 315 K. De övriga komponenterna varierar avsevärt mycket mindre, oavsett temperatur.



Figur 4.5: Kvadrupolkopplingskonstanten för de sju olika komponenterna vid de olika mättemperaturerna, $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Vid mätningen med ett externt magnetfält uppträder samma övergång för komponent två, från positiva värden vid temperaturerna 77 K - 220 K till negativa värden vid temperaturerna 255 K - 315 K. Figur 4.6 illustrerar dessa resultat.

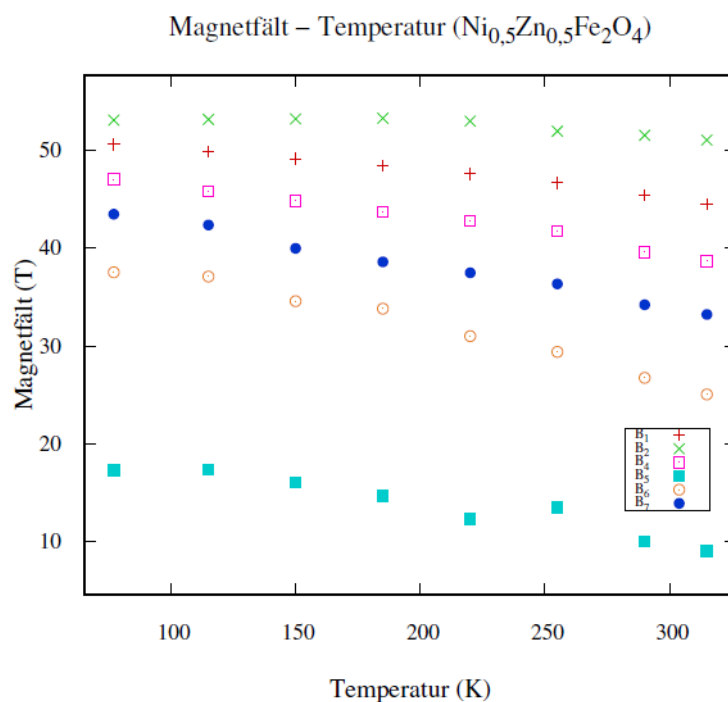
Kvadrupolkopplingskonstant – Temperatur ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$), externt magnetfält



Figur 4.6: Kvadrupolkopplingskonstanten för de sju olika komponenterna vid de olika mättemperaturerna, $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

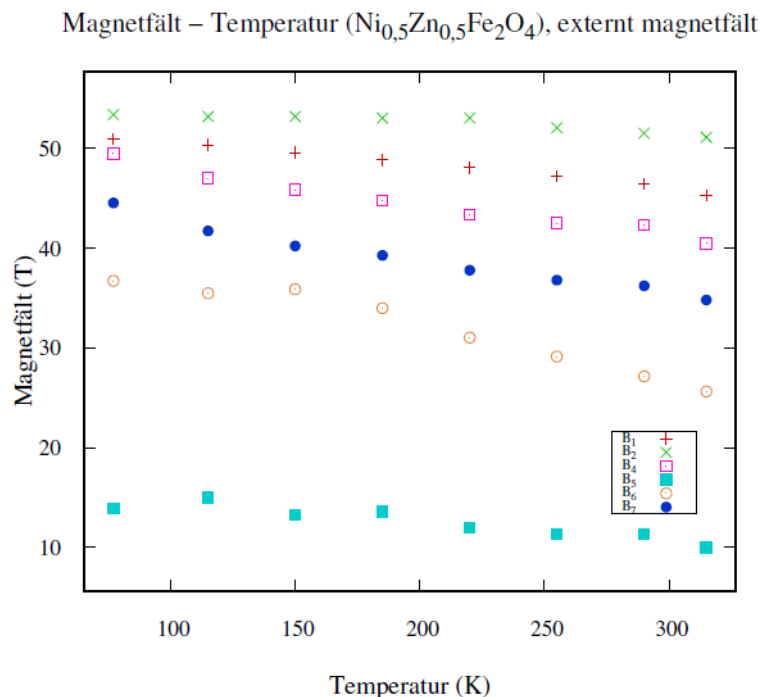
4.1.3 Magnetfält

Anpassningen av datorprogrammet gav som resultat sex magnetiska komponenter av provet $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Den tredje komponenten visade sig vara paramagnetisk. Figur 4.7 visar magnetfältet för de sex olika komponenterna. En tydlig avtagande trend av magnetfältet kan urskiljas ur figuren då temperaturen ökar.



Figur 4.7: Magnetfältet för de sex olika komponenterna vid de olika mättemperaturerna, $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Mätningarna med ett externt magnetfält gav liknande resultat. Resultatet visar igen sex magnetiska komponenter och en paramagnetisk komponent. Magnetfältens styrka varierade mellan 53 T och 25 T för komponenterna ett, fyra, sex och sju. För den femte komponenten varierade magnetfältet mellan 15 T och 10 T. Figur 4.8 illustrerar resultaten.



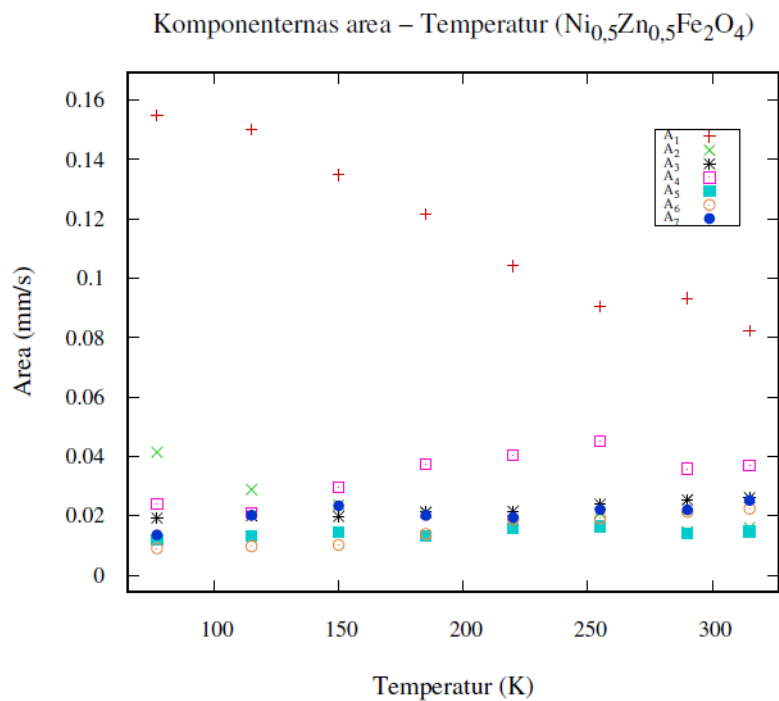
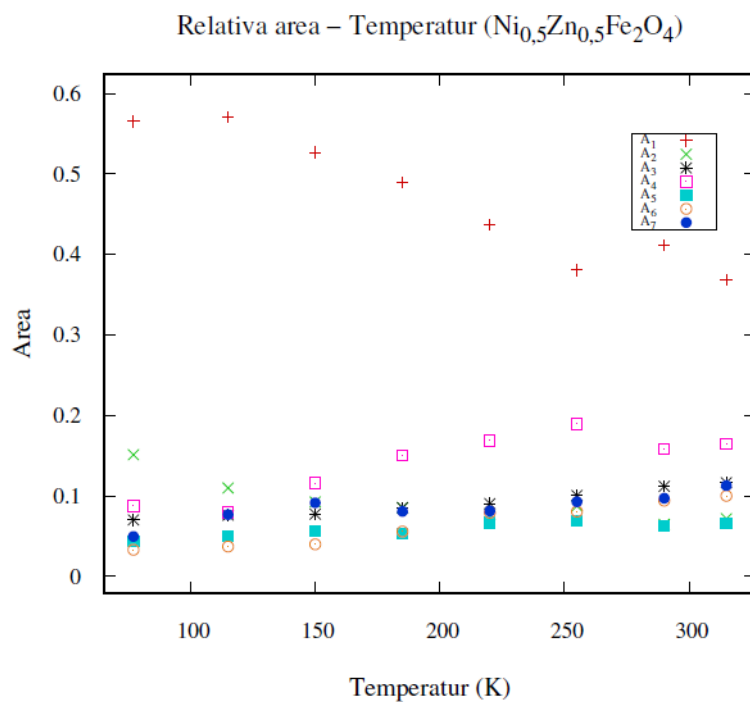
Figur 4.8: Magnetfältet för de sex olika komponenterna vid de olika mättemperaturerna, $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

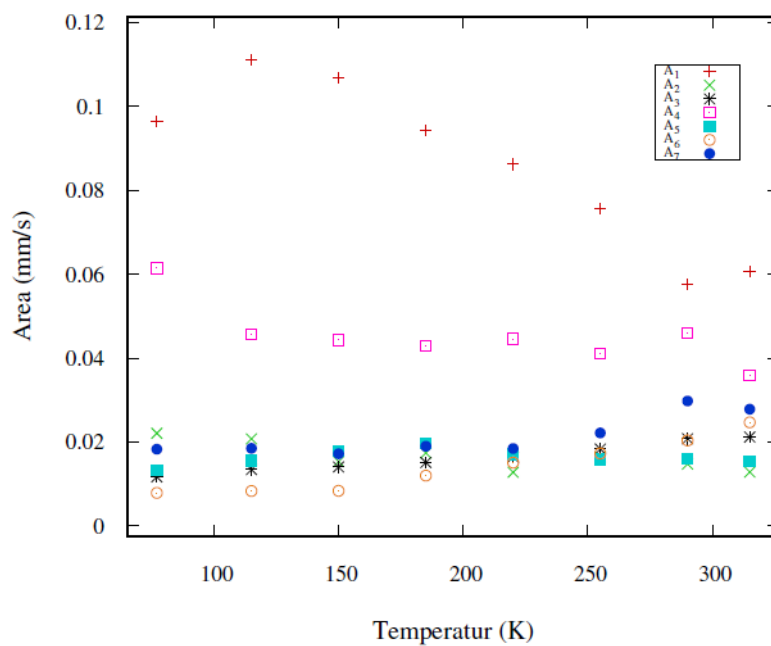
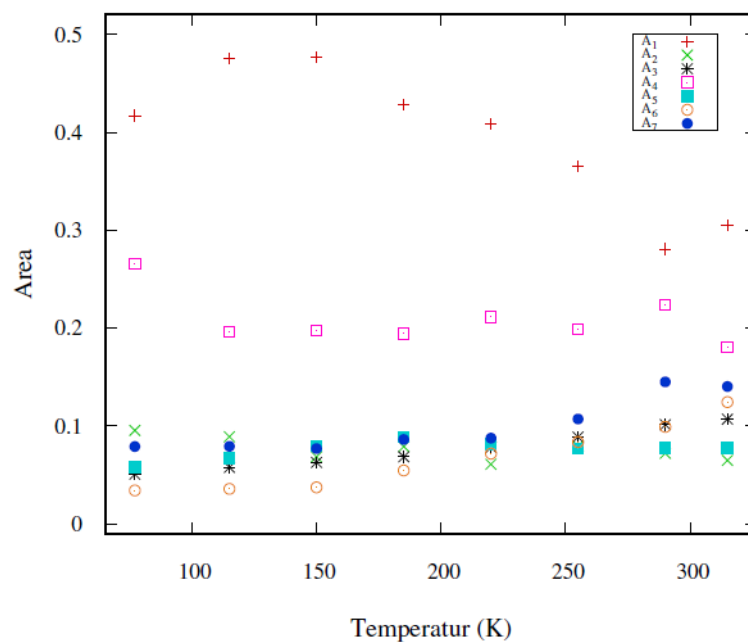
4.1.4 Linjeintensitet

Anpassningen av mätdata resulterade i spektrum som bestod av totalt sju olika komponenter. Varje komponent gav upphov till totalt sex olika spektrallinjer. Ur Figur 4.1 och Figur 4.2 observeras att intensiteten för de yttersta linjerna är allra högst och avtar sedan stegvis in emot mitten av spektrumet.

Spektrallinjernas area av en specifik komponent ger information om komponentens andel i provet. Arean ger således ett mått på hur stor mängd av en specifik järnatom det finns i ett prov.

Arean kan beräknas med hjälp av formeln, $\frac{\pi}{2}I\Gamma$, där I anger komponentens linjeintensitet. I enlighet med ekvation (2.9) är detta arean för en Lorenzfördelning. Figur 4.9 och 4.10 visar spektralarean och den relativa arean för de olika komponenterna i $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provet med och utan externt magnetfält.

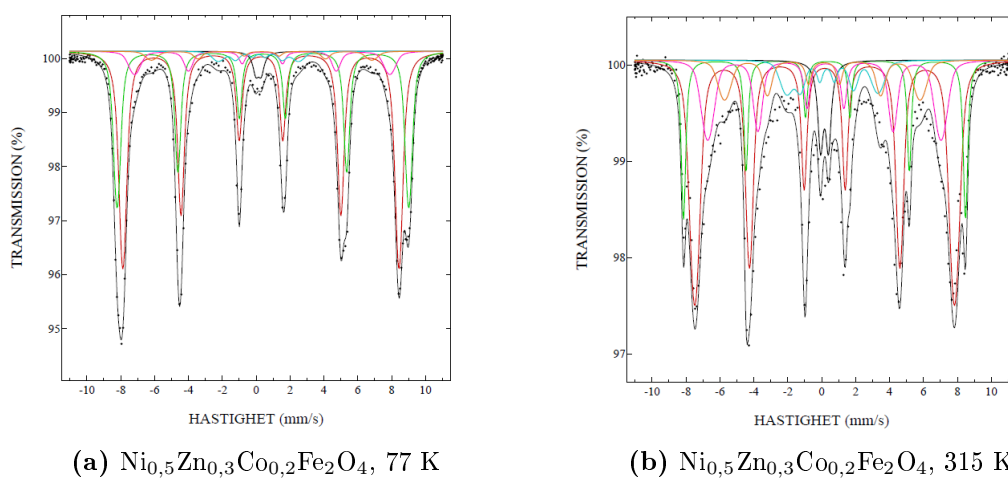
(a) Area $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.(b) Relativ area $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.**Figur 4.9:** Figuren visar a) arean och b) den relativa arean, för $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Komponenternas area – Temperatur ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$), externt magnetfält(a) Area $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, externt magnetfält.Relativa area – Temperatur ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) externt magnetfält(b) Realtiv area $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, externt magnetfält.Figur 4.10: Figuren visar a) arean och b) den relativa arean, för $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

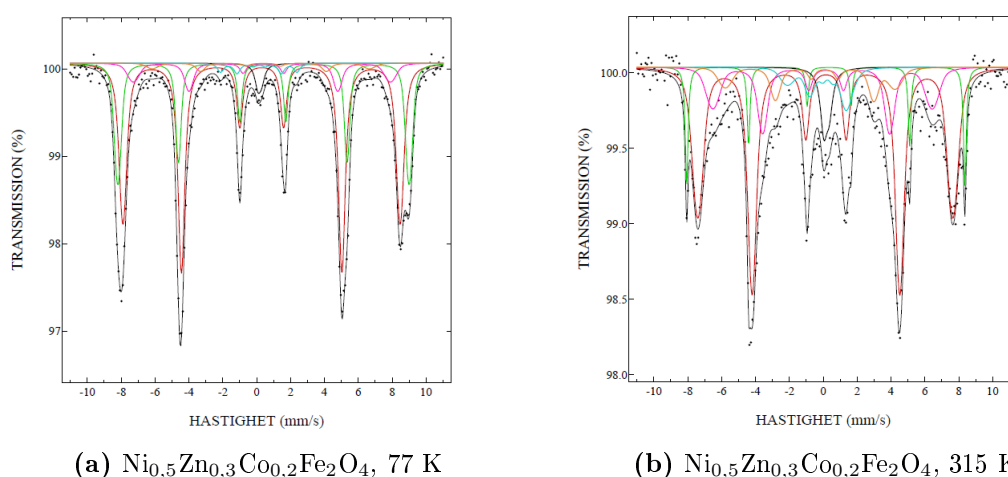
4.2 $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$

I detta kapitel presenteras resultaten för $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ mätningarna både med och utan ett externt magnetfält.

Anpassningen av provet gjordes med hjälp av sex komponenter, vilket innebär att järnatomerna antas uppta sex olika positioner i gittret. Även här resulterade anpassningen i en av paramagnetisk komponent. Mössbauerspektrumen vid 77 K och 315 K, utan ett externt magnetfält illustreras i Figur 4.11. I Figur 4.12 illustreras spektrumen vid samma temperaturer men med ett yttre magnetfält.



Figur 4.11: Mössbauerspektrum av $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ vid a) 77 K och b) 315 K



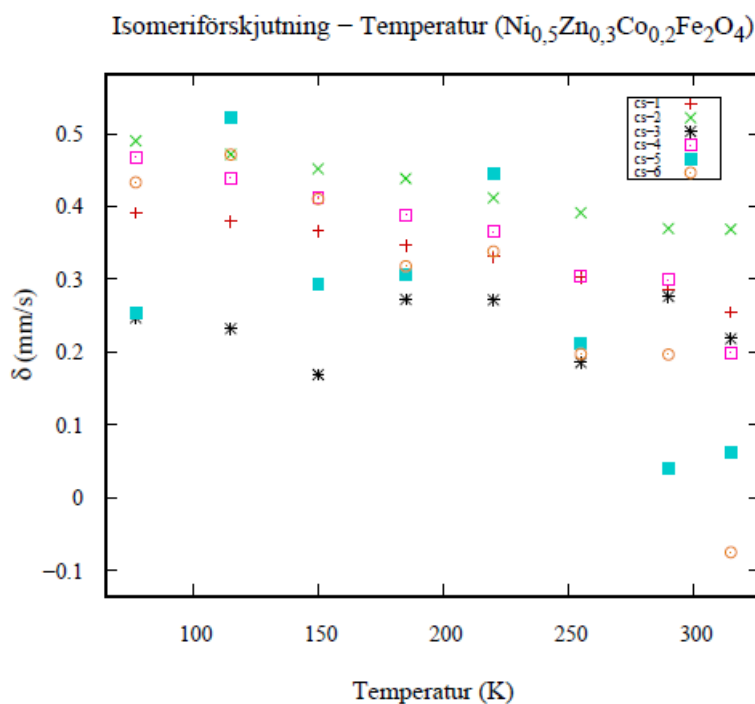
Figur 4.12: Mössbauerspektrum med externt magnetfält av $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ vid a) 77 K och b) 315 K

4.2.1 Isomeriförskjutning

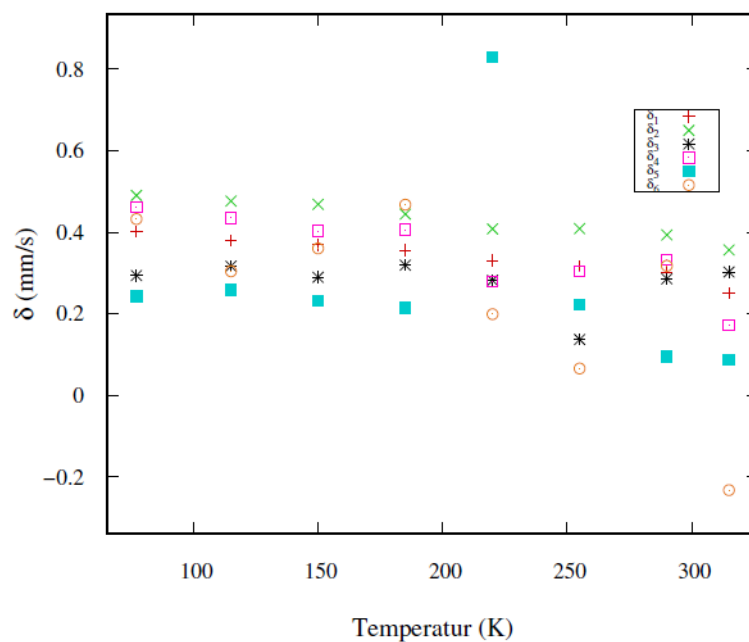
Mätresultaten för isomeriförskjutningen, med och utan ett externt magnetfält, åskådliggörs i Figur 4.13 och 4.14. Även här gav anpassningen ett antal ofysikaliska mätvärden. Detta gäller speciellt komponenterna fem och sex, där resultatet visar stora avvikelser mellan de olika mätvärdena.

Här gjordes ett försök med att styra anpassningen, genom att justera gränsvärdena för anpassningen för de aktuella komponenterna. Detta resulterade dock i att de övriga Mössbauerparametrarna fick onormalt höga eller låga värden. Därför gjordes ett beslut om att behålla de mätvärden som den ursprungliga anpassningen gav. En mera ingående diskussion om detta ges i diskussionsdelen i detta arbete.

Mätvärdena för isomeriförskjutningen för provet utan externt magnetfält varierade mellan 0,5 mm/s och -0,1 mm/s. Isomeriförskjutningen med ett yttre magnetfält gav mätresultat mellan 0,8 mm/s och -0,2 mm/s.



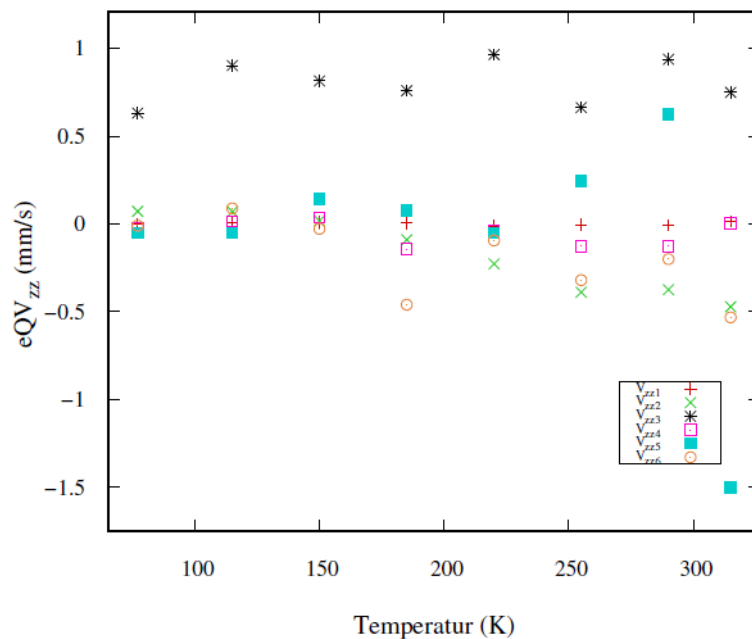
Figur 4.13: Isomeriförskjutningen för de sex olika komponenterna vid de olika mättemperaturerna, $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Isomeriförskjutning – Temperatur ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$), externt magnetfält

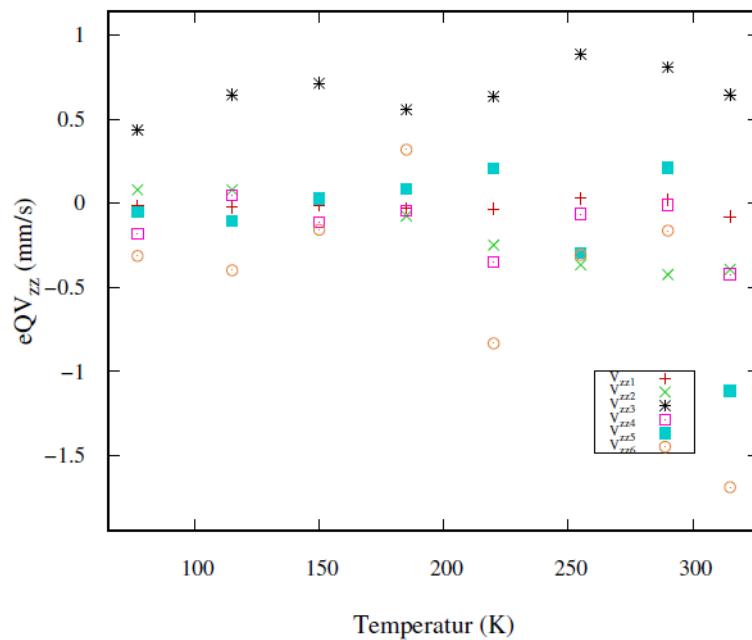
Figur 4.14: Isomeriförskjutningen för de sju olika komponenterna vid de olika mättemperaturerna, $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, med ett externt magnetfält.

4.2.2 Kvadrupolspjälkning

Resultaten för kvadrupolkopplingskonstanten visas i Figur 4.15 och Figur 4.16. Ingen av de sex komponenterna i detta prov uppvisar de egenskaper som komponent två i $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provet hade, dvs. en tydlig övergång från positiva värden till negativa värden mellan temperaturerna 255 K och 315 K.

Kvadrupolkopplingskonstant – Temperatur ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$)

Figur 4.15: Kvadrupolkopplingskonstanten för de sex olika komponenterna vid de olika mättemperaturerna, $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Kvadrupolkopplingskonstant – Temperatur ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$), externt magnetfält

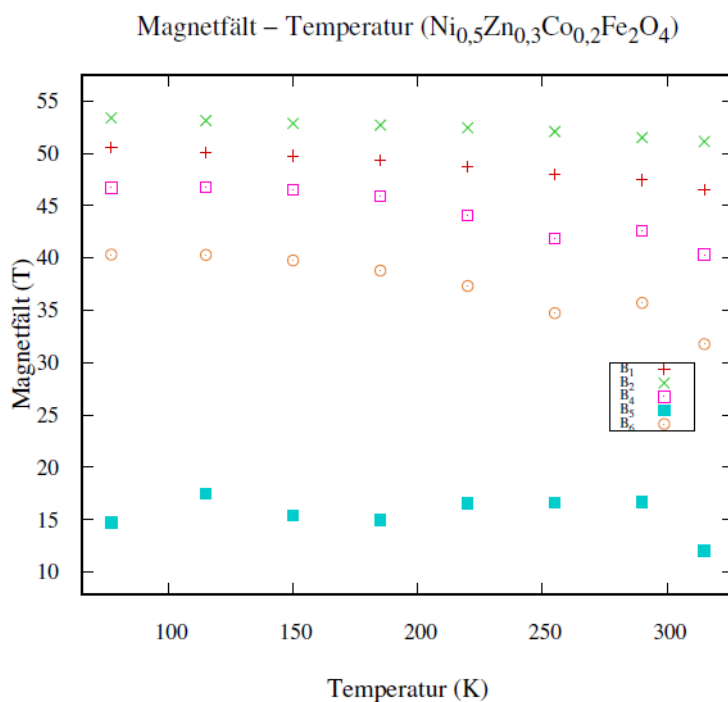
Figur 4.16: Kvadrupolkopplingskonstanten för de sex olika komponenterna vid de olika mättemperaturerna, $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

4.2.3 Magnetfält

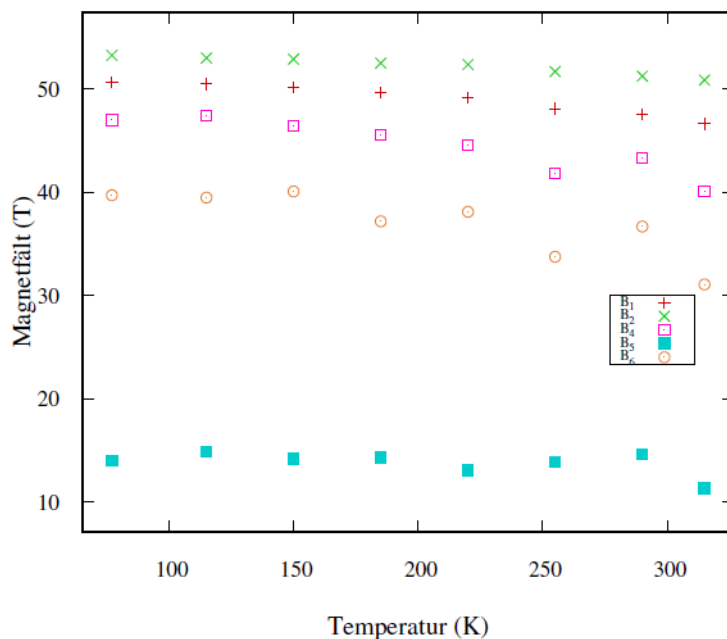
För $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provet gav anpassningen fem magnetiska komponenter. Den tredje komponenten visade sig vara paramagnetisk. Resultaten av anpassningen visas i Figur 4.17 och Figur 4.18. En avtagande trend i magnetfältets styrka ses även för detta prov, då temperaturen ökar.

Vid mätningen utan ett externt magnetfält varierade magnetfältets styrka för komponenterna ett, två, fyra och sex mellan ca. 55 T och 30 T. För komponent fem varierade magnetfältet mellan 17 T och 12 T.

Mätningarna med ett externt magnetfält gav för komponenterna ett, två, fyra och sex mätvärden kring 53 T och 30 T. För komponent fem varierade magnetfältet kring 15 T och 11 T.



Figur 4.17: Magnetfältet för de fem olika komponenterna vid de olika mättemperaturerna, $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

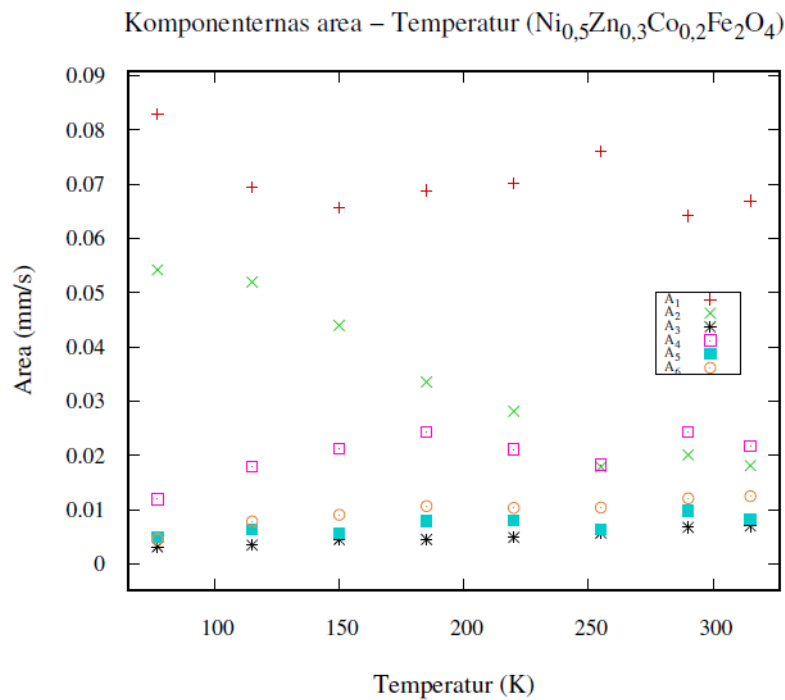
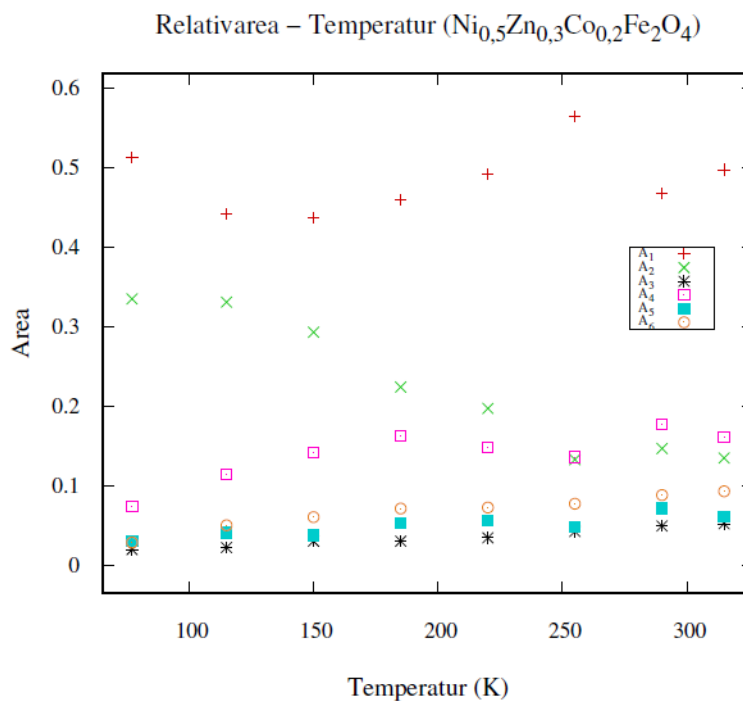
Magnetfält – Temperatur ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$), externt magnetfält

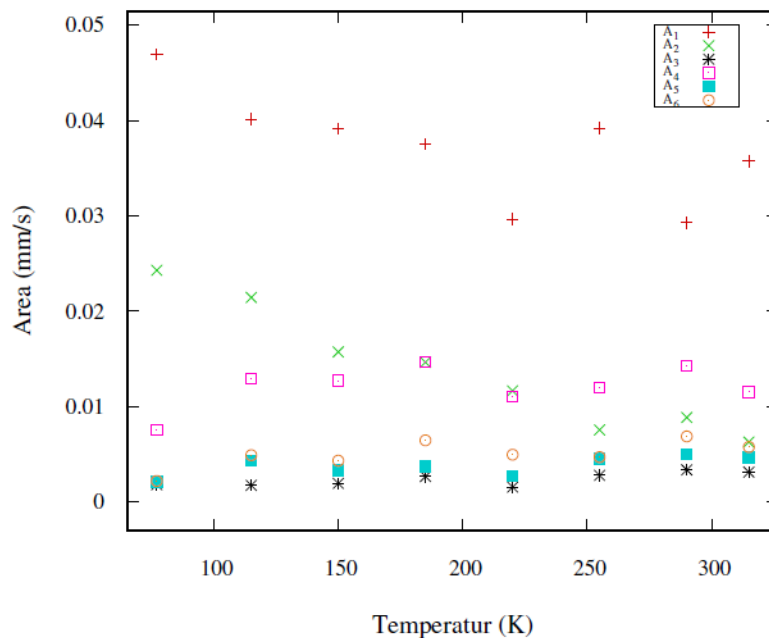
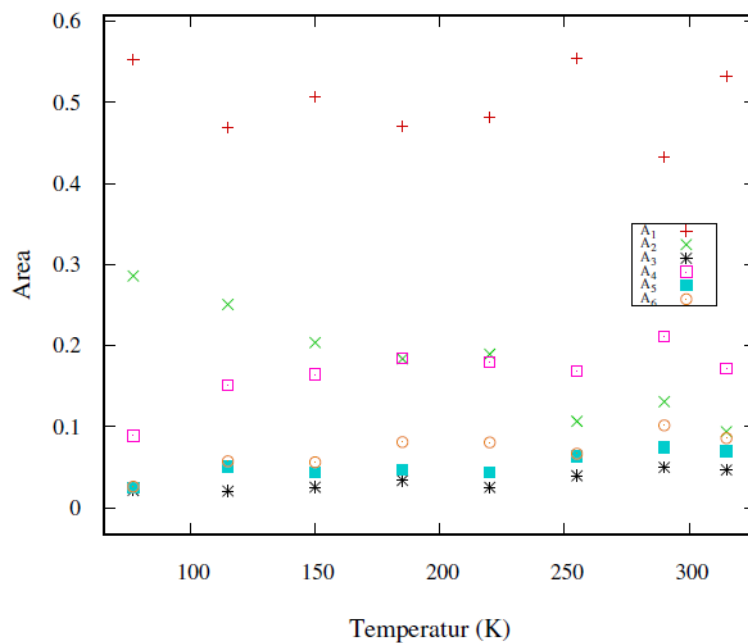
Figur 4.18: Magnetfältet för de fem olika komponenterna vid de olika mättemperaturerna, $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

4.2.4 Linjeintensitet

Anpassningen av $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ gav som resultat sex olika komponenter. Varje komponent gav i sin tur upphov till totalt sex olika spektrallinjer. I enlighet med $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provet är intensiteten för de yttersta spektrallinjerna allra högst och avtar igen stegvis in emot mitten av spektrumet.

Arean av de specifika komponenterna har igen beräknats med hjälp av formeln, $\frac{\pi}{2}I\Gamma$, där I anger komponentens linjeintensitet. Arean och den relativa arean av de olika komponenterna i $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provet med och utan externt magnetfält visas i Figur 4.19 och Figur 4.20.

(a) Area $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$.(b) Relativ area $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$.**Figur 4.19:** Figuren visar a) arean och b) den relativa arean, för $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Komponenternas area – Temperatur ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$), externt magnetfält(a) Area $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, externt magnetfält.Relativ area – Temperatur ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$), externt magnetfält(b) Relativ area $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, externt magnetfält.Figur 4.20: Figuren visar a) arean och b) den relativa arean, för $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Kapitel 5

Diskussion

Till följande diskuteras de resultat som presenterades i det förra kapitlet. Komponenternas antal och anpassningens tillförlitlighet diskuteras först, varefter resultaten gällande isomeriförskjutningen tas upp.

Därefter behandlas resultaten gällande kvadrupolspjälkningen, magnetfältet och areaberäkningarna för linjeintensiteten. En modell för provens uppbyggnad presenteras och sannolikheten för järnatomernas positioner i gittret beräknas med hjälp av binomialfördelningen.

5.1 Komponenternas antal

För $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provet gav en anpassning med sju komponenter det bästa resultatet. Ett försök gjordes även med att använda enbart sex komponenter vid anpassningen. Här uppstod det problem med att isomeriförskjutningen för ett par av komponenterna blev kraftigt negativa, vilket ger rentav ofysikaliska mätvärden. Med tanke på vidare forskning av proven, kunde man tänka sig att pröva en anpassning med flera komponenter för $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provet.

Även för $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provet gjordes ett försök med att göra en anpassning med sju komponenter. Detta ledde igen till ofysikaliska värden för ett flertal komponenter. Anpassningen med sex komponenter gav det bästa resultatet för både isomeriförskjutningen och kvadrupolspjälkningen.

5.2 Isomeriförskjutning

För både $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ och $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ proven kan ses att isomeriförskjutningen avtar då temperaturen ökar. Denna avtagande trend av mätvärdena i takt med att temperaturen ökar stämmer bra överens med teorin.

De avvikande värdena för isomeriförskjutningen i $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provet, gäller komponenterna fem och sex. För dessa komponenter har den övre gränsen för isomeriförskjutningen justerats och gjorts snävare. Med hjälp av detta kringgicks problemet med att anpassningen ledde till alltför höga mätvärden för isomeriförskjutningen.

Då det gäller $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provet, visar Figur 4.13 och Figur 4.14 att isomeriförskjutningen plötsligt antar negativ värden för komponenterna fem och sex. Dessa komponenter varierar också kraftigt mellan olika mätvärden vid de olika temperaturerna. För dessa komponenter är det väldigt svårt att se någon egentlig avtagande trend. Ett försök med att begränsa både den övre och nedre gränsen för dessa komponenter gjordes, men detta resulterade i sin tur i att kvadrupolkopplingskonstanten för komponenterna började avvika mycket kraftigt.

Ur Tabell 2.1 är det möjligt att dra vissa slutsatser om valenstillståndet hos järnatomerna för de båda proven. Isomeriförskjutningen varierar mellan 0,2 mm/s – 0,5 mm/s, vilket tyder på att det är frågan om Fe^{3+} järn. Några vidare slutsatser kring om det är frågan om Fe^{3+} järn med spin 5/2 eller spin 3/2 kan inte göras. Däremot är det högst osannolikt att järnatomerna har valenstillstånden Fe^{2+} , eftersom isomeriförskjutningen då ligger kring 0,7 mm/s – 1,5 mm/s.

5.3 Kvadrupolspjälkning

Vid anpassningen av $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provet uppstod det liknande problem med mätvärdena för kvadrupolkopplingskonstanten som för isomeriförskjutningen. Mätvärdena för komponenterna fem och sex varierade mellan väldigt höga värden för vissa temperaturer för att senare bli kraftigt negativa. För att motverka detta justerades de övre och nedre gränserna för dessa komponenter vid anpassningen.

Här konstaterades att då isomeriförskjutningen antog realistiska mätvärden, så ledde det ofta till att kvadrupolkopplingskonstanten blev antingen onormalt stor eller liten för komponenterna fem och sex. Det blev därför nödvändigt att justera gränserna för de tillåtna mätvärdena för både isomeriförskjutningen och kvadrupolkopplingskonstanten samtidigt.

För komponent två varierade kvadrupolkopplingskonstanten mellan 0,6 mm/s och 0,7 mm/s vid temperaturer mellan 77 K och 220 K. Vid temperaturen 255 K blir kvadrupolkopplingskonstanten plötsligt negativ och bibehålls negativ också vid temperaturerna 290 K och 315 K. Orsaken till denna förändring i kvadrupolkopplingskonstanten beror på att komponent två består av hematit (α -Fe₂O₃). Riktningen av spinnet i hematiten förändras nämligen vid ungefär 250 K och ifall antagandet att den elektriska fältgradienten inte byter riktning görs, kommer kvadrupolkopplingskonstanten att börja anta negativa värden.

Ni_{0,5}Zn_{0,3}Co_{0,2}Fe₂O₄ provet uppvisar inte samma stora förändring i kvadrupolkopplingskonstanten, från positiva värden till negativa värden, för någon komponent. Enbart komponent tre har en relativt hög kvadrupolkopplingskonstant, mellan 0,6 mm/s och 0,9 mm/s. För komponenten fem, justerades den nedre gränsen för anpassningen vid temperaturerna 77 K, 115 K och 220 K. Orsaken till denna justering var att kvadrupolkopplingskonstanten för denna komponent antog extremt låga värden då anpassningen kördes utan några begränsningar.

5.4 Magnetfältet

Magnetfältets styrka för både Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ och Ni_{0,5}Zn_{0,3}Co_{0,2}Fe₂O₄ avtar i takt med att temperaturen ökar. För Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄, har komponent ett och komponent två magnetfält med styrkor kring 50 T. Magnetfältets styrka för komponent två, som antas vara hematit föroreningen, varierar mellan 51 T och 53 T. Komponent fyra, sex och sju har alla magnetfält med styrkor mellan 30 T och 45 T.

Komponent fem uppvisar ett svagare magnetfält på ca. 9 T - 17 T. Anpassningen gav också upphov till en paramagnetisk komponent, komponent tre. Vid anpassningen av magnetfältets styrka krävdes inga justeringar av den övre eller den undre gränsen för de olika komponenterna. Resultaten gällande magnetfältets styrka kan därför anses vara pålitliga.

För Ni_{0,5}Zn_{0,3}Co_{0,2}Fe₂O₄ provet ser resultatet liknande ut. Komponenterna ett och två uppvisar de allra högsta värdena för magnetfältets styrka, 46 T - 53 T. Här har komponent två igen det allra högsta magnetfältet, 51 T - 53 T. I detta fall är komponent två dock inte någon hematit förorening. Komponent tre är igen paramagnetisk och komponent fem har det svagaste magnetfältet, 12 T - 17 T. För de två komponenterna, fyra och sex varierar magnetfältet mellan 31 T och 46 T. Anpassningen för

$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ krävde inte heller några justeringar av gränserna för de olika komponenterna.

5.5 Linjeintensitet

Arean av de olika spektrallinjerna i de båda proven, ger ett direkt mått på andelen av en specifik typ av järn i provet. Arean för en spektrallinje beräknades med hjälp av formeln $A = \frac{\pi}{2}I\Gamma$, där Γ är halvvärdesbredden av energifördelningen.

Ur Figur 4.9b och Figur 4.10b går det att, för $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provet, urskilja att komponent ett har de allra högsta värdena. Detta skulle innebära att andelen järnatomer, som befinner sig i just denna position i gittret, är allra störst.

Förutom komponent ett visar Figur 4.10b även att komponent fyra har en något större relativ area än de övriga komponenterna vid mätningen med ett externt magnetfält. Här är resultatet dock diskutabelt, eftersom den fjärde komponenten inte uppvisar samma relativa area då man tittar på Figur 4.9b med mätningen utan ett externt magnetfält. Den fjärde komponenten ser ändå ut att ha en något större area vid temperaturerna över 200 K.

För $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provet visar Figur 4.19b den relativa arean för de olika komponenterna. Här går det tydligt att urskilja komponent ett som har den högsta relativa arean. Även komponent två uppvisar höga värden för den relativa arean vid låga temperaturer. För komponent två avtar arean då temperaturen ökar. Vid 250 K har den relativa arean för komponenten redan sjunkit till ungefär 0,15. Detta medför att det inte med säkerhet går att bestämma om komponenten verkligen har den relativa arean som Figur 4.19b visar vid höga temperaturer. Här kan det alltså också handla om ett anpassningsfel som ger ett mycket högre värde på arean vid de höga temperaturerna.

Mätningarna för $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provet med ett externt magnetfält visar ungefär liknande resultat. I Figur 4.20b har komponent ett har den överlägset högsta arean vid alla temperaturer. Arean för komponent två är ungefär 0,29 vid 77 K, för att sedan sjunka i takt med en stigande temperatur. Detta gör igen att resultatet gällande den verkliga arean för komponenten är aningen osäkert. Mätningarna med ett externt magnetfält indikerar också att komponent fyra skulle ha något högre area än de övriga komponenterna.

5.6 Provens struktur

De båda proven $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ och $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ uppvisar spinellstruktur. Kristallstrukturen har därmed en enhetscell som ges av formeln $A_8B_{16}O_{32}$.

För $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ innebär det att A -jonen, som ockuperar tetraederpositionen, består till hälften av Zn^{2+} joner och hälften Fe^{3+} joner. B -jonen antas bestå till en fjärdedel av Ni^{2+} joner och tre fjärdedelar av Fe^{3+} joner. Här bör det tilläggas att Zn^{2+} jonen är icke magnetisk, medan Fe^{3+} och Ni^{2+} jonerna är båda magnetiska. [19, 20]

För att försöka skapa en bild av hur $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provets struktur kan se ut, kan vi placera in komponent ett på tetraederpositionen. Då kommer denna Fe^{3+} jon att ha närmaste grannar som består av Ni^{2+} joner och Fe^{3+} joner på oktaeder positionerna. De Fe^{3+} joner som befinner sig på oktaederpositionerna kan däremot ha olika antal närmaste grannar av jonerna Zn^{2+} och Fe^{3+} , belägna på tetraederpositioner. Eftersom zinkjonerna är icke magnetiska kommer de magnetiska egenskaperna för oktaeder järnet nu att variera. Magnetfältet kommer nämligen att öka ju flera magnetiska grannar Fe^{3+} jonerna har.

Ifall vi nu antar att Zn^{2+} jonerna är slumpmässigt fördelade, så kan vi med hjälp av binomialfördelningen räkna ut sannolikheterna för att en Fe^{3+} jon har n stycken Zn^{2+} joner som närmaste granne. Poissonfördelningen ges av uttrycket

$$P(n, x) = \frac{6!}{n!(6-n)!} x^n (1-x)^{6-n}, \quad (5.1)$$

där x anger andelen Zn^{2+} joner som befinner sig på tetraeder positionerna.

De olika sannolikheterna blir således,

$$P(0; 0, 5) = \frac{6!}{0!(6-0)!} 0,5^0 (1-0,5)^{6-0} = 0,015625 = 1,56 \% \quad (5.2)$$

$$P(1; 0, 5) = \frac{6!}{1!(6-1)!} 0,5^1 (1-0,5)^{6-1} = 0,09375 = 9,38 \% \quad (5.3)$$

$$P(2; 0, 5) = \frac{6!}{2!(6-2)!} 0,5^2 (1-0,5)^{6-2} = 0,234375 = 23,44 \% \quad (5.4)$$

$$P(3; 0, 5) = \frac{6!}{3!(6-3)!} 0,5^3 (1-0,5)^{6-3} = 0,3125 = 31,25 \% \quad (5.5)$$

$$P(4; 0, 5) = \frac{6!}{4!(6-4)!} 0,5^4 (1-0,5)^{6-4} = 0,234375 = 23,44 \% \quad (5.6)$$

$$P(5; 0, 5) = \frac{6!}{5!(6-5)!} 0,5^5 (1-0,5)^{6-5} = 0,09375 = 9,38 \% \quad (5.7)$$

$$P(6; 0, 5) = \frac{6!}{6!(6-6)!} 0,5^6 (1-0,5)^{6-6} = 0,015625 = 1,56 \% \quad (5.8)$$

Situationen där Fe^{3+} jonen inte har en enda Zn^{2+} jon som närmaste granne, kan antas utgöras av komponent två som har ett magnetfält som varierar mycket lite, 51 T – 53 T. Den relativa arean för denna komponent ligger kring 0,10 - 0,12, vilket inte helt stämmer överens med de teoretiska beräkningarna.

Närvaron av Zn^{2+} joner leder till att magnetfältet hos de olika Fe^{2+} jonerna försvagas. Detta skulle innebära att Fe^{3+} jonen med enbart en Zn^{2+} jon som närmaste granne skulle motsvaras av komponent ett i provet. Denna komponent har den allra högsta relativa arean, ca. 0,4 - 0,5. Här stämmer anpassningsresultaten inte alls överens med de teoretiska beräkningar, som ger en sannolikhet kring 9 % för denna komponent. En möjlig förklaring till det avvikande resultatet kan vara att hematit föreningen påverkar metallsammansättningen i provet. Det finns också en möjlighet att ekvation (5.1) inte stämmer, att Zn^{2+} jonerna inte är slumpmässigt fördelade.

Fallen där Zn^{2+} jonernas antal är två, tre och fyra, motsvaras av komponenterna fyra, sju och sex. Jämför man de relativa areorna för dessa komponenter så är det speciellt komponent fyra som verkar ha en något större area än de övriga komponenterna. Denna trend ses dock enbart vid mätningarna med ett externt magnetfält.

Intressant är också att de teoretiska beräkningarna förutspår att Fe^{3+} jonen med tre zinkjoner som närmaste granne, har den allra högsta sannolikheten, 31,25 %. I Figur 4.9b och 4.10b uppvisar komponent sju inte detta resultat överhuvudtaget.

Utgående från diskussionen ovan konstateras, att de teoretiska beräkningarna utförda med binomialfördelningen inte kan förklara det resultat som själva anpassningsprogrammet ger.

För $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provet är det mera komplicerat att skapa en tydlig struktur för provet. Det är igen frågan om en spinellstruktur och kristallstrukturen har en enhetscell som ges av formeln $A_8B_{16}O_{32}$. Zn^{2+} jonerna kommer fortfarande att

uppta tetraederpositionerna och koboltjonerna kommer att vara belägna på oktaederpositionerna.

I detta prov har både Ni^{2+} , Fe^{3+} och Co^{2+} jonerna magnetiska egenskaper, vilket gör sannolikhetsberäkningarna mycket komplicerade. De behandlas därför inte i detta arbete. Gemensamt för de båda proven är att A-jonerna och B-jonerna växelverkar med varandra via superexchange växelverkan.

Kapitel 6

Slutsats

I detta arbete undersöktes spinellerna $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ och $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ med Mössbauerspektroskopi. Målet med arbetet var att anpassa mätdata med hjälp av ett datorprogram och få värdefull information om Mössbauerparametrarna: isomeriförskjutningen, kvadrupolkopplingskonstanten, samt magnetfältet. I tillägg gav anpassningen även information om järnets positioner i gitterstrukturen. Dessutom gjordes en teoretisk beräkning av jonernas positioner i strukturen med hjälp av binomialfördelningen.

För $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provet gav anpassningen med sju komponenter det bästa resultatet. Mätvärdena för isomeriförskjutningen tydde på att provet innehöll Fe^{3+} järn med antingen spin $5/2$ eller spin $3/2$. Kvadrupolkopplingskonstanten för komponent två i $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provet gav bevis på att provet innehöll en hematitförorening. Magnetfältet visade en mycket tydlig avtagande trend i takt med att temperaturen ökade, vilket stämmer väl överens med teorin.

Gällande $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provets struktur, gav de teoretiska beräkningarna med binomialfördelningen ingen tydlig förklaring till de experimentella värdena. Orsakerna till denna avvikelse kan vara förekomsten av hematiten i provet eller faktumet att Zn^{2+} jonerna inte är slumpmässigt fördelade.

$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ anpassningen gav som resultat sex komponenter. Kvadrupolkopplingskonstanten visade inga tecken på en hematitförorening liknande den i $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provet. Magnetfältet visade igen en tydligt avtagande trend i enlighet med teorin. Det visade sig också att $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provets struktur var mycket mera komplicerat än $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ provets. Någon jämförelse mellan teoretiska beräkningar med binomialfördelningen och experimentella värden gjordes därför inte.

Även om det visade sig vara svårt att dra några tydliga slutsatser om själva uppbyggnaden av proven, gav arbetet värdefull information om de båda provens hyperfinstruktur och antalet olika positioner för Fe^{3+} jonerna.

Litteraturförteckning

- [1] K. Raju och D.H. Yoon. Structural and Magnetic Properties of Zn and Co Substituted Nickel Ferrites Prepared by the Citrate Sol–Gel Method. *J Supercond Nov Magn.* **27**. 1285 – 1292. (2014).
- [2] P. Gütlich, R. Link och A. Trautwein. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. (Springer-Verlag, 1978), s. 1–3.
- [3] N.N. Greenwood och T.C. Gibb. *Mössbauer Spectroscopy*. (Chapman and Hall, 1971), s. 1–16.
- [4] Chemistry LibreTexts–Mössbauer Spectroscopy, 2015, [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Mössbauer_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Mössbauer_Spectroscopy), Hämtad 02.04.2019.
- [5] P. Gütlich, R. Link och A. Trautwein. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. (Springer-Verlag, 1978), s. 5–12.
- [6] P. Gütlich, R. Link och A. Trautwein. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. (Springer-Verlag, 1978), s. 13–40.
- [7] G. Schatz och A. Weidinger. *Nuclear Condensed Matter Physics: Nuclear Methods and Applications*. (Wiley, 1995), s. 21–32.
- [8] N.N. Greenwood och T.C. Gibb. *Mössbauer Spectroscopy*. (Chapman and Hall, 1971), s. 46–79.
- [9] Y-L. Chen och D-P. Yang., *Mössbauer Effect in Lattice Dynamics*. (Wiley-VCH, 2007), s. 29–77.
- [10] V.V. Ovchinnikov. *Mössbauer analysis of the atomic and magnetic structure of alloys*. (Cambridge International Science Publishing, 2006), s. 1–21.
- [11] N.N. Greenwood och T.C. Gibb. *Mössbauer Spectroscopy*. (Chapman and Hall, 1971), s. 239–303.

-
- [12] V. Chlan. *Hyperfine Interactions in Ferrites with Spinel Structure*. (Ph.D. Thesis, 2010), s. 3–15.
- [13] Nudat 2.7. <https://www.nndc.bnl.gov/nudat2/decaysearchdirect.jsp?nuc=57Co&unc=nds>, Hämtad 02.01.2019.
- [14] J. Lindén. *Special Course in Mössbauer Spectroscopy*. (2014).
- [15] E.A. Moore och E.W. Abel. *Metal-Ligand Bonding*. (Royal Society of Chemistry, 2004), s. 5–13.
- [16] S.S. Zumdahl och S.A. Zumdahl. *Chemistry*. (Houghton Mifflin Company, 2007), s. 967–973.
- [17] E. Koch. Exchange Mechanisms, ingår i *Correlated Electrons: From Models to Materials Modeling and Simulation Vol. 2*, redigerad av E. Pavarini, E. Koch, F. Anders och M. Jarrell. Forschungszentrum Jülich. (2012).
- [18] A.V. Knyazev, I. Zakharchuk, E. Lähderanta, K.V. Baidakov, S.S. Knyazeva och I.V. Ladenkov. *Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ and Ni_{0.5}Zn_{0.3}Co_{0.2}Fe₂O₄*, powders prepared by solid-state reaction – draft.
- [19] D.P. Yang, L. Lavoie, Y. Zhang, Z. Zhang och S. Ge. Mössbauer spectroscopic and x-ray diffraction studies of structural and magnetic properties of heat-treated (Ni_{0.5}Zn_{0.5})Fe₂O₄ nanoparticles. *Journal of Applied Physics* **93**. 10. 7492 – 7494. (2003).
- [20] L.K. Leung, B.J. Evans och A.H. Morrish. Low-Temperature Mössbauer Study of a Nickel-Zinc Ferrite: Zn_xNi_{1-x}Fe₂O₄. *Physical Review B*, **8**. 1. 29–43. (1973).

Bilaga A

Mössbauerparametrar

I denna bilaga presenteras resultaten av Mössbauerparametrarna för de båda proven. Beteckningarna för de olika parametrarna är följande, t för linjeintensiteten, cs för isomeriförskjutningen, gam för hela bredden på halva höjden av energifördelningen, vz för kvadrupolkopplingskonstanten, bf för magnetfältet och db för linjebredden. Markeringarna med gult anger mätvärden där antingen de nedre eller övre gränserna för anpassningen har justerats.

Ni0.5 Zn0.5 Fe2O4

| | 77 K | 115 K | 150 K | 185 K | 220 K | 255 K | 290 K | 315 K |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| t_1 | 0,2642 | 0,25141 | 0,23114 | 0,20345 | 0,176 | 0,14714 | 0,14192 | 0,13569 |
| t_2 | 0,0833 | 0,06312 | 0,06778 | 0,04258 | 0,03433 | 0,04292 | 0,05326 | 0,05537 |
| t_3 | 0,03281 | 0,03356 | 0,03393 | 0,0333 | 0,03634 | 0,03881 | 0,03858 | 0,04293 |
| t_4 | 0,04087 | 0,03498 | 0,05077 | 0,06271 | 0,06804 | 0,07324 | 0,05454 | 0,06084 |
| t_5 | 0,02043 | 0,02214 | 0,0247 | 0,02202 | 0,02688 | 0,02666 | 0,02148 | 0,02435 |
| t_6 | 0,01538 | 0,01634 | 0,01749 | 0,02321 | 0,03182 | 0,03115 | 0,03242 | 0,03687 |
| t_7 | 0,02315 | 0,0338 | 0,04005 | 0,03361 | 0,03273 | 0,03583 | 0,03346 | 0,04156 |
| cs_1 | 0,29983 | 0,28046 | 0,27179 | 0,24718 | 0,22226 | 0,19279 | 0,1743 | 0,16337 |
| cs_2 | 0,39794 | 0,40166 | 0,37104 | 0,31998 | 0,30683 | 0,27779 | 0,2496 | 0,24145 |
| cs_3 | 0,32664 | 0,30336 | 0,27877 | 0,27602 | 0,24673 | 0,22428 | 0,19959 | 0,19188 |
| cs_4 | 0,33616 | 0,34433 | 0,31984 | 0,29224 | 0,23066 | 0,20964 | 0,20623 | 0,20703 |
| cs_5 | 0,30834 | 0,23627 | 0,3 | 0,3 | 0,28 | 0,31661 | 0,28 | 0,28 |
| cs_6 | 0,32317 | 0,2699 | 0,3 | 0,3 | 0,22942 | 0,28713 | 0,23803 | 0,17958 |
| cs_7 | 0,33284 | 0,26167 | 0,31731 | 0,25617 | 0,23052 | 0,18873 | 0,16021 | 0,21106 |
| gam_1 | 0,37299 | 0,37993 | 0,3713 | 0,38044 | 0,3768 | 0,39133 | 0,41823 | 0,38609 |
| gam_2 | 0,31548 | 0,28205 | 0,22227 | 0,3168 | 0,3412 | 0,3089 | 0,17483 | 0,18401 |
| vr_1 | -0,04038 | -0,01669 | 0,01368 | -0,0091 | -0,02872 | -0,01386 | 0,02107 | 0,01481 |
| vr_2 | 0,66211 | 0,70784 | 0,70357 | 0,74055 | 0,61065 | -0,26102 | -0,38672 | -0,40963 |
| vr_3 | 0,78909 | 0,77802 | 0,73047 | 0,79066 | 0,79972 | 0,80223 | 0,80566 | 0,81313 |
| vr_4 | -0,05749 | -0,04309 | -0,01553 | -0,026 | -0,15377 | -0,16973 | -0,02693 | -0,0289 |
| vr_5 | 0,11263 | 0,0136 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| vr_6 | -0,20934 | -0,06397 | -0,07124 | 0,09847 | -0,2 | -0,2 | 0,03 | 0,03 |
| vr_7 | 0,22677 | -0,13377 | 0,00006 | -0,03933 | -0,3653 | -0,27772 | -0,05501 | 0,08487 |
| bf_1 | 50,56371 | 49,83711 | 49,10767 | 48,40179 | 47,57553 | 46,64927 | 45,39556 | 44,48911 |
| bf_2 | 53,06968 | 53,1338 | 53,19466 | 53,24956 | 52,9617 | 51,94068 | 51,50807 | 51,02048 |
| bf_3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| bf_4 | 47,02795 | 45,76056 | 44,81673 | 43,72945 | 42,80356 | 41,74898 | 39,57338 | 38,65453 |
| bf_5 | 17,29742 | 17,38383 | 16,08418 | 14,68457 | 12,33577 | 13,49202 | 10 | 9,02278 |
| bf_6 | 37,51988 | 37,07834 | 34,56833 | 33,8 | 31 | 29,39627 | 26,73184 | 25,04605 |
| bf_7 | 43,44631 | 42,35863 | 39,96776 | 38,59307 | 37,46687 | 36,33801 | 34,20526 | 33,21377 |
| db_1 | 1,29317 | 1,54063 | 1,56312 | 1,55158 | 1,59653 | 1,50957 | 1,85 | 1,95 |
| db_2 | 0,99073 | 1,03044 | 1,14039 | 0,0233 | 0 | 0,30134 | 0,508 | 0,58171 |
| db_3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| db_4 | 0,90926 | 1,09086 | 1,44763 | 1,59291 | 1,75 | 1,8 | 1,8 | 1,95 |
| db_5 | 1,63 | 1,63 | 1,7 | 1,7 | 1,75 | 1,8 | 1,8 | 1,95 |
| db_6 | 1,63 | 1,63 | 1,7 | 1,7 | 1,75 | 1,8 | 1,8 | 1,95 |
| db_7 | 1,63 | 1,63 | 1,7 | 1,7 | 1,75 | 1,8 | 1,8 | 1,95 |

Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ Extern Magnetfält

| | 77 K | 115 K | 150 K | 185 K | 220 K | 255 K | 290 K | 315 K |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| t_1 | 0,13915 | 0,18606 | 0,16142 | 0,14525 | 0,13083 | 0,11308 | 0,08035 | 0,08722 |
| t_2 | 0,04315 | 0,03678 | 0,04319 | 0,04362 | 0,03529 | 0,03875 | 0,04712 | 0,04102 |
| t_3 | 0,01936 | 0,02257 | 0,02127 | 0,0233 | 0,02499 | 0,02744 | 0,02902 | 0,03057 |
| t_4 | 0,10141 | 0,07664 | 0,06696 | 0,06601 | 0,06763 | 0,06146 | 0,06401 | 0,05174 |
| t_5 | 0,02202 | 0,0262 | 0,02694 | 0,03021 | 0,02603 | 0,02375 | 0,02228 | 0,02214 |
| t_6 | 0,01301 | 0,01399 | 0,01266 | 0,01853 | 0,02292 | 0,02584 | 0,0284 | 0,03558 |
| t_7 | 0,0302 | 0,03102 | 0,02605 | 0,02925 | 0,02803 | 0,03315 | 0,04155 | 0,04011 |
| cs_1 | 0,29552 | 0,28365 | 0,26905 | 0,25252 | 0,22828 | 0,19401 | 0,17596 | 0,15312 |
| cs_2 | 0,41585 | 0,39734 | 0,38858 | 0,36311 | 0,30103 | 0,29106 | 0,27986 | 0,25389 |
| cs_3 | 0,31554 | 0,34365 | 0,34334 | 0,30189 | 0,31389 | 0,27351 | 0,23227 | 0,21763 |
| cs_4 | 0,31748 | 0,32282 | 0,31584 | 0,30932 | 0,2672 | 0,23073 | 0,19983 | 0,18289 |
| cs_5 | 0,1568 | 0,32538 | 0,26818 | 0,21827 | 0,3131 | 0,20581 | 0,2 | 0,09168 |
| cs_6 | 0,33207 | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 0,34 | 0,13 | 0,13 | 0,16998 |
| cs_7 | 0,37776 | 0,36352 | 0,32861 | 0,3277 | 0,30775 | 0,2194 | 0,21061 | 0,18228 |
| gam_1 | 0,38622 | 0,3803 | 0,42165 | 0,41387 | 0,41988 | 0,42655 | 0,45726 | 0,44248 |
| gam_2 | 0,31187 | 0,36003 | 0,22668 | 0,25443 | 0,23167 | 0,2712 | 0,2 | 0,2 |
| vz_1 | 0,03867 | 0,01351 | -0,01241 | 0,03004 | 0,01076 | -0,02301 | -0,01476 | -0,01816 |
| vz_2 | 0,68305 | 0,68135 | 0,74596 | 0,79758 | 0,75129 | -0,32135 | -0,51085 | -0,45065 |
| vz_3 | 0,75234 | 0,80305 | 0,8555 | 0,84911 | 0,80388 | 0,94901 | 0,82187 | 0,8039 |
| vz_4 | -0,13042 | -0,04448 | -0,08197 | -0,02335 | -0,11169 | -0,06387 | -0,05718 | -0,09964 |
| vz_5 | -0,05938 | 0,02424 | 0,21175 | 0,14136 | 0,36467 | -0,01286 | -0,15147 | -0,12442 |
| vz_6 | 0,17351 | -0,0355 | 0,06923 | 0,40289 | 0,31409 | -0,28394 | -0,02634 | -0,00969 |
| vz_7 | -0,06603 | 0,11601 | -0,08092 | 0,03083 | 0,01776 | -0,06183 | 0,06626 | -0,08255 |
| bf_1 | 51,00123 | 50,36214 | 49,60973 | 48,85612 | 48,08761 | 47,22947 | 46,44197 | 45,32191 |
| bf_2 | 53,40471 | 53,20021 | 53,20198 | 53,07693 | 53,06339 | 52,09343 | 51,53771 | 51,13418 |
| bf_3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| bf_4 | 49,49402 | 47,04799 | 45,87747 | 44,75709 | 43,38398 | 42,51823 | 42,31237 | 40,46453 |
| bf_5 | 13,92273 | 15,03395 | 13,31512 | 13,60747 | 12,0015 | 11,31965 | 11,36236 | 9,97576 |
| bf_6 | 36,74477 | 35,49862 | 35,89958 | 34,00347 | 31,05431 | 29,14867 | 27,16609 | 25,63981 |
| bf_7 | 44,55604 | 41,74356 | 40,24364 | 39,29813 | 37,81188 | 36,80652 | 36,24457 | 34,83262 |
| db_1 | 1,03364 | 1,1509 | 1,18554 | 1,25777 | 1,27487 | 1,29532 | 1,10547 | 1,45547 |
| db_2 | 0 | 0 | 0,63314 | 0,72744 | 0 | 0 | 0,5523 | 0,49235 |
| db_3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| db_4 | 1,63 | 1,63 | 1,7 | 1,7 | 1,75 | 1,8 | 1,85 | 1,93 |
| db_5 | 1,63 | 1,63 | 1,7 | 1,7 | 1,75 | 1,8 | 1,85 | 1,93 |
| db_6 | 1,63 | 1,63 | 1,7 | 1,7 | 1,75 | 1,8 | 1,85 | 1,93 |
| db_7 | 1,63 | 1,63 | 1,7 | 1,7 | 1,75 | 1,8 | 1,85 | 1,93 |

Ni_{0,5} Zn_{0,3} Co_{0,2} Fe₂O₄

| | 77 K | 115 K | 150 K | 185 K | 220 K | 255 K | 290 K | 315 K |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| t_1 | 0,19719 | 0,17792 | 0,16317 | 0,15941 | 0,19169 | 0,2217 | 0,1632 | 0,15184 |
| t_2 | 0,15009 | 0,1471 | 0,13094 | 0,10465 | 0,09278 | 0,0894 | 0,07211 | 0,06546 |
| t_3 | 0,0075 | 0,0089 | 0,01121 | 0,01044 | 0,01342 | 0,01664 | 0,01721 | 0,01587 |
| t_4 | 0,0284 | 0,04601 | 0,05276 | 0,05648 | 0,05776 | 0,05335 | 0,06181 | 0,04931 |
| t_5 | 0,01183 | 0,01647 | 0,01405 | 0,01824 | 0,02189 | 0,01872 | 0,025 | 0,01865 |
| t_6 | 0,01094 | 0,02018 | 0,02254 | 0,02473 | 0,02829 | 0,03029 | 0,03079 | 0,02837 |
| cs_1 | 0,28047 | 0,26806 | 0,25497 | 0,23518 | 0,22053 | 0,19178 | 0,17369 | 0,14357 |
| cs_2 | 0,37894 | 0,36063 | 0,3405 | 0,32716 | 0,30097 | 0,28032 | 0,2587 | 0,2578 |
| cs_3 | 0,13603 | 0,12142 | 0,05809 | 0,16139 | 0,16065 | 0,07467 | 0,16534 | 0,10758 |
| cs_4 | 0,35661 | 0,32789 | 0,30135 | 0,27752 | 0,25443 | 0,19332 | 0,1883 | 0,08787 |
| cs_5 | 0,14315 | 0,41033 | 0,18305 | 0,19544 | 0,33426 | 0,1005 | -0,0702 | -0,04868 |
| cs_6 | 0,32196 | 0,36013 | 0,2992 | 0,2071 | 0,22734 | 0,08658 | 0,08579 | -0,18581 |
| gam_1 | 0,42035 | 0,38991 | 0,40252 | 0,43181 | 0,36595 | 0,34296 | 0,39293 | 0,44077 |
| gam_2 | 0,36098 | 0,35323 | 0,33583 | 0,32058 | 0,30323 | 0,2 | 0,27908 | 0,27725 |
| vz_1 | -0,00218 | 0,00345 | 0,01117 | 0,00343 | -0,01193 | -0,00514 | -0,00547 | 0,01218 |
| vz_2 | 0,07159 | 0,07011 | 0,01752 | -0,09023 | -0,22767 | -0,38844 | -0,3741 | -0,47128 |
| vz_3 | 0,63152 | 0,90118 | 0,81345 | 0,75802 | 0,96309 | 0,66181 | 0,93693 | 0,74833 |
| vz_4 | -0,02155 | 0,01245 | 0,03467 | -0,14394 | -0,03515 | -0,12761 | -0,12694 | 0,00528 |
| vz_5 | -0,05 | -0,05 | 0,14188 | 0,07547 | -0,05 | 0,24515 | 0,62446 | -1,50172 |
| vz_6 | -0,00985 | 0,08884 | -0,02816 | -0,45943 | -0,09446 | -0,32007 | -0,19992 | -0,53138 |
| bf_1 | 50,52758 | 50,08497 | 49,72916 | 49,34328 | 48,6988 | 48,0094 | 47,43135 | 46,54458 |
| bf_2 | 53,36638 | 53,1163 | 52,85961 | 52,68308 | 52,44379 | 52,06685 | 51,50237 | 51,11752 |
| bf_3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| bf_4 | 46,70026 | 46,77091 | 46,49948 | 45,88192 | 44,01658 | 41,87574 | 42,59619 | 40,3013 |
| bf_5 | 14,7302 | 17,47283 | 15,3728 | 14,95899 | 16,56484 | 16,61332 | 16,69255 | 12 |
| bf_6 | 40,32531 | 40,29272 | 39,75876 | 38,78563 | 37,31957 | 34,71881 | 35,70701 | 31,77717 |
| db_1 | 0,81094 | 0,73063 | 0,73482 | 0,78908 | 1,27599 | 1,8 | 1,46121 | 1,63514 |
| db_2 | 0,82054 | 0,87583 | 0,89095 | 0,70325 | 0,52328 | 0,49921 | 0,31456 | 0 |
| db_3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| db_4 | 1,65 | 1,65 | 1,7 | 1,7 | 1,75 | 1,85 | 1,9 | 1,95 |
| db_5 | 1,65 | 1,65 | 1,7 | 1,7 | 1,75 | 1,85 | 1,9 | 1,95 |
| db_6 | 1,65 | 1,65 | 1,7 | 1,7 | 1,75 | 1,85 | 1,9 | 1,95 |

Ni_{0,5} Zn_{0,3} Co_{0,2} Fe₂O₄ Extern Magnetfält

| | 77 K | 115 K | 150 K | 185 K | 220 K | 255 K | 290 K | 315 K |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| t_1 | 0,10956 | 0,09083 | 0,09532 | 0,08365 | 0,14826 | 0,10184 | 0,07006 | 0,07331 |
| t_2 | 0,08259 | 0,06984 | 0,05954 | 0,06207 | 0,04135 | 0,03776 | 0,04432 | 0,03147 |
| t_3 | 0,00424 | 0,00395 | 0,00476 | 0,00596 | 0,00775 | 0,00727 | 0,00806 | 0,00643 |
| t_4 | 0,01766 | 0,02932 | 0,03098 | 0,03268 | 0,0552 | 0,03105 | 0,03417 | 0,02368 |
| t_5 | 0,00498 | 0,0098 | 0,00817 | 0,00835 | 0,01344 | 0,01171 | 0,01204 | 0,0096 |
| t_6 | 0,00516 | 0,01111 | 0,01056 | 0,0144 | 0,02476 | 0,01223 | 0,01644 | 0,01183 |
| cs_1 | 0,28972 | 0,26852 | 0,25756 | 0,24453 | 0,21965 | 0,20486 | 0,18913 | 0,13933 |
| cs_2 | 0,37895 | 0,36531 | 0,35741 | 0,33356 | 0,29719 | 0,29762 | 0,28212 | 0,24543 |
| cs_3 | 0,18279 | 0,20573 | 0,17864 | 0,20825 | 0,17099 | 0,02582 | 0,17484 | 0,19155 |
| cs_4 | 0,35004 | 0,32432 | 0,29212 | 0,29494 | 0,16792 | 0,19215 | 0,22168 | 0,06183 |
| cs_5 | 0,13246 | 0,14778 | 0,12122 | 0,10395 | 0,71814 | 0,11238 | -0,01592 | -0,02437 |
| cs_6 | 0,32118 | 0,19308 | 0,24907 | 0,35654 | 0,08778 | -0,04506 | 0,2064 | -0,34365 |
| gam_1 | 0,42839 | 0,44187 | 0,41033 | 0,44893 | 0,2 | 0,38508 | 0,41812 | 0,48715 |
| gam_2 | 0,29408 | 0,30715 | 0,26433 | 0,23606 | 0,28201 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| vz_1 | -0,0164 | -0,02433 | -0,01624 | -0,02749 | -0,03388 | 0,02863 | 0,02092 | -0,07876 |
| vz_2 | 0,07919 | 0,07951 | 0,03386 | -0,07526 | -0,24854 | -0,36563 | -0,42366 | -0,39374 |
| vz_3 | 0,4347 | 0,64408 | 0,71331 | 0,55534 | 0,63466 | 0,885 | 0,80688 | 0,64435 |
| vz_4 | -0,17918 | 0,04487 | -0,11364 | -0,04371 | -0,35103 | -0,06451 | -0,00876 | -0,42234 |
| vz_5 | -0,05 | -0,10532 | 0,02679 | 0,0844 | 0,2077 | -0,29588 | 0,21202 | -1,11535 |
| vz_6 | -0,31275 | -0,39867 | -0,15815 | 0,31839 | -0,83273 | -0,30689 | -0,16257 | -1,6878 |
| bf_1 | 50,69435 | 50,49984 | 50,12681 | 49,67336 | 49,16565 | 48,09387 | 47,55751 | 46,64156 |
| bf_2 | 53,27054 | 53,02165 | 52,9096 | 52,51914 | 52,39273 | 51,71439 | 51,26447 | 50,88558 |
| bf_3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| bf_4 | 47,00537 | 47,40783 | 46,43215 | 45,55207 | 44,60552 | 41,88088 | 43,34018 | 40,10993 |
| bf_5 | 14 | 14,88402 | 14,19448 | 14,3293 | 13,07805 | 13,86328 | 14,66404 | 11,32372 |
| bf_6 | 39,72256 | 39,48729 | 40,0933 | 37,19641 | 38,11758 | 33,7643 | 36,69734 | 31,08441 |
| db_1 | 0,73964 | 0,77121 | 0,86964 | 0,75247 | 1,60766 | 1,61946 | 1,1826 | 1,42113 |
| db_2 | 0,93185 | 0,93767 | 0,87125 | 1,01206 | 0,5515 | 0,4739 | 0,62069 | 0 |
| db_3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| db_4 | 1,65 | 1,65 | 1,7 | 1,7 | 1,75 | 1,85 | 1,9 | 1,95 |
| db_5 | 0 | 1,65 | 1,7 | 0 | 1,75 | 1,85 | 1,9 | 1,95 |
| db_6 | 1,65 | 1,65 | 1,7 | 1,7 | 1,75 | 1,85 | 1,9 | 1,95 |