

Konstitution von PrMn_2 — PrAl_2 *

Von

H. Oesterreicher

Aus dem Oregon Graduate Center, 19600 N.W. Walker Rd. Beaverton,
Oregon 97005, USA

(Eingegangen am 2. März 1971)

Constitution of PrMn_2 — PrAl_2

PrMn_2 ($\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ type) dissolves about 0.5 mole% PrAl_2 .
A C14 structure is stable from 2.25 to 22.5 mole% PrAl_2 and
 PrAl_2 (C15) dissolves 66.3 mole% PrMn_2 .

PrMn_2 ($\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ -Struktur) löst etwa 0,5 Mol% PrAl_2 .
Eine C14-Struktur ist stabil von 2,25 bis 22,5 Mol% PrAl_2 und
 PrAl_2 (C15) löst 66,3 Mol% PrMn_2 .

Das andauernde Interesse an der Frage der Phasenstabilität und der Architektur der Anordnung der magnetischen Momente in Systemen, bei denen die freie Elektronenkonzentration pro Atom (*e. c.*) systematisch variiert werden kann, veranlaßte uns zu der vorliegenden Untersuchung. Uns lag besonders daran, weite homogene Bereiche in der Kristallstruktur herzustellen. Die allgemeine Idee, die hinter dieser Arbeit steht, haben wir schon an anderer Stelle dargelegt¹.

Wernick und Mitarb.² stellten fest, daß PrAl_2 als *Laves*-Phase vom C15-Typ kristallisiert, und *Teslyuk* und Mitarb.³ beschrieben PrMn_2 als C14-Typ. Neuere Untersuchungen von PrMn_2 durch *Oesterreicher*⁴ konnten letztere Aussage jedoch nicht bestätigen. Es zeigte sich, daß erschmolzene und geglühte Proben von PrMn_2 bei 1000 K vom $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ -Typ sind.

Die Proben wurden aus 99,9proz. Pr der Michigan Chemical Corporation of Chicago, 99,99proz. Mn und 99,999proz. Al durch Schmelzen im Hochfrequenzofen hergestellt. Die Metallstücke wurden in Tiegeln aus hochreinem MgO in Argonatmosphäre zusammengeschmolzen.

* Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* gewidmet.

¹ *H. Oesterreicher*, J. Phys. Chem. Solids (im Druck).

² *J. H. Wernick* und *S. Geller*, Trans. AIME, **218** 866 (1960).

³ *M. J. Teslyuk*, *P. I. Kripyakovic* und *D. P. Frankevic*, Kristallografiya [SSSR] **9**, 558 (1964).

⁴ *H. Oesterreicher*, J. Less Comm. Metals **23** (1), 7 (1970).

Einige der Proben wurden in evakuierte Quarzröhrchen eingeschmolzen und bei 1000 K gegläht. Für die *Debye—Scherrer*-Aufnahmen wurde Cr-Strahlung und V-Filter verwendet. Nähere Details über die experimentelle Vorgangsweise kann man an anderer Stelle nachlesen⁴.

In Tab. 1 sind die Gitterparameter und Kristallstrukturen von $\text{PrMn}_2\text{—PrAl}_2$ angegeben. Wir haben schon früher kurz beschrieben⁴, daß verschiedene Herstellungsarten (stets bei 1000 K) zur $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ -Struktur von PrMn_2 führten, bei der ein Teil der Pr-Atome auf den Mn-Gitterplätzen gemäß der Formel $\text{Pr}_6(\text{Pr}_{0,159}\text{Mn}_{0,841})_{23}$ angeordnet ist. Es wurde versucht, die Tatsache, daß die $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ -Struktur nicht in der theoretischen Zusammensetzung entsteht, aus einem ungünstigen Größenfaktor zu erklären. Eine sehr kleine Zunahme im Gitterparameter bei der Substitution von Mn durch Al läßt auf eine Löslichkeit in der Größenordnung von 0,5 Mol% PrAl_2 in PrMn_2 schließen. Weitere Substitution von Mn durch Al führt jedoch zu einer Stabilisierung der hexagonalen *Laves*-Phasenstruktur vom C14-Typ. Der homogene Bereich erstreckt sich von $\text{Pr}_{0,333}\text{Mn}_{0,652}\text{Al}_{0,015}$ bis $\text{Pr}_{0,333}\text{Mn}_{0,517}\text{Al}_{0,15}$. Außerhalb dieser Konzentrationen tritt keine Änderung im Volumen des C14- $\text{PrMn}_x\text{Al}_{2-x}$ auf, und in den *Debye—Scherrer*-Aufnahmen beobachtet man die Überlagerung einer neuen Phase. Die C15-Struktur ist stabil von $\text{Pr}_{0,333}\text{Mn}_{0,417}\text{Al}_{0,225}$ bis PrAl_2 . C15 und C14 bilden sich leicht beim Schmelzen, und man beobachtet keine Änderung der kristallographischen Parameter, wenn die Materialien erschmolzen und an-

Tabelle 1. Strukturen und Gitterparameter von $\text{PrMn}_2\text{—PrAl}_2$

Zusammensetzung $\text{Pr}_{0,333}\text{Mn}_{0,667-x}\text{Al}_x$	Herstellungs- art*	Struktur	a_0 (Å)	c_0 (Å)	c_0/a_0
$x = 0$	m + a	kfz	12,690		
0,01	m + a	{kfz C14	12,695 5,588	9,108	1,630
0,025	m	C14	5,593	9,113	1,630
0,05	m	C14	5,601	9,130	1,630
0,10	m	C14	5,618	9,157	1,630
0,14	m (m + a)	{C14 C15	5,625 7,983	9,169	1,629
0,167	m	{C14 C15	5,625 7,983	9,169	1,629
0,333	m		7,994		
0,40	(m m + a)	C15	8,012		
0,467	m	C15	8,022		
0,567	m	C15	8,031		
0,667	m	C15	8,051		

* m = geschmolzen; m + a = geschmolzen und bei 1000 K gegläht.

schließlich gegliht wurden. Bei PrMn_2 ist das nicht der Fall. Proben, die ohne nachfolgende Wärmebehandlung erschmolzen wurden, zeigen das Vorliegen von $\beta\text{-Mn}$ und den $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ -Typ.

Interessant ist der Vergleich der homogenen Bereiche von $\text{PrMn}_2\text{—PrAl}_2$ mit denen von $\text{GdFe}_2\text{—GdAl}_2$ und von $\text{GdCo}_2\text{—GdAl}_2$ ⁵. Obwohl die Strukturen der Grenzphasen GdCo_2 und GdFe_2 (beide C15) und des PrMn_2 ($\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ -Typ) verschieden sind, bildet sich in den beiden erstgenannten Fällen ebenfalls ein C14-Zwischentyp von $\text{Gd}_{0,333}\text{Fe}_{0,487}\text{Al}_{0,180}$ bis $\text{Gd}_{0,333}\text{Fe}_{0,321}\text{Al}_{0,346}$ bzw. $\text{Gd}_{0,333}\text{Co}_{0,341}\text{Al}_{0,326}$ bis $\text{Gd}_{0,333}\text{Co}_{0,181}\text{Al}_{0,486}$ aus. Die C15-Struktur ist stabil von $\text{Gd}_{0,333}\text{Fe}_{0,222}\text{Al}_{0,445}$ bis GdAl_2 und von $\text{Gd}_{0,333}\text{Co}_{0,175}\text{Al}_{0,492}$ bis GdCo_2 . Das ist den Verhältnissen bei $\text{PrMn}_2\text{—PrAl}_2$ vergleichbar; verglichen mit den Co, Fe und Mn enthaltenden Systemen, stellt man jedoch eine deutliche Tendenz der Phasengrenzen zu niedrigeren Al-Konzentrationen fest. Das stimmt gut mit der Beobachtung von *Elliott* und Mitarb.⁶ und von *Dwight*⁷ überein, daß *Laves*phasen in Stabilitätsbändern auftreten, welche verschiedene Elektronenkonzentrationen haben (dabei nahmen die Autoren an, daß *Fermi*flächen—*Brillouin*zonen-Wechselwirkungen für die Phasestabilität verantwortlich sind). *Elliott* und Mitarb. verglichen das Auftreten einer beträchtlichen Anzahl von *Laves*phasen der Übergangsmetalle und kamen (unter gewissen Annahmen) zu dem Schluß, daß die Wertigkeiten von Mn, Fe und Co 1,32, 0,92 bzw. 0,72 sind.

Beim Vergleich von $\text{PrMn}_2\text{—PrAl}_2$ mit $\text{GdMn}_2\text{—GdAl}_2$ und $\text{ErMn}_2\text{—ErAl}_2$ scheinen die Verhältnisse komplexer zu sein. Während $\text{GdMn}_2\text{—GdAl}_2$ über den gesamten Bereich vom C15-Typ ist, hat ErMn_2 (C14) einen sehr begrenzten homogenen Bereich (in der Größenordnung von einigen Mol% ErAl_2) und einen breiten Homogenitätsbereich von C15- $\text{ErAl}_2(\text{Mn})$ ⁸. Das scheint darauf hinzuweisen, daß Pr eine geringere *e.c.* als Gd oder Er hat; hingegen kamen wir zu gegenteiligen Aussagen aus dem Vergleich der Phasengrenzen von $\text{PrCo}_2\text{—PrAl}_2$ ⁹ mit jenen von $\text{GdCo}_2\text{—GdAl}_2$ und $\text{ErCo}_2\text{—ErAl}_2$. Die Faktoren, die die Stabilität des C14- $\text{PrMn}_x\text{Al}_{2-x}$ bestimmen, sind daher zur Zeit nicht vollkommen verständlich, und es ist möglich, daß sie mit variierenden Valenzzuständen des Pr und des Mn in Zusammenhang stehen, wie es in früheren Untersuchungen^{9, 10} vorgeschlagen wurde.

⁵ H. Oesterreicher und W. E. Wallace, J. Less Comm. Metals **13**, 475 (1967).

⁶ R. P. Elliott und W. Rostocker, Trans. ASM **50**, 617 (1958).

⁷ A. E. Dwight, Trans. ASM **53**, 479 (1961).

⁸ H. Oesterreicher, J. Phys. Chem. Solids (Veröffentl. vorgesehen).

⁹ H. Oesterreicher und W. E. Wallace, J. Less Comm. Metals **13**, 91 (1967).

¹⁰ S. A. Marei, R. S. Craig, W. E. Wallace und T. Tsuchida, J. Less Comm. Metals **13**, 391 (1967).