

Magnetische Eigenschaften der Lanthanid—Nickel- Verbindungen $LnNi_5$ **

Von

W. E. Wallace* und M. Aoyagi

Aus dem Department of Chemistry, University of Pittsburgh, Pittsburgh,
PA 15213, USA

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Februar 1971)

Magnetic Characteristics of Lanthanide—Nickel ($LnNi_5$) Compounds

Magnetic susceptibility—temperature measurements are presented for six $LnNi_5$ compounds, with $Ln = Ce, Pr, Nd, Gd, Ho$ and Tm , for the temperature range 4 to 300° K. Paramagnetic moments of the Gd, Ho and Tm in the $LnNi_5$ compounds are in good agreement with those expected for an assemblage of free tripositive ions. $TmNi_5$ exhibits a tendency toward *Van Vleck* paramagnetism at low temperatures. Ferromagnetic ordering is exhibited by $GdNi_5, HoNi_5$ and $TmNi_5$ at temperatures ranging from 22 to 33° K. The saturation moments of the Ho and Tm compounds are less than gJ presumably because of the crystal field interaction. Nickel appears to be magnetic in $PrNi_5$ and $NdNi_5$.

Im Temperaturbereich 4—300° K werden Messungen der magnetischen Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur an sechs $LnNi_5$ -Verbindungen angegeben ($Ln = Ce, Pr, Nd, Gd, Ho$ bzw. Tm). Die paramagnetischen Momente von Gd, Ho und Tm in $LnNi_5$ -Verbindungen stimmen gut mit den für eine Anordnung aus freien dreifach positiven Ionen zu erwartenden Werten überein. $TmNi_5$ zeigt bei tiefen Temperaturen Tendenz zu *Van Vleck*-Paramagnetismus. Ferromagnetische Ordnungen treten bei $GdNi_5, HoNi_5$ und $TmNi_5$ im Temperaturbereich 22—33° K auf. Die Sättigungsmomente der Ho - und Tm -Verbindungen sind — vermutlich wegen der Kristallfeldwechselwirkung — kleiner als gJ . Nickel scheint in $PrNi_5$ und $NdNi_5$ magnetisch zu sein.

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

** Diese Arbeit wurde durch eine Stiftung des Army Research Office, Durham, gefördert.

Einleitung

H. Nowotny¹ bestimmte 1942 die Struktur von LaNi_5 , CeNi_5 und PrNi_5 , der ersten drei Glieder der LnNi_5 -Reihe. (*Ln* bedeutet eines der Lanthanidenelemente oder Y.) In den letzten Jahren fanden die sogenannten 1 : 5-Verbindungen zwischen den Seltenen Erdmetallen und den Übergangselementen der ersten Langperiode des Periodensystems weites Interesse, vor allem wegen der Entdeckung²⁻⁴, daß eine von ihnen, nämlich SmCo_5 , ein magnetisches Material von bisher unbekannter Stärke und Verwendbarkeit ist. Die magnetischen Charakteristika der LnCo_5 -Verbindungen wurden eingehend untersucht⁵. Die der LnNi_5 -Verbindungen wurden viel weniger beachtet, weil Nickel in diesen Materialien entweder nicht oder sehr schwach magnetisch ist, und daher die LnNi_5 -Verbindungen so niedrige Curie-Temperaturen haben, daß sie ohne praktische Bedeutung sind. Die einzige Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der LnNi_5 -Verbindungen war die kurze und unvollständige Mitteilung von Nesbitt und Mitarb.⁶ Sie brachte Werte der Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen für neun der sechzehn möglichen Verbindungen und zeigte, daß die Gd-, Tb-, Dy-, Ho- und Er-Verbindungen ferromagnetisch sind, mit Curie-Temperaturen zwischen etwa 15 und 25° K. Sie stellte fest, daß PrNi_5 , SmNi_5 und YNi_5 bis zur tiefsten untersuchten Temperatur (1,4° K) paramagnetisch bleiben; weiters zeigten Nesbitt und Mitarb., daß die Magnetisierung der ferromagnetischen LnNi_5 -Verbindungen bei 1,4° K 14 kØ beträgt.

In der vorliegenden Arbeit machen wir Angaben über die magnetischen Eigenschaften von CeNi_5 , NdNi_5 und TmNi_5 , über deren Verhalten bisher noch nichts berichtet wurde, und geben weitere Informationen über diese drei Verbindungen sowie PrNi_5 , GdNi_5 und HoNi_5 im paramagnetischen Zustand. Über das Verhalten der LnNi_5 -Verbindungen im paramagnetischen Zustand liegen mit Ausnahme des PrNi_5 keine quantitativen Angaben vor, dessen Verhalten an anderer Stelle detailliert beschrieben und analysiert wurde⁷.

¹ H. Nowotny, Z. Metallkde. **34**, 247 (1942).

² K. Nassau, L. V. Cherry und W. E. Wallace, J. Phys. Chem. Solids **16**, 123 (1960).

³ J. J. Becker, J. Appl. Physics **41**, 1055 (1970).

⁴ G. Hoffer und K. Strnat, IEEE Trans. Magnetics **2**, 487 (1966).

⁵ Ausführliche Literaturangaben zu den Untersuchungen der Lanthanid-Kobalt-Verbindungen finden sich in einem Review von W. E. Wallace, Progress in Solid State Chemistry, im Druck.

⁶ E. A. Nesbitt, H. J. Williams, J. H. Wernick und R. C. Sherwood, J. Appl. Physics **33**, 1674 (1962).

⁷ W. E. Wallace, R. S. Craig, N. Marzouk, V. U. S. Rao und E. Segal, J. Solid State Chem., im Druck.

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 und den Abb. 1 und 3 zusammengefaßt. Das Tieftemperaturverhalten von $CeNi_5$, $PrNi_5$ und $TmNi_5$ ist recht ungewöhnlich. In Abb. 2 und 4 werden die Ergebnisse für die zwei

Tabelle 1. Magnetische Eigenschaften der $LnNi_5$ -Verbindungen

Ln in $LnNi_5$	μ_{eff}	$g\sqrt{J(J+1)}$	θ	T_C^a	$\mu_{\text{Sätt.}}$	gJ
Ce	2,65 ^b	2,54	— 90 ^b	—		2,1
Pr	— ^c	3,58	—	—		3,2
Nd	— ^c	3,62	—	13	2,27	3,2
Gd	7,87	7,94	30	33	6,8	7,0
Ho	10,5	10,6	8	23	7,8	10,0
Tm	7,88	7,6	60	22	6,7	9,0

^a Messungen bei 20 kO · $\mu_{\text{Sätt.}}$ sind auf unendliches Feld und 0° K extrapoliert.

^b Werte basieren auf dem χ^{-1} gegen T -Verhalten an der oberen Temperaturgrenze in Abb. 1.

^c Curie—Weiß-Verhalten nicht erfüllt.

letzteren detailliert gezeigt. Die Ergebnisse für $GdNi_5$ und $HoNi_5$ entsprechen im wesentlichen der Erwartung. Die paramagnetischen Momente dieser Verbindungen sowie die von $TmNi_5$ haben Werte, wie sie für eine Anordnung aus dreifach positiven freien Ionen zu erwarten sind. Die Sättigungsmomente von Tm und Ho liegen — vermutlich wegen der Kristallfeldwechselwirkung — deutlich *unter* dem Wert für das freie Ion.

Die Ergebnisse am $TmNi_5$ zeigen eine Tendenz zu temperaturunabhängigem Paramagnetismus nach *Van Vleck*-Art⁸, der in den Fällen auftreten kann, wo der Grundzustand ein Singulett ist. Da Tm^{+3} in hexagonaler Umgebung einen Singulettgrundzustand⁹ haben kann, scheint es, daß das magnetische Verhalten von $TmNi_5$ bei tiefen Temperaturen wesentlich durch das Kristallfeld beeinflusst wird. Wegen des Auftretens von magnetischer Ausrichtung wird kein temperaturunabhängiger Paramagnetismus erreicht. Eine detaillierte Analyse der Ergebnisse von $TmNi_5$ muß zurückgestellt werden, bis ausführliche Berechnungen für Tm^{+3} in hexagonaler Umgebung vorliegen, ähnlich denen, die in der Behandlung⁷ des Pr^{+3} enthalten sind, wo sowohl der Einfluß des Magnetfeldes als auch der Kristallfeldwechselwirkung unter Einschluß der Terme vierter, sechster sowie zweiter Ordnung berücksichtigt wurde.

⁸ Siehe z. B. *W. G. Penney* und *R. Schlapp*, *Physic. Rev.* **41**, 194 (1932); *T. Tsuchida* und *W. E. Wallace*, *J. Chem. Phys.* **42**, 2885 (1965).

⁹ *E. Segal* und *W. E. Wallace*, *J. Solid State Chem.* **2**, 347 (1970).

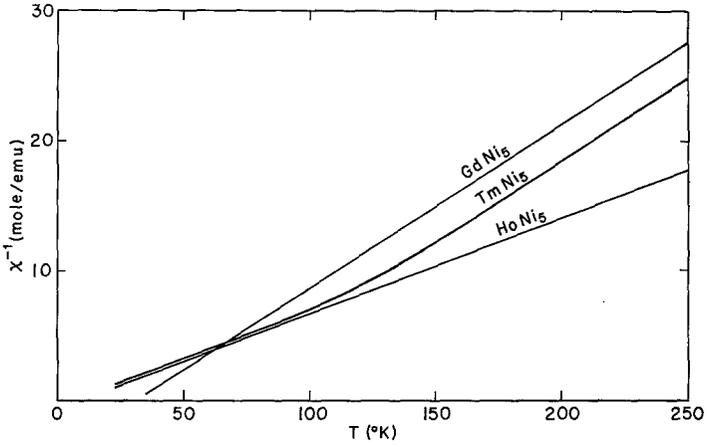


Abb. 1. Reziproke Suszeptibilität von $GdNi_5$, $HoNi_5$ und $TmNi_5$ in Abhängigkeit von der Temperatur

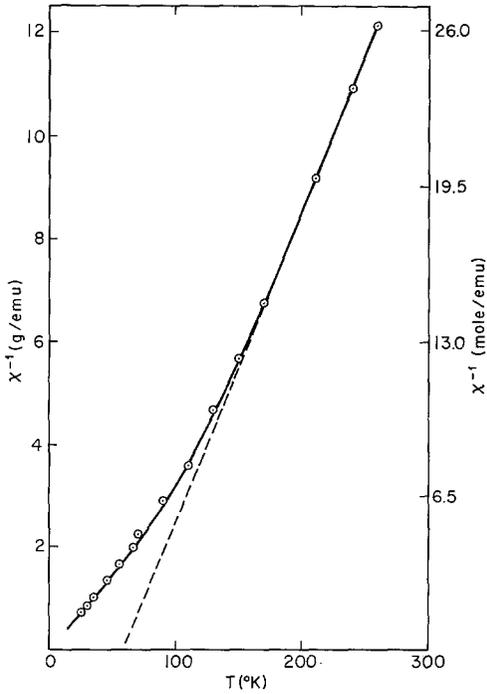


Abb. 2. Reziproke Suszeptibilität von $TmNi_5$ in Abhängigkeit von der Temperatur

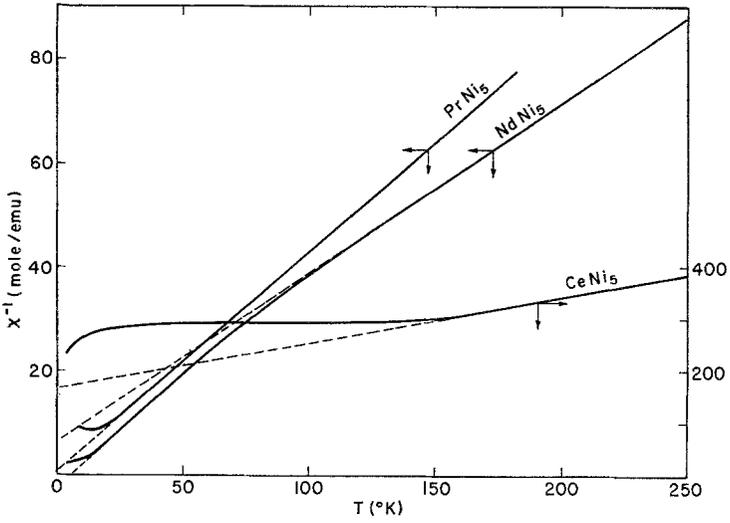


Abb. 3. Reziproke Suszeptibilität von CeNi_5 , PrNi_5 und NdNi_5 in Abhängigkeit von der Temperatur

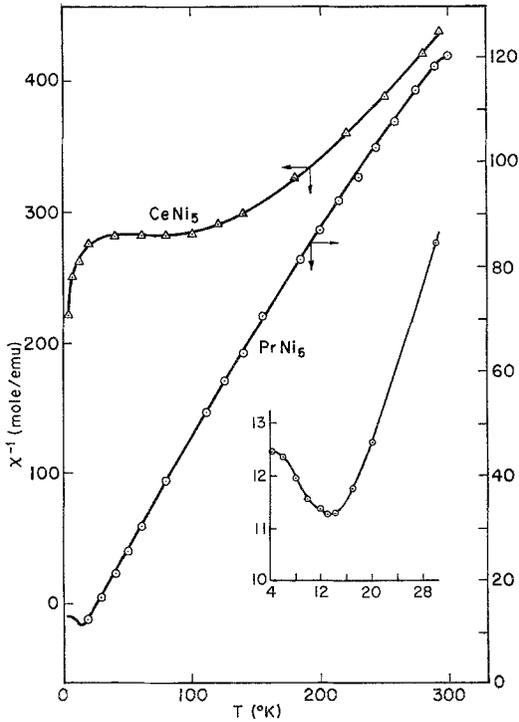


Abb. 4. Reziproke Suszeptibilität von CeNi_5 und PrNi_5 in Abhängigkeit von der Temperatur. Eingeschoben das Tieftemperaturverhalten von PrNi_5

Verglichen mit anderen Intermetallverbindungen, die Seltene Erdmetalle enthalten, sind die Ergebnisse für die drei $L_n\text{Ni}_5$ -Verbindungen, die die leichten Lanthanide enthalten, allgemein atypisch⁵. Ein Teil, jedoch sicherlich nicht das ganze abweichende Verhalten ist auf Kristallfeldwechselwirkung zurückzuführen, deren Einzelheiten jedoch für CeNi_5 und NdNi_5 gleichfalls noch zu klären sind. Es wurde schon bedeutendes Material erarbeitet, das die Wichtigkeit der Wechselwirkung zeigt, die zum *Kondo*-Effekt in Cer-Intermetallverbindungen führt¹⁰⁻¹⁴. Diese Wechselwirkung beeinflusst nicht nur die elektrische Leitfähigkeit, sondern ebenso das magnetische Verhalten. Das Problem, den Einfluß der Kristallfeldwechselwirkung und der *Kondowechselwirkung* (des Austausches zwischen Leitungselektronen und lokalen Momenten) zu trennen, scheint außerordentlich schwierig und zur Zeit scheint es noch keinen Formalismus zu geben, um an dieses Problem heranzutreten. Es ist nicht gesagt, daß das paramagnetische Moment und die *Weiß*-konstante in Tab. 1 eine reelle Bedeutung haben. CeNi_5 braucht weitere experimentelle und theoretische Behandlung.

Das Verhalten von PrNi_5 wurde an anderer Stelle⁷ recht genau behandelt und die Einzelheiten dieser Untersuchung sollen hier nicht wiederholt werden. Das Suszeptibilitätsverhalten dieser Verbindung bei tiefen Temperaturen ist offensichtlich durch die spezifischen Eigenschaften der Kristallfeldwechselwirkung kontrolliert. In Übereinstimmung mit der *Curie—Weiß*-Beziehung steigt bis etwa 15°K die Magnetisierung mit fallender Temperatur leicht an. An diesem Punkt treten die Ionen in den Γ_4 -Singulett-Grundzustand, der in dem angelegten Feld nur geringfügig magnetisch ist, was zu einem Verlust der Magnetisierung führt. Das ruft das in Abb. 1 ersichtliche Minimum hervor.

Sowohl PrNi_5 als auch NdNi_5 zeigen im höheren Temperaturbereich eine nichtlineare Temperaturabhängigkeit von χ^{-1} . Die Analyse für PrNi_5 zeigte, daß man der Nichtlinearität durch Anpassung der im *Hamiltonoperator* auftretenden Parameter Rechnung tragen konnte, ein Punkt, der vielleicht schon aus der Tatsache klar wird, daß das aus dem Anstieg der Kurve (Abb. 3) ermittelte effektive Moment das Moment des freien Ions übersteigt. Wir schlossen daraus, daß Nickel, das

¹⁰ H. J. van Daal und K. H. J. Buschow, Phys. Letters **31 A**, 103 (1970); Solid State Comm. **8**, 363 (1970).

¹¹ R. D. Hutchens, V. U. S. Rao, J. Greedan, R. S. Craig und W. E. Wallace, J. Appl. Physics 1971, im Druck.

¹² W. E. Wallace, T. v. Volkmann und R. S. Craig, J. Phys. Chem. Solids **31**, 2185 (1970).

¹³ W. E. Wallace, T. v. Volkmann und H. P. Hopkins, Jr., J. Solid State Chem., im Druck.

¹⁴ Nickel ist in $\text{Ln}_2\text{Ni}_{17}$ -Verbindungen magnetisch; siehe z. B. P. D. Cargna und W. E. Wallace, J. Appl. Physics **39**, 5259 (1968).

gewöhnlich in *Laves*- und *Haucke*-Phasen als nichtmagnetisch betrachtet wird, in $PrNi_5$ ein Moment trägt. Die Ähnlichkeit im Verhalten von $NdNi_5$ und von $PrNi_5$ bei höheren Temperaturen läßt vermuten, daß Ni in $NdNi_5$ gleichfalls magnetisch ist. *Wallace, Volkmann* und *Hopkins*¹³ zeigten, daß magnetisches Nickel in ternären Verbindungen $DyCo_{5-x}Ni_x$ existent ist. Es ist klar, daß die Elektronenübertragung vom Lanthanid auf Nickel gerade eben adäquat¹⁴ ist, um die 0,6-Lücke pro Atom im Nickel-*d*-Band auszufüllen, und daß daher kleinere Störungen das Nickel wieder in den magnetischen Zustand zurückversetzen könnten. Aufweitung des Gitters zwischen $TmNi_5$ und $PrNi_5$ oder $NdNi_5$ könnte Nickel, das in einer $LnNi_5$ -Verbindung, die ein schweres Lanthanid enthält, nichtmagnetisch ist, in der Pr- oder Nd-Verbindung, und vielleicht auch in $CeNi_5$, in eine magnetische Einheit verwandeln.