

Über eine Mischkristallreihe zwischen zwei ternären Vertretern des C1-Typs.

Von
L. Castelliz.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule in Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 1. Aug. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

In einer früheren Arbeit¹ wurde die Existenz einer *ferromagnetischen* Flußpatphase im System Ni-Mn-Sb bei der Zusammensetzung NiMnSb nachgewiesen. Dabei wurde auch erwähnt, daß die im System Cu-Mn-Sb aufgefundene², zu NiMnSb isotype Phase CuMnSb nicht ferromagnetisch ist. Im nachfolgenden wird das Ergebnis röntgenographischer und magnetischer Untersuchungen des Überganges von NiMnSb zu CuMnSb mitgeteilt.

Die Herstellung der Legierungen, die Messung von *Curie*-Temperatur und Sättigungsmagnetisierung erfolgte in derselben Weise, wie sie früher¹ beschrieben worden ist. Ausgehend von der Zusammensetzung NiMnSb wurde — bei festgehaltener Mn- und Sb-Konzentration — in steigendem Maße Nickel durch Kupfer ersetzt.

NiMnSb und CuMnSb sind in allen Verhältnissen mischbar. Abb. 1 zeigt *Debye*-Diagramme einiger Glieder der Mischkristallreihe. Die Einphasigkeit aller Aufnahmen ist deutlich erkennbar. Sie ist ein Beweis dafür, daß Ni und Cu im Mischkristall gleichwertige Gitterplätze besetzen. Daraus folgt aber auch die gleiche Besetzung in den reinen Kristallen NiMnSb und CuMnSb, die schon aus Analogiegründen sehr wahrscheinlich ist, aber aus der Berechnung der Röntgenintensitäten nicht eindeutig hervorgeht.

¹ L. Castelliz, Mh. Chem. **82**, 1059 (1951).

² Die gleiche Phase wurde auch beschrieben von H. Nowotny und B. Glatzl, Mh. Chem. **83**, 237 (1952).

Tabelle 1 bringt die Meßwerte der untersuchten Legierungen. Darin bedeutet Spalte 1 das Verhältnis: Cu-Atome zu (Cu + Ni)-Atomen, Spalte 3 die pyknometrische Dichte, die letzte Spalte die aus J_0 berechnete Zahl der Bohrschen Magnetonen μ_0 pro Mn-Atom.

Bezüglich der Curie-Temperatur muß an dieser Stelle berichtigt werden, daß die Curie-Temperatur der in der vorigen Arbeit¹ mit H₂₂ bezeichneten Legierung NiMnSb, die identisch ist mit dem ersten Glied der obigen Tabelle, 480° C und nicht, wie in der erwähnten Arbeit irrtümlich angegeben wurde, 450° C beträgt.

Die Änderungen der Gitterdichtewerte, der Gitterkonstanten und Curie-Temperaturen verlaufen monoton mit wachsendem Cu-Gehalt³. Die Zunahme der Gitterkonstanten beim Ersatz des Ni- durch das größere Cu-Atom ist verständlich. Die Volumszunahme aber kompensiert nicht

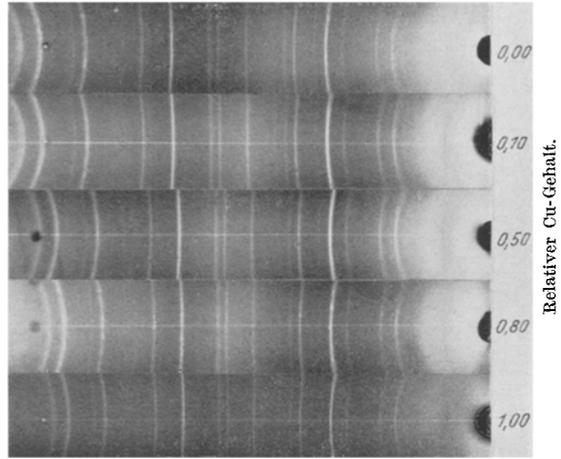


Abb. 1. Debye-Diagramme aus der Mischkristallreihe NiMnSb—CuMnSb. Fek-Strahlung.

Tabelle 1. Cu-Gehalt und Meßwerte der NiMnSb—CuMnSb-Mischkristalle.

Relativer Cu-Gehalt	a Å	ρ	Θ ° C	$\frac{J_0}{J_{20^\circ\text{C}}}$	J_0 Gauß	N_{Mn} μ_0
0,00	5,90 ₃	7,5 ₆	480	1,04	685	3,8
0,10	5,91 ₄	7,4 ₀	470	1,06	678	3,9
0,20	5,91 ₉	7,3 ₂	450	1,07	747	4,3
0,33	5,94 ₉	7,2 ₈	440	1,08	724	4,2
0,50	5,99 ₁	7,1 ₇	340	1,19	696	4,2
0,67	6,01 ₂	7,0 ₂	260	1,40	671	4,1
0,80	6,03 ₁	6,9 ₂	120	3,0	655	4,1
0,84	6,03 ₉	6,8 ₇	80	4,2	556	3,5
0,88	6,05 ₅	6,8 ₂	40	12,5	338	2,1
1,00	6,07 ₁	6,7 ₅	~ 180	—	—	—

³ Die Legierung CuMnSb zeigt erst bei der Temperatur der flüssigen Luft eine meßbare Magnetisierung, ihre Umwandlungstemperatur konnte deshalb nicht genau bestimmt werden.

ganz die starke Abnahme der pyknometrischen Dichte und Zunahme des Molekulargewichtes, so daß die Zahl der Atome pro Elementarzelle fast monoton absinkt von 12 für NiMnSb auf 11,3 für CuMnSb. Mit dem Cu-Einbau wächst also die Anzahl der Leerstellen im Gitter.

Mit der Zunahme der Gitterabstände bei wachsender Cu-Konzentration ist eine Abnahme der Curie-Temperaturen verknüpft. Es konnte früher¹ gezeigt werden, wie im CI-Gitter des NiMnSb mit wachsender Ni-Konzentration die Gitterabstände zu- und die Curie-Temperaturen abnehmen. Bei festgehaltenem Mn- und Sb-Gehalt war der Funktionsverlauf $\Theta = \Theta(a)$ annähernd geradlinig: Wie Abb. 2 zeigt, fällt diese Kurve für den NiMnSb—CuMnSb-Mischkristall steiler als geradlinig ab.

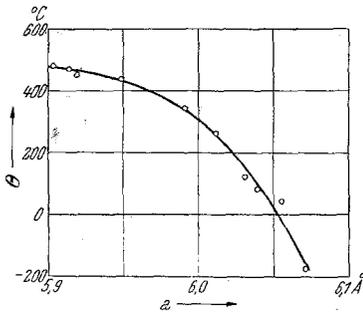


Abb. 2. Verlauf der Curie-Temperatur als Funktion der Gitterkonstante in der Mischkristallreihe NiMnSb—CuMnSb.

Allerdings ist zu beachten, daß die Krümmung erst bei höheren a -Werten merklich wird, innerhalb des Gitterkonstantenbereiches, aus dem beim NiMnSb-Kristall Messungen vorliegen, also innerhalb des Bereiches von $5,903 \leq a \leq 6,006 \text{ \AA}$ kann die $\Theta(a)$ -Kurve des Mischkristalls ebenfalls noch ganz gut durch eine Gerade angenähert werden.

Die Sättigungsmagnetisierung ändert sich nicht monoton mit dem Cu-Gehalt. Bezüglich der Extrapolation auf absolute Sättigung muß

folgendes bemerkt werden: Bei allen Konzentrationen verlaufen die Kurven $J = J(H)$ bei den höchsten gemessenen Feldstärkenwerten schon sehr flach, die Extrapolation auf $H = \infty$ ergibt nur einen Zuwachs von höchstens 2%. Bei den Legierungen mit hohem Curie-Punkt erfolgt der Durchgang der Kurven $J = J(T)$ durch den Wert bei Zimmertemperatur ebenfalls sehr flach und ihr Anstieg bis zur Temperatur der flüssigen Luft beträgt nur einige Prozent. Die Extrapolation auf $T = 0$ kann deshalb ziemlich genau durchgeführt werden. Mit abnehmender Curie-Temperatur aber gehen die Kurven steiler durch die Tieftemperaturwerte hindurch und die Extrapolation wird ungenauer. Aus diesem Grunde können die in der Tabelle 1 angegebenen Werte für J_0 und die daraus berechneten N_{Mn} -Werte der drei letzten Legierungen auch bis zu 10% höher liegen. Doch steht eindeutig fest, daß auf der Cu-Seite des Mischkristalls die Sättigung mit dem Ni-Gehalt stark abnimmt und die kleinen Magnetisierungswerte der Cu-reichen Legierungen bei Zimmertemperatur also nicht nur durch das Absinken der Curie-Temperatur, sondern auch durch das der Sättigungsmagnetisierung bedingt sind.

Ebenso steht fest, daß beim Ersatz von Nickel durch Kupfer die

Sättigung zunächst etwas ansteigt und daß der Wert für den reinen NiMnSb-Kristall erst wieder erreicht wird bei höherem (ungefähr 0,80 relativem) Cu-Gehalt, bevor die Magnetisierung absinkt zu den tiefen Werten für hohe Cu-Gehalte.

Aus dem Verhalten der Ni-armen Legierungen könnte geschlossen werden, daß die Magnetisierung der Ni-freien Legierung CuMnSb im Temperaturbereich zwischen 90° K und 0° K ebenfalls stark ansteigt, daß also die absolute Sättigung ein Vielfaches des bei der Temperatur der flüssigen Luft gemessenen Wertes beträgt. Die merkwürdige Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung einer etwas Cu-ärmeren Legierung von der ungefähren Zusammensetzung $\text{Cu}_{0,8}\text{MnSb}$ spricht aber gegen diese Vermutung. Diese Legierung, deren *Debye*-Diagramm bis auf eine einzige sehr schwache Linie noch die reine C1-Phase mit $a = 6,05_7$ aufweist, zeigt einen im Intervall von -183°C bis $+280^\circ\text{C}$ fast temperaturunabhängigen $\left(\frac{J_0}{J_{230^\circ\text{C}}} = 1,4\right)$ schwachen Magnetismus, der bei 300°C verschwindet. Der Wert der Magnetisierung bei Zimmertemperatur ist doppelt so groß wie der des Ni-ärmsten Mischkristalls mit 0,88 relativem Cu-Gehalt, die absolute Sättigung hingegen erreicht nur $\frac{1}{6}$ des Betrages für diese Legierung. Danach dürften also in der Ni-freien Legierung doch andere Verhältnisse vorliegen als bei den Mischkristallen mit geringem Ni-Gehalt.

Bei den beiden Cu-reicheren Legierungen der angenäherten Zusammensetzung $\text{Cu}_{1,5}\text{MnSb}$ und Cu_2MnSb erreicht die Magnetisierung ebenfalls erst bei der Temperatur der flüssigen Luft meßbare Werte. Die Gitterkonstanten der beiden Legierungen sind gleich und unterscheiden sich nur unwesentlich von der der Zusammensetzung CuMnSb. Ihre Röntgenogramme zeigen bereits einige Linien einer fremden Phase. Im Gegensatz zum System Ni—Mn—Sb scheint sich also hier das Homogenitätsgebiet der geordneten kubischen Phase nach der Cu-Seite nicht wesentlich über die stöchiometrische Zusammensetzung 1:1:1 hinaus zu erstrecken.

Zusammenfassung.

Zwischen den beiden C1-Phasen NiMnSb und CuMnSb besteht vollständige Mischbarkeit. Innerhalb der Mischkristallreihe nimmt mit wachsendem Cu-Gehalt die Gitterkonstante zu, die *Curie*-Temperatur ab. Die Sättigungsmagnetisierung erreicht bei kleinen Cu-Gehalten etwas höhere Werte als beim reinen NiMnSb-Kristall, bei hohen Cu-Gehalten sinkt sie stark ab. Die Magnetisierung des reinen CuMnSb wird erst bei der Temperatur der flüssigen Luft meßbar.