

Magnetische Messungen in den Systemen (Zr,Hf)—(Fe,Co,Ni)—O

Von

R. Sobczak

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Juli 1973)

*Magnetic Measurements in the Systems
(Zr,Hf)—(Fe,Co,Ni)—O*

The phases Zr_3Fe , Zr_3CoO_x ($x = 0,35; 1$); Zr_3NiO_x ($x = 0,2; 1$); Hf_3NiO are measured magnetically in the range between 1300 °K and 90 °K. Whereas Zr_3Fe is ferromagnetic, the other isotypical structures are paramagnetic.

Eine kürzlich beschriebene Phase der Zusammensetzung Zr_3Fe ist bei Zimmertemperatur ferromagnetisch¹. Es wurden deshalb weitere Phasen desselben Strukturtyps magnetisch untersucht. Es handelt sich bei diesen Verbindungen um teilweise durch Nichtmetall (Sauerstoff) stabilisierte Phasen gemäß Zr_3CoO_x . Die magnetischen Messungen wurden im paramagnetischen und im Fall von Zr_3Fe auch im ferromagnetischen Bereich zwischen 1300 °K und 90 °K durchgeführt.

Experimenteller Teil

Bezüglich Probenherstellung und röntgenographischer Identifizierung sei auf die Arbeit¹ verwiesen. Das magnetische Verhalten wurde mit einer selbstkompensierenden Pendelwaage eigener Konstruktion² ermittelt.

Die Phase Zr_3Fe

Der Ferromagnetismus von Zr_3Fe bei Zimmertemperatur läßt sich bereits mit einem Permanentmagneten feststellen. Die Suszeptibilität von Zr_3Fe im ferromagnetischen Temperaturbereich wurde mit Hilfe von Pulvermischungen (Zr_3Fe mit Gips) gemessen. Die so erhaltenen Werte wurden sodann auf reines Zr_3Fe umgerechnet. Extrapolation der Magnetisierungskurve auf $T = 0$ °K ergibt $M_S = 8,25 \frac{emu}{g}$. Unter der

Annahme, daß nur den Eisenatomen Momente zugeschrieben werden können, findet man $0,5 \mu_B$ pro Eisenatom. Sind dagegen Zr- und Fe-Ionen gleichberechtigt, so ergibt sich etwa $0,1 \mu_B$. Der ferromagnetische Curiepunkt liegt bei 560°K . Aus dem paramagnetischen Teil ergeben sich $3,0 \mu_B$ pro Fe-Ion (Abb. 1). Die paramagnetische Curietemperatur liegt mit 275°K tiefer als die ferromagnetische. Ab etwa 970°K ist der Ver-

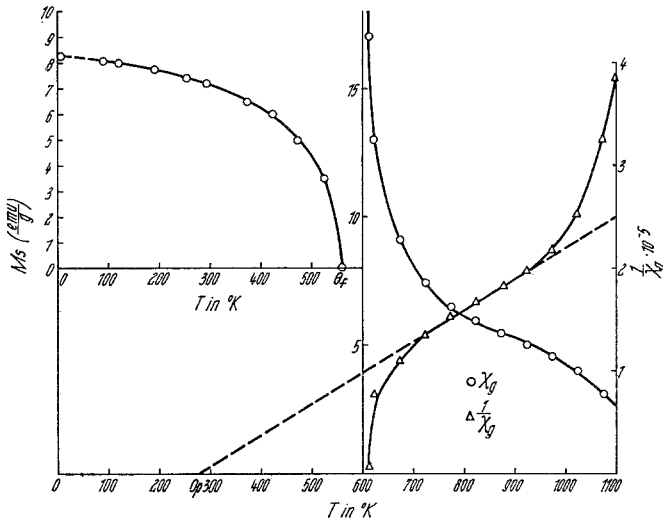


Abb. 1

lauf $\frac{1}{\chi_g} - T$ nicht mehr linear. Durch Abtrennen eines temperatur-unabhängigen Teils der Suszeptibilität ändern sich die Werte für μ_{Fe} und θ_c etwas, jedoch nicht grundsätzlich ($\theta_c > \theta_p$).

Diskussion

Da die Fe-Ionen von 6 Zr-Ionen in Form eines Prismas umgeben werden³, kann das paramagnetische Moment von etwa $3,0 \mu_B$ für Fe am ehesten durch die Aufspaltung der Fe^{3+} -Niveaus in diesem Ligandenfeld verstanden werden (Abb. 2). Da aber nur ein Teil des paramagnetischen Bereichs von einer $\left(\frac{1}{\chi_g} - T\right)$ -Geraden beschrieben wird, spielt sicher auch noch ein temperaturabhängiger Teil des Paramagnetismus der Leitungselektronen eine Rolle. Dieser kann nach Stoner⁴ für den Fall einer kleinen Bandbreite oder einer nur geringen Anzahl von Leitungselektronen sogar proportional $\frac{1}{T}$ werden, also einem Curie—Weiss-Gesetz folgen (tatsäch-

lich zeigt eine Messung der Leitfähigkeit an einer polykristallinen Probe von Zr_3Fe einen Wert, der um 10^3 kleiner ist als der von Kupfer). Ähnliches findet man bei der ferromagnetischen Phase $ZrZn_2$ ^{5, 6}. Der Vergleich zwischen paramagnetischem ($3,0 \mu_B$) und ferromagnetischem Moment ($0,5 \mu_B$) weist auf Bandferromagnetismus hin, da im anderen Fall die Sättigungsmagnetisierung merklich höher sein sollte.

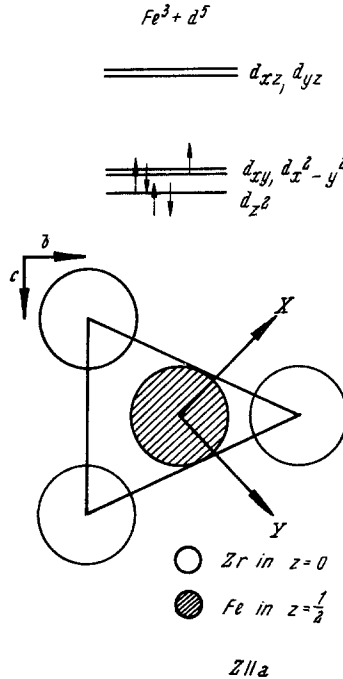


Abb. 2

Die Phasen Zr_3CoO_x ($x = 0,35; 1$); Zr_3NiO_x ($x = 0,2; 1$); Hf_3NiO

Sämtliche Phasen zeigen einen im wesentlichen temperaturunabhängigen Paramagnetismus. Die Zr-haltigen Phasen führen auf einen Wert von $\chi_g = 2,5 \cdot 10^{-6}$ ($20^\circ C$), die Hf-haltige Phase Hf_3NiO auf $\chi_g = 0,5 \cdot 10^{-6}$ ($20^\circ C$). Die beobachtbaren Maxima und Minima im $(\chi_g - T)$ -Verlauf sind nicht signifikant.

Zusammenfassend kann man sagen, daß offensichtlich die Bedingungen, die im Fall von Zr_3Fe zum Ferromagnetismus führen, mehr durch die Elektronenkonfiguration als durch die Parameteränderung nicht mehr erfüllt werden. Es verbleibt daher nur der Paramagnetismus der Leitungselektronen.

Literatur

- ¹ *H. Boller*, *Mh. Chem.* **104**, 545 (1973).
- ² *R. Sobczak* und *H. Bittner*, *Rév. Chim. min.* **6** (1969).
- ³ *H. Boller* und *H. Nowotny*, *Mh. Chem.* **98**, 2127 (1966).
- ⁴ *E. C. Stoner*, *Proc. Royal Soc. London* **165**, 372 (1938).
- ⁵ *B. T. Matthias* und *R. M. Bozorth*, *Phys. Rev.* **109**, 604 (1958).
- ⁶ *S. Ogawa*, *J. Phys. Soc. Japan* **25**, 109 (1968).