

Magnetische Eigenschaften von Fe_3Al und FeAl und spezifische Wärmen bei tiefen Temperaturen**

Von

H. Okamoto und P. A. Beck*

University of Illinois, Urbana, Illinois, U.S.A. 61801

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 29. März 1971)

*Magnetic Properties and Low Temperature Specific Heat of
 Fe_3Al and FeAl*

The moments associated with Fe atoms in Fe—Al alloys, with various nearest neighbor atomic environments, have been evaluated by analyzing earlier neutron diffraction results together with new magnetization data for a Fe_3Al specimen with known long range order parameters. The apparently contradictory reports on the magnetic properties of FeAl can be reconciled with one another and with the nearest neighbor atomic environment model by interpreting the results of detailed magnetic measurements and of a study of the low temperature specific heat in terms of magnetic clusters ($\mu \simeq 21 \mu_B$), of individual Fe moments ($\mu \simeq 2,2 \mu_B$) and of no moments, but enhanced paramagnetism for most Fe atoms, depending on the local atomic environment.

Wir berechneten die magnetischen Momente, die in Verbindung mit Fe-Atomen in Fe—Al-Legierungen auftreten, für Umgebungen mit verschiedenen nächsten Nachbarn. Dazu analysierten wir die Ergebnisse aus früheren Neutronenbeugungsexperimenten und aus neuen Messungen der Magnetisierung an Fe_3Al -Proben mit bekannten Fernordnungsparametern. Die einander augenscheinlich widersprechenden Ergebnisse von Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften können miteinander und mit dem Modell der atomaren Umgebung von nächsten Nachbarn in Einklang gebracht werden, wenn man die Ergebnisse eingehender magnetischer Messungen und Untersuchungen der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen mit folgenden Vorstellungen zu erklären versucht: magnetische Cluster ($\mu \simeq 21 \mu_B$), individuelle Momente des Fe ($\mu \simeq 2,2 \mu_B$) und keine Momente, aber verstärkter Para-

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

** Diese Arbeit entstand mit Unterstützung der U.S. National Science Foundation.

magnetismus der meisten Fe-Atome, je nach der lokalen atomaren Umgebung.

In einer früheren Veröffentlichung³, in der wir Magnetisierungswerte¹ Fe-reicher, kubisch raumzentrierter, fester Lösungen von Fe—Al und die Ergebnisse von Neutronenbeugungsuntersuchungen² an Fe₃Al verwendeten, zeigten wir, daß die Sättigungsmagnetisierung von Fe—Al-Legierungen mit der Vorstellung der atomaren Umgebung von nächsten Nachbarn erklärt werden kann. *Kouvel*⁴ schlug ebenfalls Fe-Momente in Fe—Al-Legierungen vor, die von der Anzahl der nächsten Fe-Nachbaratome abhängen. Wir stellten fest³, daß man, um die anfängliche Abnahme der Sättigungsmagnetisierung mit anwachsendem Aluminiumgehalt („einfache Verdünnung“ bis zu ungefähr 10% Al) wiederzugeben, notwendigerweise annehmen muß, daß Fe-Atome mit sieben und sechs Fe-Atomen als nächsten Nachbarn ein Moment von $\mu_7 = \mu_6 = 2,2 \mu_B$ haben, wie es auch bei Fe-Atomen mit acht Fe-Atomen als nächsten Nachbarn der Fall ist (kubisch raumzentriertes α -Fe und Fe_{II} in der geordneten Legierung Fe₃Al²). Bei Fe-Atomen mit vier Fe-Atomen als nächsten Nachbarn nahmen wir für das Moment einen Wert von $\mu_4 = 1,46 \mu_B$ an. Dieser Wert wurde durch Neutronenbeugungsexperimente² für den Platz, den Fe_I in Fe₃Al besetzt, erhalten, da im Falle idealer Ordnung in Fe₃Al alle Fe_I-Atome vier Fe-Atome als nächste Nachbarn haben. Um die Extra-Abnahme der Sättigungsmagnetisierung, die bei einer Al-Konzentration größer als 10% zusätzlich zu der durch einfache Verdünnung hervorgerufenen Abnahme auftritt, zu erklären, erwies es sich als notwendig, den Fe-Atomen mit 0, 1 oder 2 Fe-Atomen als nächsten Nachbarn ein Moment von $\mu_0 = \mu_1 = \mu_2 = 0$ zuzuschreiben³. Da uns keine Information über die Nahordnung in den Fe-reichen festen Lösungen zur Verfügung stand, deren Sättigungsmagnetisierung in dieser Berechnung verwendet wurde, nahmen wir versuchsweise die folgenden Werte für die zwei noch unbestimmten Momente an: $\mu_5 = 2,1 \mu_B$ für Fe-Atome mit fünf Fe-Atomen als nächsten Nachbarn und $\mu_3 = 0$ für Fe-Atome mit drei Fe-Atomen als nächsten Nachbarn. Die vorliegende Arbeit hatte die Verfeinerung der Momentenwerte für die verschiedenen Konfigurationen zum Ziele. Dazu führten wir Magnetisierungsmessungen an Proben geordneter Fe₃Al-Legierungen mit bekannten Fernordnungsparametern durch.

Wendet man die oben beschriebenen Momentenwerte³ auf FeAl (das eine geordnete Struktur vom CsCl-Typ hat) an, so findet man, daß FeAl bei der stöchiometrischen Zusammensetzung und bei idealer Ordnung keine permanenten Momente haben sollte, da die Fe-Atome nur Al-Atome als nächste Nachbarn haben. Dem scheinen jedoch zum Teil die von mehreren Autoren erhaltenen, experimentellen Ergebnisse zu wider-

sprechen. Nach dem Modell von *Sato* und *Arrott*⁵ sollte FeAl bei tiefen Temperaturen antiferromagnetisch sein. In einer jüngst erschienenen Arbeit geben *Danan* und *Gengnagel*⁶ die Néel-Temperatur mit 2 °K an. Die magnetischen Daten⁷, die für eine Legierung mit 51,5% Al bei höheren Temperaturen erhalten wurden, deuten ebenfalls darauf hin, daß permanente Momente mit antiferromagnetischen Wechselwirkungen vorliegen. Jedoch erbrachte ein Neutronenbeugungsexperiment bei 1,9 °K keine Bestätigung der antiferromagnetischen Ordnung⁸. *Mössbauer*-Untersuchungen^{9, 10} an FeAl zeigten, daß die Bildung von Momenten (die bei tiefen Temperaturen ferromagnetisch oder zumindest superparamagnetisch angeordnet sind) erst nach plastischer Deformation und bei etwas über der stöchiometrischen Zusammensetzung liegenden Fe-Gehalten erfolgt. Auf Grund dieser Beobachtungen erscheint es wahrscheinlich, daß Momente nur an Fe-Atomen mit vier oder mehr Fe-Atomen als nächsten Nachbarn lokalisiert sind, was mit dem Modell der Lokalen Atomaren Umgebung³ übereinstimmen würde. Um weitere Aufklärung über die magnetischen Eigenschaften von FeAl zu erhalten, führten wir auch eine eingehende magnetische Untersuchung an einer Legierung mit einem Gehalt von 51% Al durch.

Wir stellten Fe—Al-Legierungsbarren durch Schmelzen und Erstarren im Induktionsofen her, wobei rekristallisierte Aluminiumoxyd-Tiegel verwendet wurden. Verwendet wurde in Wasserstoffatmosphäre geglühtes, elektrolytisches Eisen mit einer Reinheit von 99,87% und Aluminium mit einer Reinheit von 99,997%. Um die Legierungsbarren zu homogenisieren, glühten wir sie vier Tage bei 1200° C (Legierung mit 25% Al) oder bei 1100° C (Legierung mit 51% Al) in Kapseln aus geschmolzenem Siliziumdioxid. Die Kapseln sind zuvor evakuiert, mit Argon bis zu einem Druck von 1/3 Atm. gefüllt und abgeschmolzen worden.

Die Probe der 25% Al enthaltenden Legierung wurde von der Homogenisierungstemperatur abgeschreckt, vier Stunden bei 650 °C geglüht, wieder abgeschreckt und endlich bei 460 °C weitere 7 Tage geglüht und abgeschreckt, um eine Ordnung vom Typ Fe₃Al zu erhalten.

In Abb. 1 sind typische Magnetisierungskurven der Fe₃Al-Proben bei Temperaturen zwischen 4,2 und 300 °K dargestellt. Für Felder über 5 kOe werden die Kurven ziemlich flach, und die Werte der Magnetisierung liegen weit über 150 e. m. E./g, was auf ferromagnetisches Verhalten hinweist und mit den Resultaten aus Neutronenbeugungsuntersuchungen² übereinstimmt. Wir stellten fest, daß die Magnetisierung bei $H \geq 5$ kOe bei allen Meßtemperaturen linear mit abnehmendem $1/H$ anwächst. Extrapolation auf unendliche Feldstärke bei Zimmertemperatur ergab $\sigma_{300, \infty} = 144,1$ e. m. E./g. Die $\sigma_{T, \infty}$ -Werte zeigen eine lineare Abhängigkeit von $T^{3/2}$. Extrapolation auf $T = 0$ führte zu einem Wert von $\sigma_{0, \infty} = 160,9$ e. m. E./g. Eine eingehende Röntgen-

beugungsuntersuchung über die Fernordnungsparameter haben wir bereits vor einiger Zeit¹¹ an dieser Legierung bei gleicher Wärmebehandlung durchgeführt. Wir erhielten folgende Werte: $s_{11} = 0,46$ und $s_{31} = 0,82$. Aus diesen Daten erhält man den Bruchteil, zu dem *A*-Plätze (die vorwiegend von Fe_I -Atomen besetzt sind) von Al besetzt

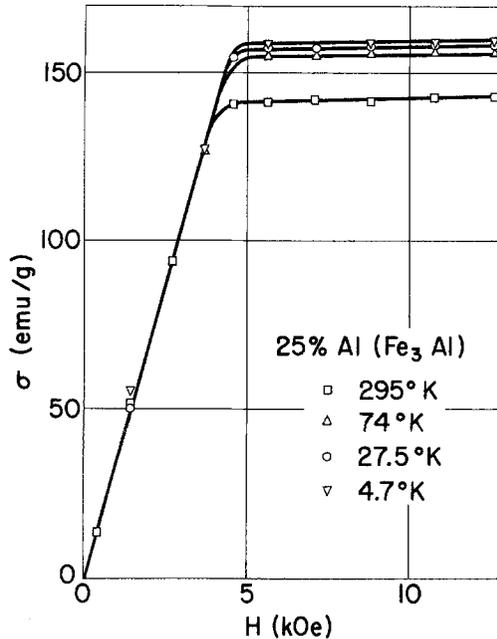


Abb. 1. Magnetisierung in Abhängigkeit von der Feldstärke bei verschiedenen Temperaturen im Falle des Fe_3Al

sind: $a = 0,04$. Auf ähnliche Weise findet man für die Belegung von *B*-Plätzen (die vorwiegend mit Fe_{II} -Atomen besetzt sind) mit Al einen Wert von $b = 0,05$ und für die Belegung von *C*-Plätzen mit Al einen Wert von $c = 0,87$. Die Wärmebehandlung zur Erzeugung der Ordnung in den Proben für die Neutronenbeugung² unterschied sich von jener, der die Fe_3Al -Proben in der vorliegenden Arbeit unterzogen wurden. Die entsprechenden Daten für den Anteil der Al-Belegung bei den Proben für die Neutronenbeugung² wurden mit $a = 0,03$, $b = 0,02$ und $c = 0,92$ angegeben. Das läßt auf einen höheren Grad der Fernordnung schließen.

Da in der Fe_3Al -Struktur jeder *A*-Platz vier *B*-Plätze und vier *C*-Plätze zu nächsten Nachbarn hat, ist die Wahrscheinlichkeit p_n , daß ein Fe-Atom auf Platz *A* n Fe-Atome als nächste Nachbarn hat:

$$p_n = \sum_{i,j}^{4,4} \frac{4!}{(4-i)! i!} (1-b)^i b^{(4-i)} \frac{4!}{(4-j)! j!} (1-c)^j c^{(4-j)}. \quad (1)$$

Dabei gibt i die Anzahl der Fe-Atome auf den vier B -Nachbarplätzen und j die Anzahl der Fe-Atome auf den vier C -Nachbarplätzen an. Die Summation wird über alle i - und j -Werte durchgeführt, die folgenden Bedingungen genügen: $0 \leq i \leq 4$, $0 \leq j \leq 4$ und $i + j = n$. Bezeichnet man mit μ_n das Moment (in μ_B) von Fe-Atomen mit n Fe-Atomen als nächsten Nachbarn, so ist das mittlere Moment $\bar{\mu}_{Fe_I}$ der Fe_I-Atome:

$$\bar{\mu}_{Fe_I} = \sum_{n=0}^8 p_n \mu_n. \quad (2)$$

Die Wahrscheinlichkeit, in der Legierung ein Fe-Atom mit n Fe-Atomen als nächsten Nachbarn zu finden, sei q_n .

$$q_n = \frac{1-a}{2} \sum_{i,j}^{4,4} \frac{4!}{(4-i)! i!} (1-b)^i b^{(4-i)} \frac{4!}{(4-j)! j!} (1-c)^j c^{(4-j)} + \frac{1-b/2-c/2}{2} \cdot \frac{8!}{(8-n)! n!} (1-a)^n a^{(8-n)}. \quad (3)$$

Das mittlere Moment pro Legierungsatom ist dann:

$$\bar{\mu} = \sum_{n=0}^8 q_n \mu_n. \quad (4)$$

Aus dem Moment auf den Plätzen A , das durch Neutronenbeugung² bestimmt wurde, kann man einen experimentellen Wert für $\bar{\mu}_I$ bei Zimmertemperatur erhalten. Der gemessene Wert muß dabei hinsichtlich der Belegung der A -Plätze mit Fe-Atomen, nämlich $1 - a$, korrigiert werden. Einen experimentellen $\bar{\mu}$ -Wert kann man aus dem $\sigma_{300, \infty}$ -Wert, wie er in der vorliegenden Arbeit gemessen wurde, erhalten. Verwendet man diese Werte in Verbindung mit Gl. (2) bzw. (4), so erhält man zwei Gleichungen für die unbekanntenen Momente. Um das für Gl. (2) notwendige p_n zu berechnen, muß man die den Proben für die Neutronenbeugung² entsprechenden b - und c -Werte in Gl. (1) einsetzen. Andererseits muß man bei Berechnung von q_n jene a -, b - und c -Werte in Gl. (3) einsetzen, die für die bei den magnetischen Messungen verwendeten Fe₃Al-Proben gelten.

Das mittlere Moment auf den A -Plätzen bei Zimmertemperatur, das man aus den Ergebnissen der Neutronenbeugung erhält², ist $1,46 \mu_B$. Korrigiert man bezüglich der Besetzung mit Fe-Atomen, so wird $\bar{\mu}_{Fe_I} = 1,505 \pm 1 \mu_B$. Für das mittlere Moment auf den B -Plätzen liefert die Neutronenbeugung den Wert $2,14 \mu_B$. Die Korrektur der B -Plätze bezüglich der Besetzung mit Fe-Atomen führt zu $\bar{\mu}_{Fe_{II}} = 2,184 \pm 0,1 \mu_B$. Der derzeit beste verfügbare Wert für kubisch raum-

zentriertes α -Fe ist $\mu_{\text{Fe}} = 2,1751$, was innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem Wert für $\bar{\mu}_{\text{FeII}}$ übereinstimmt. Da im α -Fe jedes Fe-Atom acht Fe-Atome als nächste Nachbarn und sechs Fe-Atome als zweitnächste Nachbarn hat, während Fe_{II} in Fe₃Al zwar ebenfalls acht Fe-Atome als nächste Nachbarn hat, die zweitnächsten Nachbarn jedoch ausschließlich Al-Atome sind, kann man aus der Übereinstimmung der beiden Momente schließen, daß die zweitnächste atomare Umgebung einen nur sehr kleinen oder überhaupt keinen Effekt auf das Moment hat. Wir möchten darauf hinweisen, daß in Fe₃Al die acht nächsten Nachbarn der Fe_{II}-Atome Fe_I-Atome, die ein niedrigeres Moment haben, sind. Das legt den Schluß nahe, daß auch die nächste *magnetische* Umgebung einen nur sehr kleinen oder überhaupt keinen Einfluß auf die magnetischen Momente hat, die durch die Fe-Atome in den Fe—Al-Legierungen hervorgerufen werden. Als wir im folgenden den Einfluß der nächsten atomaren Umgebung untersuchten, nahmen wir an, daß $\mu_0 = \mu_1 = \mu_2 = 0$, wie schon oben besprochen. Wir nahmen weiters an, daß bei Zimmertemperatur $\mu_8 = \mu_7 = \mu_6 = 2,175 \mu_{\text{B}}$. Unter diesen Annahmen verfügt man über zwei Gleichungen zur Bestimmung von drei Unbekannten: μ_5 , μ_4 und μ_3 . Nimmt man weiter an, daß $\mu_3 = 0$, wie es schon anfänglich bei der Zuordnung der Momente geschah³, kann man die zwei übrigen Unbekannten berechnen. Das Ergebnis ist: $\mu_5 = 3,4 \mu_{\text{B}}$ und $\mu_4 = 1,95 \mu_{\text{B}}$. Da es aber unwahrscheinlich ist, daß das Moment eines Fe-Atoms mit nur fünf Fe-Atomen als nächsten Nachbarn größer ist als das atomare Moment in α -Fe, muß man von der Annahme $\mu_3 = 0$ abgehen. Physikalisch plausible Lösungen sollten folgenden Bedingungen genügen: $2,175 \geq \mu_5 > \mu_4 > \mu_3$. Diese Bedingungen schränken die Momente auf Werte ein, die sehr nahe bei $\mu_5 = 2,175 \mu_{\text{B}}$, $\mu_4 = 1,8 \mu_{\text{B}}$ und $\mu_3 = 0,7 \mu_{\text{B}}$ liegen. Abb. 2 zeigt die Zuordnung von Momenten in Abhängigkeit von der Zahl von nächsten Fe-Nachbaratomen.

Wir möchten an dieser Stelle bemerken, daß es trotz des im ganzen gesehen ferromagnetischen Charakters von Fe₃Al zweifelhaft ist, ob diese Verbindung ein durch und durch „guter Ferromagnet“ ist. Obzwar die Werte der Magnetisierung bei hohen Feldstärken und bei 4,2 °K weit über 150 e. m. E./g liegen, stellte man folgendes fest: Setzt man Proben einem Feld von 12,6 kOe aus und mißt dann bei Feldstärken bis zu weniger als 20 Oe, so findet man, daß die Remanenz geringer sein muß als 0,5 e. m. E./g. Messungen der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen¹² ließen ebenfalls einen Einfluß der atomaren Ordnung auf den Temperaturkoeffizienten γ des linear von der Temperatur abhängigen Terms der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen vermuten. Wir zogen daraus den Schluß¹², daß der gemessene γ -Wert bei Legierungen mit höherem Al-Gehalt (und möglicherweise auch im Falle des Fe₃Al) zusätzlich zum Koeffizienten des elektronischen Anteils der spezifischen

Wärme bei tiefen Temperaturen einen Beitrag, der magnetischen Ursprungs ist¹³, beinhaltet. Um größere Klarheit über den Einfluß, den ein wechselnder Ordnungsgrad im Feld der Fe₃Al-Phase auf die Größe von γ ausübt, zu schaffen, führten wir erneut Messungen der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen an Fe₃Al-Proben durch, die wir verschiedenen aufeinanderfolgenden Wärmebehandlungen unterzogen: 1. vier Tage auf 1200 °C, abgeschreckt; 2. wie bei 1., anschließend

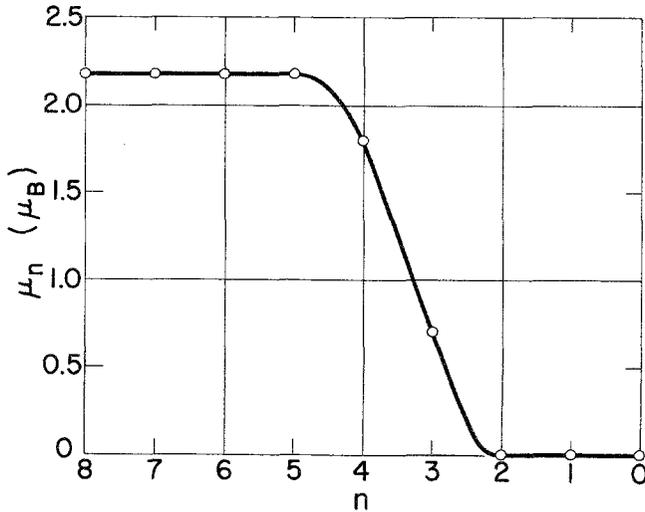


Abb. 2. Momente der Fe-Atome μ_n für eine verschieden große Anzahl n von nächst benachbarten Fe-Atomen in Fe—Al-Legierungen

vier Tage auf 640 °C und abgeschreckt; 3. wie bei 2., hierauf sieben Tage auf 460 °C und dann abgeschreckt; 4. wie bei 3., hierauf einen Tag auf 350 °C, in einem Tag von 350 °C auf 250 °C abgekühlt, einen Tag lang auf 250 °C gehalten, anschließend im Ofen auf Zimmertemperatur abgekühlt; 5. vier Tage auf 1200 °C und abgeschreckt, von 740 °C auf 640 °C in Temperaturschritten von 20 °C pro Tag abgekühlt, abgeschreckt, von 450 °C auf 300 °C in Temperaturschritten von 10 °C pro Tag abgekühlt, von 300 °C auf 250 °C in Temperaturschritten von 5 °C pro Tag abgekühlt, dann im Ofen auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die Ergebnisse der Tieftemperaturmessungen der spezifischen Wärme sind in Abb. 3 dargestellt. Sie bestätigen frühere Beobachtungen¹². Tritt die Ordnung des Fe₃Al-Typs (Nr. 3, 5 und 4) an die Stelle der Ordnung des FeAl-Typs (Nr. 1 und 2), zeigt sich eine starke Abnahme von γ . Glüht man längere Zeit bei tieferen Temperaturen (vgl. Nr. 3 mit 4 und 5), so macht sich infolge der verbesserten Fernordnung des Fe₃Al-Typs eine zwar kleinere, aber doch deutliche Abnahme von γ bemerkbar. Wie bereits in voran-

gegangenen Veröffentlichungen erläutert wurde^{12, 13}, kann man dieses Verhalten am besten dadurch erklären, daß zu dem linear von der Temperatur abhängigen Term der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen ein magnetischer Beitrag hinzukommt, der durch Spinnomente in einem Feld mit einer Feldstärke von nahezu Null hervorgerufen wird*.

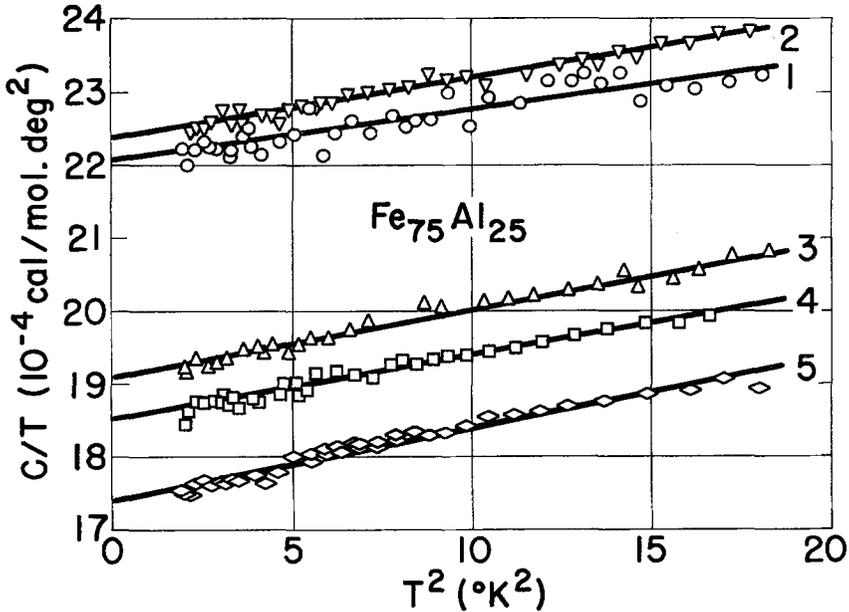


Abb. 3. Ergebnisse der Tieftemperaturmessungen der spezifischen Wärme, die an verschiedenen vorbehandelten Fe_3Al -Proben durchgeführt wurden (siehe Text)

Ein ähnlicher magnetischer Beitrag zur spezifischen Wärme wurde von *Overhauser*¹⁴ bei antiferromagnetischen Legierungen und von *Marshall*¹⁵ bei verdünnten Spinsystemen eingehend behandelt. Im Falle ferromagnetischer oder mictomagnetischer Legierungen mit konzentrierten Spinsystemen kann man das nahe bei Null liegende Feld, in dem sich einige der Spins befinden, am besten durch die Vorstellung

* Die ausgeprägte Zunahme der experimentellen γ -Werte mit steigendem Al-Gehalt, beginnend bei ungefähr 22% Al, gibt sicherlich nicht die Abhängigkeit der Zustandsdichte von der Zusammensetzung wieder. Obwohl wir das schon früher¹² mit aller Deutlichkeit darlegten, soll hier noch einmal darauf hingewiesen werden, weil hierüber ein Mißverständnis in der Literatur vorliegt (*T. Wakiyama* und *J. P. Rebouillat*, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. 268, 1604 (1964).

erklären, daß es in vielen örtlichen Bereichen zu einer fast vollständigen Kompensation der positiven und negativen Austauschwechselwirkungen kommt¹². Diese Erklärung setzt das Vorhandensein eines parasitären Antiferromagnetismus voraus. Die in Abb. 3 dargestellten Ergebnisse lassen also erwarten, daß selbst in ferromagnetischen Fe₃Al-Proben mit ziemlich hoher Ordnung ein bestimmter (wenn vielleicht auch nur kleiner) Bruchteil der Momente nicht ferromagnetisch angeordnet ist. Unter diesen Umständen wäre die erreichbare Genauigkeit bei Rechnungen, wie sie oben angestellt wurden, beschränkt. Jedoch läßt die Abschätzung der Größe des Effekts darauf schließen, daß, zumindest in relativ gut geordneten Fe₃Al-Proben, diese Beschränkung nicht von großer Bedeutung ist.

Man kann also annehmen, daß die von uns in der vorliegenden Arbeit verbesserte Zuordnung der Momente bei Zimmertemperatur (Abb. 2) verlässlicher ist als das Verfahren, das von uns ursprünglich vorgeschlagen wurde³. Da noch keine entsprechenden Neutronenbeugungsdaten für tiefe Temperaturen vorliegen, ist es im Augenblick leider noch nicht möglich, die Untersuchung bis auf den Heliumtemperaturbereich auszudehnen. Aus dem Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von Fe₃Al mit der des α -Fe wird deutlich, daß die Annahme, Fe₃Al zeige eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie α -Fe, für diesen Temperaturbereich nicht beibehalten werden kann. Der Wert $\frac{\sigma_{0,\infty} - \sigma_{300,\infty}}{\sigma_{0,\infty}}$ beträgt bei α -Fe 0,019, bei Fe₃Al liefern die vorliegenden Ergebnisse einen Wert von 0,117, also einen Wert, der um mehr als das Sechsfache größer ist.

Wir führten Tieftemperaturmessungen an der 51% Al enthaltenden Legierung in einem Temperaturbereich von ungefähr 1,5 bis 4,2 °K durch. Dabei wurden vier Fälle untersucht: a) die Proben wurden von 1100 °C abgeschreckt, b) 13 Tage bei 700 °C gegläht und abgeschreckt, c) bei einer täglichen Temperaturverminderung von 20 °C über einen Bereich von 800 °C bis 540 °C gegläht und von 540 °C abgeschreckt, d) anschließend beginnend bei 700 °C gegläht, wobei die Temperatur um 10 °C pro Tag bis auf 480 °C gesenkt wurde, und von 480 °C auf Zimmertemperatur abgeschreckt. Diese Wärmebehandlungen hatten zum Ziele, in der Reihe von a) nach d) einen zunehmenden Ordnungsgrad zu erreichen. Aus Abb. 4 geht hervor, daß sich die spezifische Wärme im Temperaturbereich von 1,4 bis 4,2 °K annähernd als lineare Funktion der Temperatur darstellen läßt: $C = A + \gamma' T$. Wie Tab. 1 zeigt, nimmt der Parameter A drastisch mit zunehmender atomarer Ordnung ab; auch der Koeffizient γ' des proportional zur Temperatur verlaufenden Terms der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen nimmt etwas ab. Diese Tatsache ist eine weitere Bestätigung der Schluß-

folgerung¹², daß γ'' zusätzlich zum elektronischen Anteil der spezifischen Wärme auch einen Beitrag γ_m , der magnetischen Ursprungs ist, umfaßt.

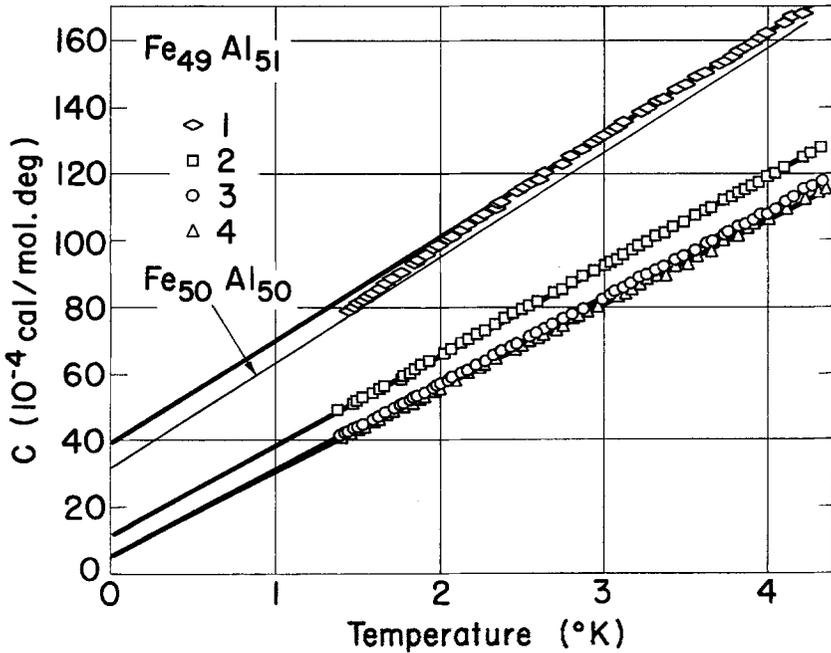


Abb. 4. Ergebnisse der Tieftemperaturmessungen der spezifischen Wärme, die an verschieden vorbehandelten Proben (Linien 1 bis 4 entsprechen Vorbehandlungen a bis d, siehe Text) einer 51% Al enthaltenden Legierung durchgeführt wurden

Tabelle 1. Ergebnisse der Tieftemperaturmessungen der spezifischen Wärme an Proben der 51% Al enthaltenden Legierung in der Reihenfolge einer steigenden Ordnung vom CsCl-Typ (Probenbehandlung a nach d, siehe Text)

Proben- behandlung	A (10^{-4} cal · Mol ⁻¹ · Grad ⁻¹)	x Clusterkon- zentration (Atombruch)	γ'' (10^{-4} cal · Mol ⁻¹ · Grad ⁻²)
a	39	$1950 \cdot 10^{-6}$	28,0
b	11	$550 \cdot 10^{-6}$	27,2
c	5,1	$250 \cdot 10^{-6}$	25,9
d	5,0	$250 \cdot 10^{-6}$	25,3

Der elektronische Anteil der spezifischen Wärme, der durch die Elektron—Phonon-Wechselwirkung verstärkt wird, ist $\gamma' = \gamma'' - \gamma_m$. Der

Gitterbeitrag βT^3 zur spezifischen Wärme scheint im Temperaturbereich unserer Messungen im wesentlichen zum Verschwinden gebracht zu werden, und zwar, wie man annehmen kann, durch die Temperaturabhängigkeit eines magnetischen Beitrags zur spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen¹³. Wie *Schröder* zeigte¹⁶, ist der Parameter A der Zahl der magnetischen Cluster proportional, da der *Einstein*-Beitrag zur spezifischen Wärme im wesentlichen im Bereich unserer Messungen

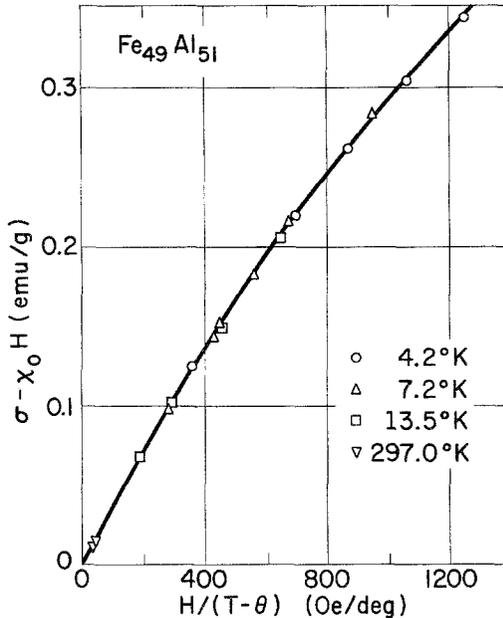


Abb. 5. Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen an der 51% Al enthaltenen Legierung (im Probenzustand **d**) bei verschiedenen Temperaturen

konstant ist (oberhalb der *Einstein*-Temperatur). Nimmt man an, daß jeder magnetische Cluster einen Beitrag k zur spezifischen Wärme leistet, kann man die Konzentration der magnetischen Cluster x berechnen^{13, 17} (Tab. 1).

Die Messungen der Magnetisierung wurden zwischen 4,2° und 300 °K bei Feldstärken von 0 bis 12 650 Oe durchgeführt. Das Probenmaterial bestand aus einem Teil jener Probe, die wir zuvor für die Tieftemperaturmessungen der spezifischen Wärme verwendet hatten (Probenbehandlung **d**). Wir stellten fest, daß sich die Meßergebnisse (Abb. 5) genau als Summe eines *Brillouin*-Terms, der durch magnetische Cluster verursacht wird, und eines Terms, der einer von der Feldstärke unabhängigen Suszeptibilität entspricht, darstellen lassen:

$$\sigma = x \mu_B (\mu, H/[T - \Theta_1]) + (\chi_0 + C/[T - \Theta_2]) \cdot H. \quad (5)$$

Die Parameter wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt; für g wurde der Wert 2 verwendet. $\mu = 21 \mu_B$ ist das mittlere magnetische Moment eines Clusters; $x = 167 \cdot 10^{-6}$ ist die Clusterkonzentration pro Atom Legierung. $\chi_0 = 10,13 (10^{-6} \text{ e. m. E./g})$ ist der temperaturunabhängige Teil der von der Feldstärke unabhängigen Suszeptibilität. $C = 30,8 (10^{-6} \text{ e. m. E. Grad/g})$ ist die Curie-Konstante, die dem temperaturabhängigen Teil der von der Feldstärke unabhängigen Suszeptibilität entspricht; sie läßt sich zum überwiegenden Teil auf das thermisch aktivierte unabhängige Umklappen der einzelnen Fe-Momente zurückführen. Mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate findet man $\theta_1 = -6,9^\circ\text{K}$ und $\theta_2 = -3,7^\circ\text{K}$.

Unter der Annahme, daß die Curie—Weiss-Suszeptibilität zur Gänze von einzelnen Fe-Momenten mit einer Größe von je $2,2 \mu_B$ stammt, ergibt sich für die Konzentration dieser Momente ein Wert von 1440×10^{-6} pro Atom Legierung, wie sich aus C mit $g = 2$ berechnen läßt. Aus dem mittleren Clustermoment und der Clusterkonzentration erhält man für die Konzentration der in Clustern angeordneten Fe-Momente von $2,2 \mu_B$ einen Wert von $1600 \cdot 10^{-6}$ pro Atom Legierung. Daraus folgt, daß die Gesamtkonzentration der Fe-Atome, die ein Moment tragen, $0,3\%$ pro Atom ist, das sind also nur $0,6\%$ aller Fe-Atome in der verwendeten, 51% Al enthaltenden Legierung. Diese Ergebnisse passen recht gut in das Schema der Zuordnung von Momenten für verschiedene lokale Atomkonfigurationen, das wir weiter oben erläutert haben, falls man annimmt, daß die Fe-Atome, die ein Moment besitzen, jene sind, die als Folge der unvollständigen Ordnung zumindest drei Fe-Atome zu nächsten Nachbarn haben. *Miyatani* und *Iida*⁷ fanden bei einer Legierung mit ähnlicher Zusammensetzung einen ungefähr doppelt so großen Wert für die temperaturabhängige Suszeptibilität wie jene, die unsere Untersuchung erbrachte. Das bedeutet, daß in ihren Proben nur ein entsprechend niedrigerer Grad der atomaren Ordnung erreicht wurde.

Die kleinsten magnetischen Cluster können als vier benachbarte Elementarzellen in quadratischer Konfiguration veranschaulicht werden; jede Elementarzelle enthält zwei Fe-Atome — eines davon sitzt auf einem Al-Platz im Schnittpunkt der Raumdiagonalen —, die acht Fe-Atome als nächste Nachbarn haben. Jene Atome des Fe-Untergitters, die an den beiden, allen vier beteiligten Elementarzellen gemeinsamen Ecken sitzen, haben in einer derartigen Anordnung vier Fe-Atome als nächste Nachbarn (auf den Al-Plätzen). Wendet man also unser Schema der Zuordnung von Momenten an, so zeigt sich, daß an diesen beiden Fe-Atomen auch Momente auftreten (wenn auch nur von $1,8 \mu_B$) und daß diese dazu dienen können, die vier Fe-Atome auf den Al-Plätzen untereinander ferromagnetisch zu koppeln. Wenn die sechs betrachteten Momente voll ausgerichtet sind, führt diese Anordnung zu einem Cluster-

moment von ungefähr $\mu = 12,6 \mu_B$. Man kann annehmen, daß größere Gruppen von Momenten, die durch Fe-Atome auf den Al-Plätzen von benachbarten Elementarzellen hervorgerufen werden, in ähnlicher Weise miteinander magnetisch gekoppelt sind. Die Kopplung erfolgt durch die Fe-Momente der dazwischenliegenden Atome des Fe-Untergitters. Träfe dieses Modell zu, müßte der Fernordnungsparameter im Falle der nach **d**) behandelten Probe den ziemlich hohen Wert von $S = 0,9928$ annehmen. Eine zweite, wahrscheinlichere Deutung der magnetischen Cluster ist folgende: In FeAl kommt es zwischen Domänen mit atomarer Fernordnung über die Grenzflächen hinweg zur Ausbildung von Fe—Fe- und Al—Al-Paaren als nächste Nachbarn. Entlang ebener, parallel zu $\{100\}$ sich erstreckender Grenzflächen zwischen Domänen gibt es entweder (α) nur Fe-Atome oder (β) nur Al-Atome zu beiden Seiten der Grenzfläche. Im Falle einer $\{100\}$ Grenzfläche vom Typ α haben alle Fe-Atome der einen Seite jeweils vier nächst benachbarte Fe-Atome auf der anderen Seite und umgekehrt. Damit hat jedes Fe-Atom entlang solch einer Domänengrenze (zu beiden Seiten) ein Moment von ungefähr $1,8 \mu_B$, und es ist zu erwarten, daß alle diese Momente ferromagnetisch zueinander angeordnet sind. Es ist daher gut möglich, daß sich magnetische Cluster von $48 \mu_B$, bestehend aus ungefähr 26 Fe-Atomen, bei kleinen Segmenten der $\{100\}$ Domänengrenzen vom Typ α ausbilden. Elektronenmikroskopische Untersuchungen¹⁸ zeigen, daß die Grenzen geordneter Domänen im allgemeinen gekrümmte Flächen sind. Aus diesem Grund und wegen der voraussichtlich gleich großen Wahrscheinlichkeit, mit der Segmente der $\{100\}$ Domänengrenzen vom Typ α und β vorkommen, kann man erwarten, daß nur ein Teil der Gesamtgrenzflächen der Domänen ferromagnetische Cluster darstellen. Da in diesem Modell die Momente der an den Clustern beteiligten Fe-Atome kleiner sind als $2,2 \mu_B$, ist die Gesamtzahl von Fe-Atomen mit Momenten größer als jener Wert, den wir weiter oben abgeschätzt haben, nämlich $1818 \cdot 10^{-6}$ pro Atom Legierung, und der Fernordnungsparameter S kann beträchtlich kleiner sein als 0,9928. Beide Modelle lassen auf eine Abnahme der Clusterkonzentration mit zunehmendem Ordnungsgrad schließen. Eine starke Abnahme der Clusterkonzentration mit zunehmender Ordnung (entsprechend einer Probenbehandlung von **a** nach **d**) zeigt sich natürlich in den Tieftemperaturwerten der spezifischen Wärme (Tab. 1). Der Wert für die Clusterkonzentration, der aus Messungen der spezifischen Wärme stammt, stimmt mit jenem aus magnetischen Messungen innerhalb eines Faktors von zwei überein.

Der temperaturunabhängige Teil der Suszeptibilität χ_0 kann als (erhöhte) *Pauli*-Suszeptibilität aufgefaßt werden. Diese ist hauptsächlich eine Folge der hohen Zustandsdichte an der Fermifläche, die durch das nicht aufgefüllte *d*-Band hervorgerufen wird, verbunden mit der Tat-

sache, daß die überwiegende Mehrheit der Fe-Atome kein Moment trägt. Schätzt man γ' (den Temperaturkoeffizienten des erhöhten elektronischen Beitrags zur spezifischen Wärme, ohne den magnetischen Anteil) zu 13 ($10^{-4} \text{ cal} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ Grad}^{-2}$) ab, ergibt daraus die Berechnung der Pauli-Suszeptibilität einen Wert von $\chi_{\text{sp.w.}} = 1,8$ ($10^{-6} \text{ e. m. E./g}$), und das Verhältnis $\chi_0/\chi_{\text{sp.w.}} = 5,7$ läßt darauf schließen, daß die Erhöhung der Suszeptibilität beinahe um das Sechsfache größer ist als die Erhöhung des elektronischen Anteils der spezifischen Wärme. Ein Verhältnis von ungefähr dieser Größe liegt oft in Metallen (z. B. Pd) und Legierungen mit erhöhtem Paramagnetismus¹⁹ vor.

Die angegebene Interpretation der verschiedenen Komponenten der an der 51% Al-hältigen Legierung gemessenen Magnetisierung bietet eine ausreichende Erklärung für die Ergebnisse früherer Arbeiten, ohne daß man den Rahmen des Modells der lokalen atomaren Umgebung verläßt. Die Néel-Temperatur, die mit 2 °K angegeben wird, stellt jedoch eine Ausnahme dar. Danan und Gengnagel⁶ fanden bei einer zuvor in einem Nullfeld abgekühlten Probe ein Maximum der Magnetisierung bei 2 °K, wenn sie die Temperatur erhöhten. Wenn man diese Veröffentlichung überdenkt, erscheint es wahrscheinlich, daß dieses Maximum dem micromagnetischen T_{max} ²⁰ entspricht, bei dem das Einfrieren der Clustermomente beim Abkühlen beginnt, ohne daß eine magnetische Fernordnung auftritt. Damit könnte man das Fehlen antiferromagnetischer Übergitterreflexe in den Neutronenbeugungsaufnahmen erklären⁸.

Die Autoren möchten an dieser Stelle Helmut Claus für die wertvolle Hilfe und den im Laufe dieser Arbeit erhaltenen Rat danken. Ebenso danken sie für die ausgezeichneten Magnetisierungsmessungen, die an einer ihrer Proben von B. de Mayo durchgeführt wurden.

Literatur

- ¹ A. Arrott und H. Sato, Physic. Rev. **114**, 1420 (1959).
- ² R. Nathans, M. T. Pigott und C. G. Shull, J. Phys. Chem. Solids **6**, 38 (1958).
- ³ T. M. Srinivasan, H. Claus, R. Viswanathan, P. A. Beck und D. I. Bardos, in: Phase Stability in Metals and Alloys, S. 151. (Rudman, Stringer und Jaffe, Hrsg.), New York: McGraw-Hill. 1967.
- ⁴ J. S. Kowal, in: Magnetism and Metallurgy, S. 565 (A. E. Berkowitz und E. Kneller, Hrsg.). New York: Academic Press. 1969.
- ⁵ H. Sato und A. Arrott, J. Appl. Phys. **29**, 515 (1958); Phys. Rev. **114**, 1427 (1959).
- ⁶ H. Danan und H. Gengnagel, J. Appl. Phys. **39**, 678 (1968).
- ⁷ K. Miyatani und S. Iida, J. Physic. Soc. Japan **25**, 1008 (1968).
- ⁸ A. Oles, Acta Phys. Polonica **27**, 343 (1965).
- ⁹ G. P. Huffman und R. M. Fisher, J. Appl. Phys. **38**, 735 (1967).
- ¹⁰ G. K. Wertheim und J. H. Wernick, Acta Met. **15**, 297 (1967).
- ¹¹ H. Okamoto und P. A. Beck, Met. Trans. **2**, 569 (1971).

- ¹² *C. H. Cheng, K. P. Gupta, C. T. Wei und P. A. Beck, J. Phys. Chem. Solids* **25**, 759 (1964).
- ¹³ *P. A. Beck und H. Claus, J. Res. Nat. Bur. Stds.* **74 A**, 449 (1970).
- ¹⁴ *A. W. Overhauser, J. Phys. Chem. Solids* **13**, 71 (1960).
- ¹⁵ *W. Marshall, Phys. Rev.* **118**, 1519 (1960).
- ¹⁶ *K. Schröder, J. Appl. Phys.* **32**, 880 (1961).
- ¹⁷ *E. J. Hayes und P. A. Beck, Met. Trans.* **1**, 3267 (1970).
- ¹⁸ *M. J. Marcinkowski und N. Brown, Phil. Mag.* **6**, 811 (1961).
- ¹⁹ *J. Garland, Privatmitteilung.*
- ²⁰ *Paul A. Beck, The Metallurgical Transactions* **2**, 2015 (1971).

Eigentümer: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien. —
Herausgeber: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien,
und Verein Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien. — Verlag: Springer-Verlag,
Mölkerbastei 5, A-1011 Wien. — Für den Textteil verantwortlich: Prof. Dr. Friedrich Kuffner,
Währinger Straße 38, A-1090 Wien. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: Bruno Schweder,
Schweizertalstraße 8-10, A-1130 Wien. — Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Kandlgasse 19-21,
A-1070 Wien

Printed in Austria