

Magnetische Untersuchungen an Übergangsmetallarseniden

Von

R. Sobczak, H. Boller und H. Bittner

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Mai 1968)

Die magnetischen Suszeptibilitäten von Legierungen aus den quasibinären Systemen TiAs(h)—VAs, TiAs(h)—CrAs und VAs—CrAs werden mittels einer magnetischen Waage im Bereich von 293° K—1423° K gemessen. Insbesondere wird der Übergang von Paramagnetismus zu Antiferromagnetismus, der mit dem Wechsel von der NiAs- zur MnP-Struktur einhergeht, studiert.

By means of a magnetic balance magnetic susceptibilities of alloys from the quasi-binary systems TiAs(h)—VAs, TiAs(h)—CrAs, and VAs—CrAs were measured in the range from 293° K—1423° K. The transition from paramagnetism to antiferromagnetism, connected with the change from the NiAs-type to the MnP-type, was closely studied.

Arsenide der Übergangsmetalle sind, wie insbesondere die ausführlichen Untersuchungen bei (Mn, Cr)—(As, Sb) zeigen¹, wegen der mannigfachen magnetischen Erscheinungsformen von außergewöhnlichem Interesse. Es wurden deshalb einige derartige Arsenidsysteme hinsichtlich ihres magnetischen Verhaltens geprüft, wobei in erster Linie die Monoarsenide der Metalle Ti, V und Cr untersucht wurden. Dies auch deshalb, weil, wie schon früher berichtet², ein anomales kristallchemisches Verhalten beim Übergang von NiAs- zum MnP-Typ beobachtet wurde.

Probenherstellung und experimentelle Technik

Zur Herstellung der Proben wurden die gut vermischten pulverförmigen Elemente in abgeschmolzenen, evakuierten Quarzröhrchen

¹ R. O. Kornelson, *Canad. J. Physics* **39**, 1728 (1961); T. A. Bither, *J. Appl. Physic* **33**, 1346 (1962).

² H. Boller und H. Nowotny, *Mh. Chem.* **96**, 852 (1965).

48 Stdn. auf 1000°C erhitzt. Nach Zerreiben und abermaligem Vermischen wurden die so erhaltenen Substanzen einer zweiten Homogenisierungs-glühung (48 Stdn. bei 1000°C) unterworfen. Die Präparate zeigten keine Verunreinigungen und waren gut reproduzierbar.

Die röntgenographische Untersuchung erfolgte mittels Pulveraufnahmen. Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden in einer aufheizbaren magnetischen Pendelwaage im Temperaturbereich von 20 — 1150°C (293 — 1423°K) gemessen. Ein Abdampfen des Arsens bei höherer Temperatur wurde dadurch vermieden, daß die Proben während der Messung in

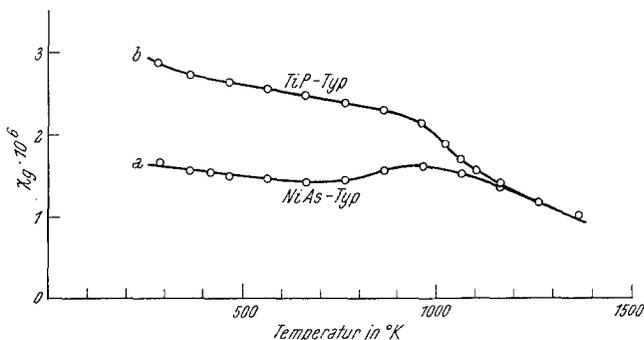


Abb. 1. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten der beiden Modifikationen von TiAs

kleinen Quarzampullen eingeschmolzen waren. Die homogene Heizzone erstreckte sich über den abgeschmolzenen Teil des Röhrchens. Apparatur und Durchführung der Messungen werden an anderer Stelle beschrieben.

Die TiAs-Phasen: TiAs tritt in zwei Modifikationen auf. Dabei ist die einfachere Struktur (NiAs-Typ) bei hoher, die komplexere Struktur (TiP-Typ) bei tiefer Temperatur stabil, ähnlich wie dies bei Ordnungsphasen häufig beobachtet wird.

Fast temperaturunabhängiger Paramagnetismus, wie er hier auftritt, ist bei einer Reihe von Übergangsmetallen und auch Arseniden von Übergangsmetallen gut bekannt³. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten für TiAs mit TiP-Typ einerseits und NiAs-Typ andererseits geht aus Abb. 1 hervor. Dazu wurde von einer bei rund 1000°C abgeschreckten Probe (NiAs-Typ) ausgegangen und die Messung mit steigender Temperatur durchgeführt (Kurve a). Beim Abkühlen derselben Probe in der magnetischen Waage erhält man sodann die Kurve b, die zum TiP-Typ gehört. Die Suszeptibilitätskurven weisen auf einen Umwandlungspunkt bei 1000°C hin, was in guter Überein-

³ A. Michel, Phénomènes Magnétiques et Structures, Masson & Cie., Paris 1966.

stimmung mit früheren Beobachtungen ist⁴. Das Zusammenlaufen der beiden χ - T -Kurven hängt zweifellos mit der etwa ab 900° C einsetzenden Umordnungstendenz zusammen, die in diesem Übergangsbereich möglicherweise zur Ausbildung von Wechselstrukturen führt. Diese Deutung wird durch die Tatsache nahegelegt, daß die TiP-Struktur durch Verwerfung aus der NiAs-Struktur entsteht⁴.

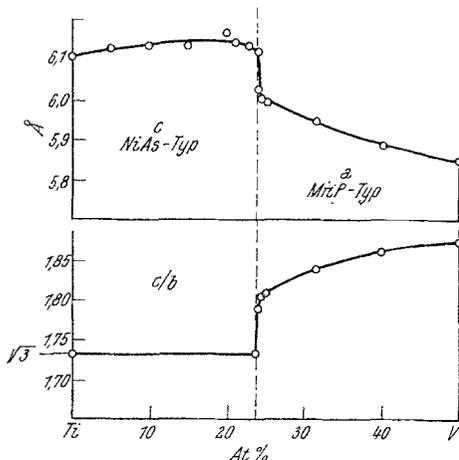


Abb. 2.

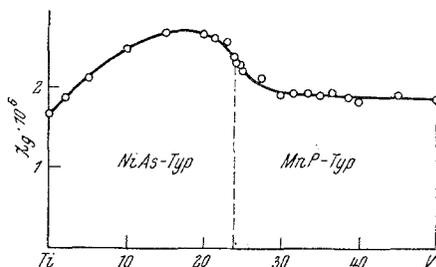


Abb. 3.

Abb. 2. Verlauf der Gitterkonstante a_{MnP} bzw. c_{NiAs} und des Achsenverhältnisses c/b im System TiAs—VAs

Abb. 3. Konzentrationsverlauf der magnetischen Suszeptibilitäten von Mischkristallen (Ti, V)As

Das System TiAs—VAs: Wie Abb. 2 erkennen läßt, bilden sich im obigen System zwei Mischphasen aus, die sich praktisch berühren. TiAs löst unter Volumverkleinerung VAs bis etwa 48 Mol%. Dabei wird bereits durch geringe Mengen an VAs der TiP-Typ von TiAs zugunsten der NiAs-Struktur unterdrückt. Die c -Achse der (Ti, V)As-Phase mit NiAs-Typ durchläuft offensichtlich ein schwaches Maximum. Unmittelbar daran schließt die Mischphase mit MnP-Typ an; bisher besteht kein Hinweis auf ein Zweiphasengebiet; zumindest ist ein solcher Heterogenitätsbereich, sofern vorhanden, außergewöhnlich schmal. Proben im Bereich des Strukturwechsels (um 48 Mol% TiAs) werden entweder im NiAs- oder im MnP-Typ erhalten. In der Mischphase vom MnP-Typ nimmt das Volumen mit zunehmendem VAs-Gehalt weiter ab. Ähnlich wie im System TiAs—CrAs² strebt das Achsenverhältnis c/b (pseudo-

⁴ H. Boller und H. Nowotny, *Mh. Chem.* **96**, 565 (1965).

hexagonales Verhältnis) an der Grenze der beiden Mischphasen wieder dem Idealverhältnis $\sqrt{3}$ zu (Abb. 2).

Der Konzentrationsverlauf der magnetischen Suszeptibilität χ bei 20° C geht aus Abb. 3 hervor. Man kann auch hier keinerlei Merkmal für das Auftreten eines heterogenen Bereiches feststellen. Dagegen ist bemerkenswert, daß in der Mischphase mit NiAs-Typ ein deutliches

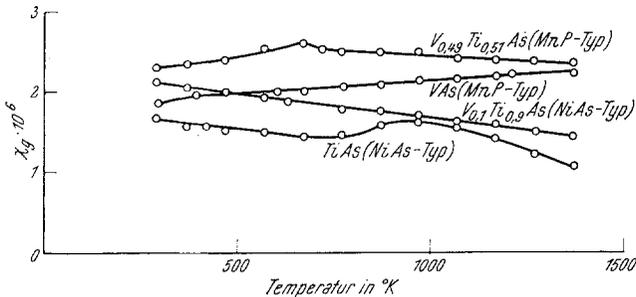


Abb. 4. Temperaturverlauf der magnet. Suszeptibilitäten einiger typischer Proben im System TiAs—VAs

Maximum der Suszeptibilität auftritt. Einige typische χ — T -Kurven für (Ti, V)As mit NiAs-Typ sind aus Abb. 4 zu ersehen. Sie zeigen durchwegs einen schwach T -abhängigen Paramagnetismus. Dagegen findet man bei der Mischphase mit MnP-Typ ausgeprägte *Néel*-Punkte, wie z. B.

Tabelle 1. *Néel*-Punkte im System TiAs—VAs

Mol% VAs	T_N (°K)
48	470
48,6	670
49	730
50	770
55	1000
60	1360
63	1400

$V_{0,49}Ti_{0,51}As$ erkennen läßt (Abb. 4). In Tab. 1 sind die für verschiedene Zusammensetzungen gefundenen *Néel*-Punkte zusammengestellt. Die hohen *Néel*-Punkte, die im Bereich vanadiumreicher Proben offensichtlich nicht mehr erfaßt werden, deuten auf sehr starke Wechselwirkung (Austauschkräfte) zwischen den durch die Winkelung der in Richtung der α -Achse verlaufenden Ketten einander näherrückenden V-Atomen (-Ionen) hin. So errechnen sich für den MnP-Typ bei der an der Phasengrenze

liegenden Probe $\text{Ti}_{0,51}\text{V}_{0,49}\text{As}$ die Abstände (Ti, V)—(Ti, V) $\sim 3,00 \text{ \AA}$ (in Richtung der Ketten) und $\sim 2,96 \text{ \AA}$ (zwischen den nächsten Nachbarn verschiedener Ketten) gegenüber den entsprechenden Abständen $3,05 \text{ \AA}$ und $3,54 \text{ \AA}$ im NiAs-Typ.

Das System TiAs—CrAs: Bezüglich der Ausdehnung der beiden analogen Mischphasen sei auf die seinerzeitige Mitteilung verwiesen². Bei 20° C beobachtet man hier (Abb. 5) einen kräftigen Anstieg des Paramagnetismus mit zunehmendem Chromgehalt. Dieser Paramagnetismus, der auch von Roelofsen⁵ beobachtet wurde, rührt von freien, nicht oder nur schwach in Wechselwirkung stehenden Chrom-Atomen her. In dem Maße, als der Chromgehalt zunimmt, geht eine teilweise Absättigung der Spins einher, die schließlich in der Mischphase mit MnP-Typ sehr stark in Erscheinung tritt. Gegen CrAs zu tritt noch ein schwaches Maximum in der

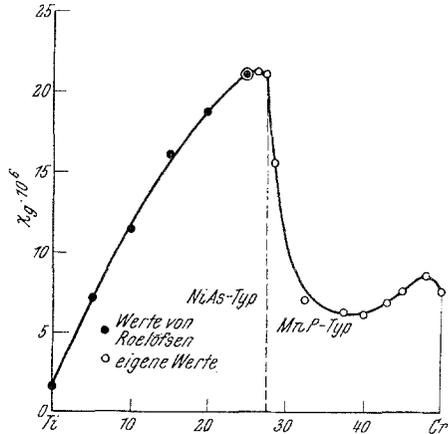


Abb. 5. Konzentrationsverlauf der magnet. Suszeptibilitäten von Mischkristallen (Ti, Cr)As

Suszeptibilität in Erscheinung. Die Temperaturabhängigkeit $1/\chi - T$ steht bei den Proben mit $\text{Ti}_{0,45}\text{Cr}_{0,55}\text{As}$ und $\text{Ti}_{0,43}\text{Cr}_{0,57}\text{As}$ in guter Übereinstimmung mit dem Curie—Weiss-Gesetz (Abb. 6). Die beiden Legierungen, welche ganz nahe der Grenze des Strukturwechsels liegen, unterscheiden sich im Vorzeichen der Curie-Temperatur θ . Daraus ist verständlich, daß unmittelbar an jene Probe mit negativem θ der Bereich mit stark antiferromagnetischem Verhalten anschließt. Die aus dem Curie—Weiss-Gesetz errechneten magnetischen Momente liegen bei etwa $3 \mu_B$. Einen ähnlichen Wert findet auch Roelofsen⁵. Dies entspricht zwei d-Elektronen, die das Chromatom (-Ion) mehr gegenüber dem Ti einbringt.

Auf der Seite des MnP-Typs zeigt die Mischphase (Cr, Ti)As ein ausgeprägt antiferromagnetisches Verhalten (Abb. 6). Die Gesamtheit der Néel-Punkte geht durch ein Maximum, das bei etwa 90 Mol% CrAs liegt (Tab. 2). Der Wert für CrAs⁶ (823° K) konnte bestätigt werden.

⁵ J. W. Roelofsen, 2nd Internat. Conference on Solid Cpds. of Transition Elements, June 12—16, 1967 at Enschede, Netherlands.

⁶ K. Adachi, J. Physic. Soc. Japan **16**, 2187 (1961).

Die χ — T -Kurven haben die Tendenz, mit zunehmendem CrAs-Gehalt merklich flacher zu werden.

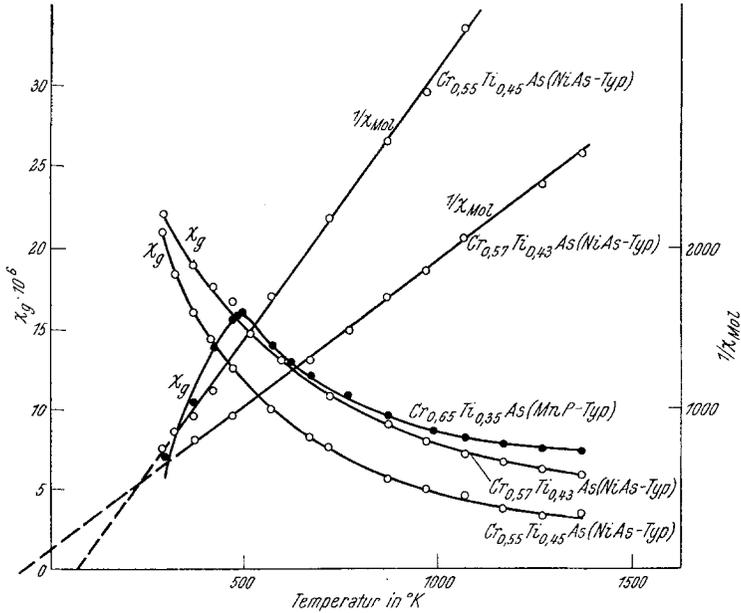


Abb. 6. Temperaturverlauf der magnet. Suszeptibilitäten (χ_g und $1/\chi_{Mol}$) einiger typischer Proben im System TiAs—CrAs

Das System VAs—CrAs: Das vollkommen mischbare System zeigt in den Suszeptibilitätswerten bei 20° C keine völlig einsinnige Entwicklung;

Tabelle 2. Néel-Punkte im System TiAs—CrAs

Mol% CrAs	T_N (°K)
57	350
65	480
75	1030
80	1040
86	1060
96	1180
CrAs	823

vielmehr fällt auf, daß bei einem atomaren Verhältnis $V/Cr = 1$ eine merklich stärkere Zunahme von χ einsetzt. Außerdem findet man wie bei TiAs—CrAs wieder in unmittelbarer Nachbarschaft von CrAs ein Maximum. Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität ist nur in

erster Näherung monoton (Abb. 7). Es besteht die Tendenz, daß die χ - T -Kurven mit zunehmendem Chromgehalt steiler werden. Die Néel-Punkte lassen sich nur im CrAs-reichen Gebiet ermitteln. Sie werden durch relativ geringen Zusatz von VAs nach merklich höheren Temperaturen verschoben. Von einem Verhältnis $V/Cr = 0,41$ ab sind die Néel-Punkte nicht mehr faßbar. Die χ - T -Kurven besitzen bei etwa 400° K ein Minimum, das bei 20 Mol% VAs am ausgeprägtesten ist,

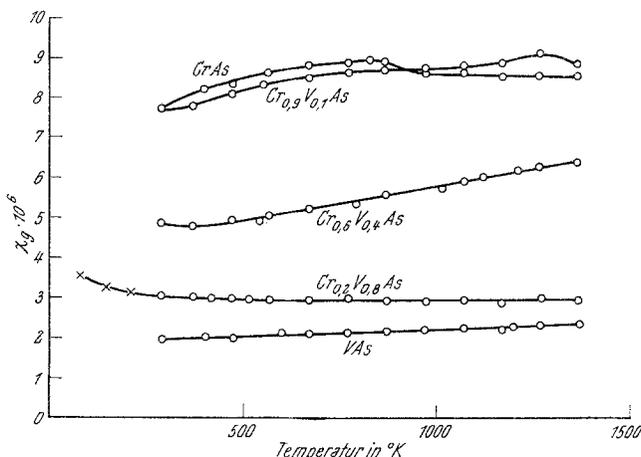


Abb. 7. Temperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilitäten von Mischkristallen (V, Cr) As (die mit \times bezeichneten Meßpunkte bei tieferer Temperatur wurden von Dr. E. Reiffenstein gemessen)

so daß für diese Proben bei tieferen Temperaturen ein normal paramagnetisches Verhalten vorliegt.

Diskussion

Roelofsen⁵ diskutierte bereits die berechneten magnetischen Momente im Hinblick auf die Natur der beteiligten Bausteine bzw. der chemischen Bindung in diesen Phasen. Auf der Basis, daß das magnetische Moment von den Spins allein herrührt, wird als mögliche Verteilung $Ti_{0,5}^{2+}Ti_{0,5-x}^{4+}Cr_x^{4+}As^{3-}$ vorgeschlagen, allerdings auch wieder wegen der zu hohen Ionisationsenergien für unwahrscheinlich gehalten. Auch wird dort andererseits angenommen, daß Titan nicht wesentlich zum Paramagnetismus beiträgt.

Die letzte Annahme ist naheliegend, wenn man die Suszeptibilitätswerte von TiAs selber und die der entsprechenden Mischphasen betrachtet. Ähnliches gilt offensichtlich auch für Vanadin. Dazu kommt noch, daß infolge der ausgeprägten Kationen—Kationen-Wechselwirkung durch

Überlappung von *d*-Orbitalen in Richtung der Metall—Metall-Ketten (*c*-Achse) im NiAs-Typ sowie durch Abgabe von Elektronen (wenig bei Titan, mehr bei Vanadin) an das Leitungsband eine relativ hohe Ladung an den Übergangsmetallatomen Ti bzw. V vorgetäuscht wird. Der Einbau von Chromatomen andererseits bringt zusätzlich *d*-Elektronen mit, die sich nicht in Bindungsorbitalen befinden. Auf diese Weise läßt sich die starke Zunahme des Paramagnetismus bei Chromeinbau verstehen. Bei weiterer Erhöhung des Chromgehalts kommt es schließlich zur allmählichen Ausbildung des MnP-Typs, in dem diese *d*-Elektronen offensichtlich zu einer weiteren Kationen—Kationen-Bindung führen und anti-ferromagnetisch abgesättigt sind.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danken wir für die Förderung dieser Arbeit und viele interessante Diskussionen auf das herzlichste.