

Magnetische Messungen an Boriden vom Fe_3C -Typ und τ -Boriden

Von

R. Sobczak

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Juni 1974)

Magnetic Measurements on Borides with Fe_3C -Type and τ -Borides

Solid solutions $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{B}$ ($x = 0-0.88$), $(\text{Ni}, \text{Co})_3\text{B}$, $(\text{Ni}, \text{Fe})_3\text{B}$ having Fe_3C type structure and τ -borides of composition $\text{Ir}_{23-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ ($x = 8-15$) have been measured in the ferromagnetic and paramagnetic region in the range between 90 °K and 1270 °K.

Experimentelle Technik und Probenherstellung

Für die magnetischen Messungen im ferromagnetischen und paramagnetischen Bereich zwischen 80 °K und 1270 °K stand eine früher beschriebene selbstkompensierende Pendelwaage eigener Konstruktion zur Verfügung¹. Die Suszeptibilität im ferromagnetischen Bereich unterhalb Raumtemperatur wurde mit Hilfe der Verdünnungsmethode gemessen (Al_2O_3 -Zumischung)². Für die Messungen im paramagnetischen Bereich wurden die Proben in evakuierte Quarzampullen eingeschmolzen. Die Probenherstellung erfolgte durch Mischen der pulverförmigen Ausgangssubstanzen. Anschließend wurden die Proben gepreßt, evakuiert eingeschmolzen und bei 950 °C etwa 70 Stdn. gesintert. Von allen Proben wurden Pulveraufnahmen gemacht.

Experimentelle Daten der Boride vom Fe_3C -Typ

Die aus den extrapolierten Werten (0 °K) der Suszeptibilität gewonnenen Magnetisierungswerte sind für alle Systeme in Abb. 1 zusammengefaßt^{3, 4}. Die Mischphase $(\text{Co}, \text{Fe})_3\text{B}$ ist bis etwa 30 Mol% „ Fe_3B “ stabil, wobei die Magnetisierung etwa linear ansteigt. Bei $(\text{Ni}, \text{Fe})_3\text{B}$ bleibt die Fe_3C -Struktur bis 60 Mol% „ Fe_3B “ erhalten. Die Magnetisierung steigt hier zwischen 10 und 20 Mol% „ Fe_3B “ sehr stark an, um dann etwas schwächer, aber weiter linear zu steigen. Bei $(\text{Ni}, \text{Co})_3\text{B}$ beobachtet man lückenlose Mischkristallbildung. Hier

nimmt die Magnetisierung zwischen 20 und 40 Mol% Co_3B sehr stark zu. Auch dieser Anstieg setzt sich dann in Richtung auf Co_3B linear fort.

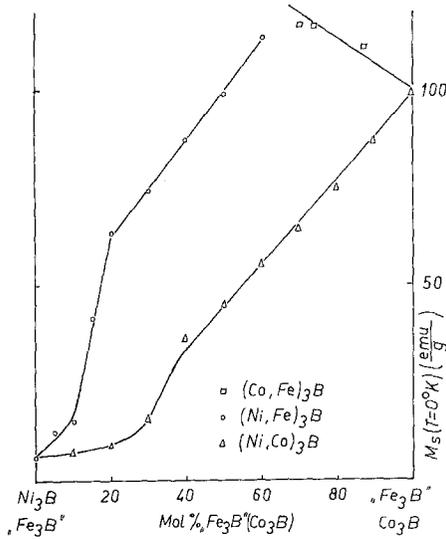


Abb. 1

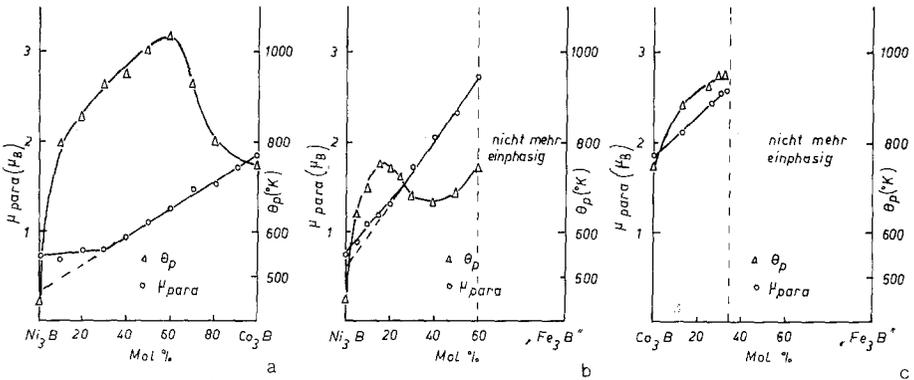


Abb. 2a—c

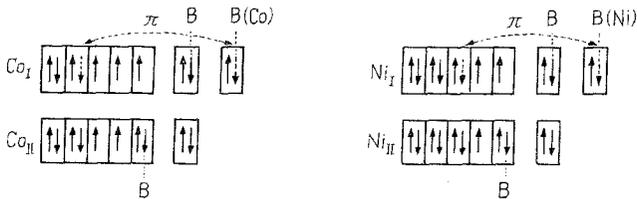
Die Abbildungen 2a, b und c enthalten die paramagnetischen Momente, aus den $\frac{1}{\chi_g}$ vs. T -Geraden berechnet, und die paramagnetischen Curietemperaturen getrennt nach den drei Teilsystemen $(\text{Ni}, \text{Co})_3\text{B}$, $(\text{Ni}, \text{Fe})_3\text{B}$ und $(\text{Co}, \text{Fe})_3\text{B}$. Man beobachtet beim Einbau von Fe oder

Co in Ni_3B zunächst ein Ansteigen der θ_p -Werte. Ähnliches geschieht auch beim Einbau von Fe in Co_3B . Im weiteren Verlauf ist an den beiden erstgenannten Systemen wieder ein Abfall der θ_p -Werte festzustellen, der bei $(\text{Ni, Fe})_3\text{B}$ von einem neuerlichen Anstieg abgelöst wird. Der Verlauf der μ_{para} -Werte ist nur im Fall von $(\text{Co, Fe})_3\text{B}$ linear. Im System $(\text{Ni, Co})_3\text{B}$ liegt ein Knick im sonst linearen Verhalten bei 30 Mol% Co_3B vor, im Falle von $(\text{Ni, Fe})_3\text{B}$ ein solcher bei 20 Mol% „ Fe_3B “.

Diskussion

Von *Michel*⁵ wird ein Modell für die Deutung der magnetischen Messungen an Zementit (Fe_3C) angegeben. Da die hier untersuchten Mischphasen $(\text{Fe, Ni})_3\text{B}$, $(\text{Co, Ni})_3\text{B}$ und $(\text{Fe, Co})_3\text{B}$ mit Fe_3C isotyp sind, ist es naheliegend, diese Überlegungen auch hier zur Interpretation der magnetischen Messungen zu benutzen.

Das Modell geht davon aus, daß das C-Atom (in diesem Fall das Bor-Atom) trigonal-prismatisch von 6 Metallatomen umgeben ist, die in 2 Gruppen zerfallen. Eine Gruppe besteht aus 2 Atomen mit kurzem Abstand, eine zweite aus 4 Atomen mit größerem Abstand zum Nichtmetall-Atom. Bei der Gruppe mit kleinem Abstand wird eine Doppelbindung angenommen (Abb. 3). Weiters soll das Nichtmetall-Atom Bindungen in Form von sp^2 -Hybriden mit den Liganden bilden. Da 6 Liganden vorhanden sind, sollen die drei koplanaren sp^2 -Hybride noch zwischen zwei Positionen abwechseln. Die sp^2 -Hybride ist übrigens bei Bor noch ausgeprägter als beim Kohlenstoff. Die zusätzliche π -Bindung kann allerdings bei den isotypen Boriden nur durch einen Elektronenübergang vom Metall-Liganden zum B-Atom erfolgen. Wendet man dieses Modell nun auf Co_3B und Ni_3B an, so gelangt man zu folgendem Schema.



Nimmt man an, daß die Atome die gleichen Momente haben wie Fe, Co, Ni im reinen Metall mit ebenfalls 4, 3, 2 ungepaarten d-Elektronen, so trägt Fe_I ein Moment von $2,2 \mu_B$, Fe_{II} und Co_I ein solches von $1,73 \mu_B$, Co_{II} und Ni_I eines von $0,6 \mu_B$ zum gesamten Moment bei. Ni_{II} liefert keinen Beitrag. Da Co_I in unserem Fall infolge der π -Bindung sicher eine Zwischenstellung einnimmt, wird das tatsäch-

liche Moment etwa bei $2 \mu_B$ liegen. Für die Formeleinheit ergibt sich dann $2 + 0,6 \times 2 = 3,2$ (alles in μ_B). Gemessen werden in guter Übereinstimmung damit $3,36 \mu_B$. Im Fall von Ni_3B ergibt sich $0,6 + 2 \times 0 = 0,6 \mu_B/\text{Formeleinheit}$. Gemessen werden allerdings nur $0,2 \mu_B$. Diese Diskrepanz könnte man in Anlehnung an eine Arbeit von *Rhodes* und *Wohlfarth*⁶ durch Annahme von Bandferromagnetismus für Ni_3B verstehen. (Der Quotient aus dem aus der Curiekonstanten gewon-

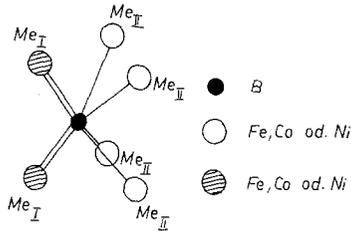


Abb. 3

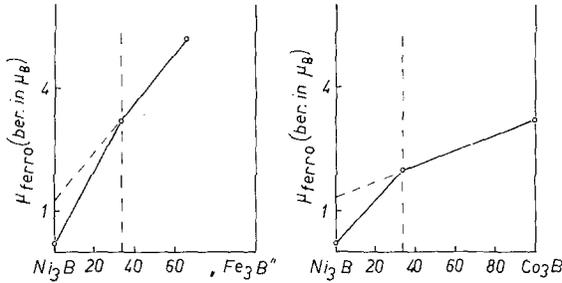


Abb. 4

nenen Spinwert und dem aus der Sättigungsmagnetisierung gewonnenen Wert weicht stark von 1 ab. Im Modell mit lokalisierten Momenten ist dieser Wert 1.) Mit Hilfe des obigen Modells für Fe_3C läßt sich auch der eigentümliche Verlauf der μ -Werte in den Systemen $(\text{Ni}, \text{Co})_3\text{B}$ und $(\text{Ni}, \text{Fe})_3\text{B}$ verstehen. Denkt man sich von Ni_3B ausgehend zunächst Co oder Fe nur an Co_I - bzw. Fe_I -Plätzen eingebaut, so liefern die auf den übrigen Plätzen sitzenden Ni_{II} -Atome keinen Beitrag zum Gesamtmoment. Für Fe_I wird hier ein größeres Moment angenommen als für Fe_I in Fe_3C , da auch hier — wie in Co_3B von Co — ein über den Betrag in Fe_3C hinausgehender Beitrag für die π -Bindung geliefert werden muß. Nach Erreichen von 33 Mol% Co_3B oder „ Fe_3B “ (Me_I -Plätze) werden die weiteren Fe- oder Co-Atome mit kleineren

Momenten als Fe_{II} und Co_{II} eingebaut. Das führt dann zu einem flacheren Anstieg der μ -Werte mit steigender Substitution (Abb. 4).

Danach läge eine teilweise Ordnung der Metallatome vor, wie dies auch bei (Fe, Cr)₃C von *Kudielka*⁷ nachgewiesen wurde.

Experimentelle Daten der τ-Boride

Die gemessene Magnetisierung wurde bei allen Zusammensetzungen auf 0 °K extrapoliert. Magnetismus und Curiepunkte von Ir_{23-x}Fe_xB₆

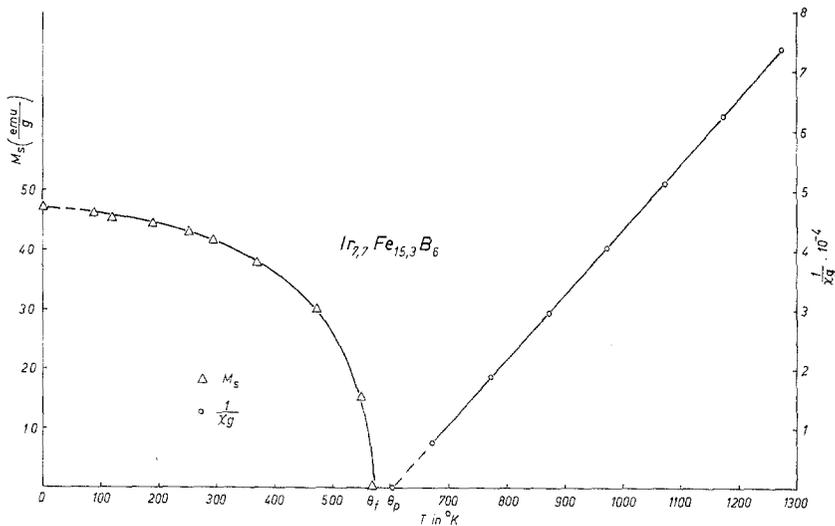


Abb. 5

sind in der untenstehenden Tabelle zusammengefaßt. Beide steigen mit zunehmendem Eisengehalt. Aus den $\frac{1}{\chi_g}$ vs. T -Geraden im paramagnetischen Teil berechnet sich für alle gemessenen Proben ein einheitliches Moment von $3,35 \mu_B$ pro Fe-Atom, wenn dem Iridium kein Moment zugeschrieben wird. Als Beispiel diene die $\frac{1}{\chi_g}$ vs. T -Kurve von Ir_{7,7}Fe_{15,3}B₆ (Abb. 5).

| | Ir _{15,0} Fe _{8,0} B ₆ | Ir _{12,0} Fe _{11,0} B ₆ | Ir _{10,5} Fe _{12,5} B ₆ | Ir _{7,7} Fe _{15,3} B ₆ | Ir _{7,3} Mn _{15,7} B ₆ |
|---|---|--|--|---|---|
| T_C (°K) | 330 | 380 | 410 | 570 | 460 |
| M_s ($\frac{\text{emu}}{\text{g}}$) | 10,3 | 37,0 | 38,8 | 47,5 | 10,0 |

Für Ir_{7,3}Mn_{15,6}B₆ berechnet sich unter gleichen Voraussetzungen ein paramagnetisches Moment von 1,13 μ_B pro Mn-Atom.

Magnetische Messungen wurden auch am analogen τ-Borid des Systems Ir—Co—B ausgeführt. Bei diesem Borid besteht allerdings noch eine Unsicherheit bezüglich der Zusammensetzung. Deshalb kann lediglich der Curiepunkt (≈ 320 °K) angegeben werden.

Diskussion

Berechnet man aus der gemessenen Sättigungsmagnetisierung das Moment je Fe-Atom in den τ-Boriden Ir_{23-x}Fe_xB₆, so zeigt sich, daß bei Ir₁₂Fe₁₁B₆ ein Maximum liegt.

| | Ir _{15,0} Fe _{8,0} B ₆ | Ir _{12,0} Fe _{11,0} B ₆ | Ir _{10,5} Fe _{12,5} B ₆ | Ir _{7,7} Fe _{15,3} B ₆ |
|---------------------|---|--|--|---|
| μ (μ _B) | 0,8 | 1,8 | 1,5 | 1,3 |

Da aber das paramagnetische Moment je Fe-Atom für die vier untersuchten Zusammensetzungen der (Ir, Fe)₂₃B₆-Phase gleich ist, kann man den experimentellen Befund mit der teilweisen Ordnung der Fe-Atome in Zusammenhang bringen.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danke ich herzlich für wertvolle Diskussionen. Herrn Dr. *P. Rogl* danke ich für die Bereitstellung einiger Proben.

Literatur

- ¹ *R. Sobczak* und *H. Bittner*, Rev. Chim. miner. **1969**, 983.
- ² *R. Sobczak*, in Vorbereitung.
- ³ *R. Fruchart*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **256**, 3304 (1963).
- ⁴ *T. Shinohara* und *H. Watanabe*, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. Ser. A Suppl. **18**, 385 (1966).
- ⁵ *A. Michel*, Phénomènes Magnétiques et Structure, S. 86. Paris: Masson et Cie. 1966.
- ⁶ *P. Rhodes* und *E. P. Wohlfarth*, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **273**, 247 (1963).
- ⁷ *H. Kudielka*, Arch. Eisenhüttenwes. **1966**, 759.

Dr. R. Sobczak
Institut für physikalische Chemie
Universität Wien
Währinger Straße 42
A-1090 Wien
Österreich