

Magnetische Messungen in den Mischphasen (T_I, T_{II})₃ {Si, Ge}; ($T_I, T_{II} = \text{Fe, Co, Ni}$)

Von

Rudolf Sobczak

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Juli 1975)

Magnetic Measurements on Silicides and Germanides of Composition (T_I, T_{II})₃{Si, Ge}; ($T_I, T_{II} = \text{Fe, Co, Ni}$)

Solid solutions of silicides and germanides having BiF_3 and Cu_3Au type structure have been measured in the ferromagnetic and paramagnetic region in the range between 80 K and 1270 K. The results are discussed by means of a model given by Lecocq et al.⁴ for Fe_3Si , in the case of the silicides and with a modified model in the case of the germanides.

Einleitung

Im Anschluß an magnetische Messungen an Boriden vom Fe_3C -Typ¹, bei welchen sich starke Unterschiede zwischen nickelreichen Boriden auf der einen und kobalt- und eisenreichen Boriden auf der anderen Seite zeigten, wurden zum Vergleich Mischphasen aus der Eisengruppe mit Silicium und Germanium hergestellt und auf ihr magnetisches Verhalten geprüft.

Probenherstellung und experimentelle Technik

Mischungen der pulverförmigen Ausgangssubstanzen wurden gepreßt und in evakuierte Quarzröhrchen eingeschmolzen. Die Proben wurden im Induktionsofen zur Reaktion gebracht und sodann getempert. Die Silicide wurden je 50 Stdn. bei 1100 °C, 120 Stdn. bei 900 °C, 50 Stdn. bei 700 °C geglüht und anschließend langsam abgekühlt. Die Germanide wurden bis 900 °C der gleichen Behandlung unterzogen, dann 70 Stdn. bei 800 °C, 20 Stdn. bei 600 °C geglüht und abgeschreckt.

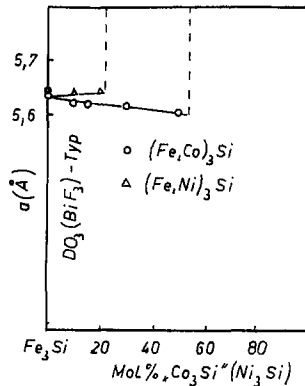
Für die magnetischen Messungen im ferromagnetischen und paramagnetischen Bereich zwischen 80 und 1270 °K stand wieder die früher beschriebene Pendelwaage² zur Verfügung. Die Suszeptibilität im ferromagnetischen Bereich unterhalb Raumtemperatur wurde mit Hilfe der Verdünnungsmethode gemessen (Al_2O_3 -Zumischung). Für die Messungen im paramagnetischen Bereich wurden die Proben in evakuierte Quarzampullen eingeschmolzen.

Experimentelle Daten

Die so hergestellten Mischphasen wurden röntgenographisch und gefügemäßig untersucht; der Verlauf der Gitterparameter innerhalb des homogenen Bereichs der Silicide ist aus Abb. 1 ersichtlich.

Im Teilsystem $(\text{Fe}, \text{Co})_3\text{Si}$ beobachtet man lineares Absinken von μ_{para} und μ_{ferro} ⁵⁻⁸. Die Curiepunkte^{4, 5, 7, 8} steigen dagegen mit dem „ Co_3Si “-Gehalt an. Im Teilsystem $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{Si}$ sind μ_{para} und μ_{ferro} praktisch konstant. Die Curiepunkte sinken mit steigendem Ni_3Si -Gehalt ab (Abb. 2).

Der Verlauf der Gitterparameter⁹⁻¹¹ der Germanide ist in Abb. 3 zusammengefaßt. Da einphasige Proben des Teilsystems $(\text{Fe}, \text{Co})_3\text{Ge}$ mit



• Ogawa et al.

Abb. 1

BiF_3 -Typ erst ab $\text{Fe}_{2,55}\text{Co}_{0,45}\text{Ge}$ vorliegen, wurde zur Ergänzung noch $\text{Fe}_{13}\text{Ge}_3$ hergestellt, das in diesem Strukturtyp kristallisieren soll¹⁰.

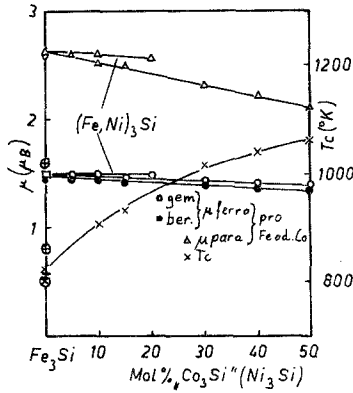
Die ferromagnetischen Momente fallen mit steigendem „ Co_3Ge “-Einbau langsam und linear ab. Die μ_{para} -Werte fallen bis zu einem Minimum bei 70 Mol% „ Co_3Ge “ ab, um dann wieder anzusteigen. Die Curiepunkte zeigen ein Maximum bei 60 Mol% „ Co_3Ge “ (Abb. 4).

Im Teilsystem $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{Ge}$ fallen μ_{para} und μ_{ferro} ⁹ bis etwa 90 Mol% Ni_3Ge nahezu linear ab. Ab 95 Mol% Ni_3Ge steigen dann die μ_{para} -Werte stark an, während die μ_{ferro} -Werte stark abfallen. Die Curiepunkte^{9, 11, 12} fallen mit zunehmendem Gehalt an Ni_3Ge ab (Abb. 5).

Im Teilsystem $(\text{Ni}, \text{Co})_3\text{Ge}$ ist keine Probe ferromagnetisch. Die $\frac{1}{\chi_g}$ vs. T -Geraden ergeben bis $\text{Ni}_{2,4}\text{Co}_{0,6}\text{Ge}$ negative θ_p -Werte.

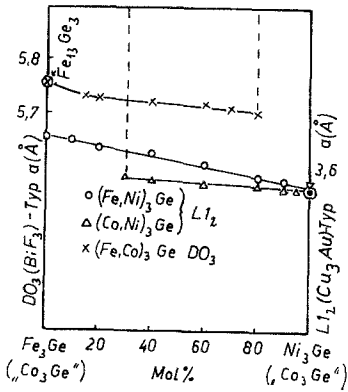
Bei noch kleineren „ Co_3Ge “-Gehalten sind die Proben — bis auf Ni_3Ge — temperaturunabhängig paramagnetisch (Ni_3Ge : $\theta_p = 25$ °K). Für die Co-Atome berechnet sich (soweit möglich) ein paramagnetisches Moment von 2,3 μ_B .

Vergleichsweise wurden auch die formelmäßig analogen Stannide untersucht. Die analogen Mischphasenbereiche sind aber offensichtlich klein. Für Fe_3Sn ergibt sich ein ferromagnetisches Moment von 1,8 μ_B ¹²; Ni_3Sn ist temperaturunabhängig paramagnetisch.



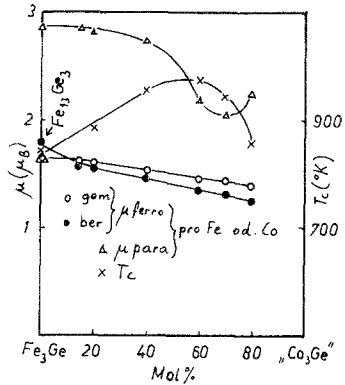
+ P. Lecocq et al.
 ● Y. Lecocq et al.
 □ P. Lecocq
 ⊙ S. Yoon et al.
 ∇ J.Z. Radovskii
 ($\theta_p = 950^\circ\text{K}$ eig. Wert 920°K)

Abb. 2



• K. Kanematsu et al.
 ∇ J.P. Turbil et al.
 ⊙ P. Lecocq

Abb. 3



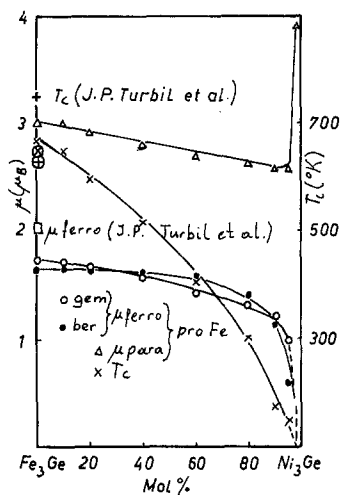
Δ P. Lecocq

Abb. 4

Diskussion

Fe_3Si kristallisiert im DO_3 -Typ (nach einer unveröffentlichten Arbeit von *H. Kudielka* sind die Ordnungsverhältnisse bei Fe_3Si sehr komplex); demnach ist ein Teil der Fe-Atome tetraedrisch, ein anderer

Teil oktaedrisch von Si-Atomen umgeben. Es gibt doppelt so viele Tetraeder- als Oktaederplätze. Das aus der Sättigungsmagnetisierung berechnete Moment = $1,54 \mu_B$ kann in Anlehnung an *Lecocq et al.*⁴ gedeutet werden. Es wird dabei angenommen, daß vom Si-Atom sp^3 -Hybride ausgebildet werden, die mit Eisenatomen an Tetraederplätzen kovalente Bindungen eingehen. Diese vier sp^3 -Hybride sind noch



⊙ *K. Kanematsu et al.*
(extrapoliert)

⊙ *C. Jannin et al.*

Abb. 5

zwischen zwei Positionen drehbar (Abb. 6). Da jedes Fe_{tetr} von vier Si-Atomen umgeben ist, wäre kein ungepaartes d-Elektron vorhanden und damit auch kein Moment. Schreibt man den übrigen Fe-Atomen (wie in reinem Eisen) $2,2 \mu_B$ zu und mittelt über die Tetraederplätze, so bekommt man für diese $1,1 \mu_B$. Neutronenbeugung liefert in sehr guter Übereinstimmung $Fe_{tetr} = 1,15 \mu_B$, $Fe_{okt} = 2,15 \mu_B$. Das mittlere

Moment pro Fe-Atom berechnet sich dann zu $\frac{2,2 + 1,1 + 1,1}{3} = 1,47 \mu_B$

(Messung: $1,54 \mu_B$). Das obige Modell kann auch auf die Mischphasen angewendet werden. In Analogie zum Eisen wird $1,73 \mu_B$ für Co genommen. Für Ni wird jedoch kein Moment angenommen. Mit der zusätzlichen Annahme, daß Co an den Tetraederplätzen eingebaut wird, erhält man für $Fe_{1,5}Co_{1,5}Si$ $1,34 \mu_B$ je Übergangsmetall (gem. $1,4 \mu_B$). Ein Einbau

von Co an Oktaederplätzen liefert dagegen nur $1,25 \mu_B$ je Übergangsmetall. Der aus $\mu_{\text{ferro}} = 1,54 \mu_B$ über $2 \sqrt{S(S+1)}$ berechnete Wert für das paramagnetische Moment ist zu klein [$\mu_{\text{para}} (\text{gem.}) = 2,64 \mu_B$; $\mu_{\text{para}} (\text{ber.}) = 2,34 \mu_B$]. Die vorhandenen Momente sind demnach nicht vollständig ausgerichtet. Die stärker werdende ferromagnetische Wechselwirkung zeigt sich im Anstieg der Curiepunkte. Parallel dazu sind im Fall von $\text{Fe}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{Si}$ die Momente bereits vollständig ausgerichtet [$\mu_{\text{para}} (\text{gem.}) = 2,16 \mu_B$; $\mu_{\text{para}} (\text{ber.}) = 2,18 \mu_B$].

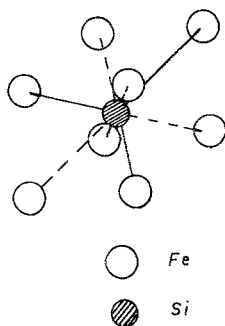


Abb. 6

Wendet man dasselbe Modell auch bei den $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{Si}$ -Mischphasen an, so ergibt sich z. B. für $\text{Fe}_{2,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Si}$ $1,56 \mu_B/\text{Fe}$ (gem. $1,54 \mu_B$). Auch bei diesen Mischphasen gehen die Ni-Atome eher an Tetraeder- als an Oktaederplätze. Für Ni an Oktaederplätzen ergäbe sich $1,3 \mu_B/\text{Fe}$. Durch den Einbau von Ni wird die ferromagnetische Wechselwirkung geschwächt, doch ändert sich an der Ausrichtung der Momente nichts.

Die Deutung der Meßdaten der Germanide kann ähnlich wie bei den Siliciden erfolgen. Da in der Reihe Si, Ge und Sn der Metallcharakter mit steigendem Atomgewicht zunimmt, wird angenommen, daß bei den Germaniden nur drei ungepaarte d-Elektronen für kovalente Bindungen benötigt werden. Die übrigen Annahmen sind die gleichen wie bei den Siliciden. Als Beispiel für das System $(\text{Fe}, \text{Co})_3\text{Ge}$ sei $\text{Fe}_{1,8}\text{Co}_{1,2}\text{Ge}$ herausgegriffen. Es ergibt sich dabei folgende Bilanz an ungepaarten d-Elektronen.

$$1,8 \cdot 4 + 1,2 \cdot 3 = 10,8 \text{ (ungepaarte d-Elektronen)}$$

$$10,8 - 3 \text{ (Kovalenz mit Ge)} = 7,8$$

$$\frac{7,8}{4 \cdot 0,6 + 3 \cdot 0,4} (2,2 \cdot 0,6 + 1,73 \cdot 0,4) = 4,33 \frac{4,33}{3} = 1,45 \mu_B/\text{Fe, Co}$$

(0,6 bzw. 0,4: Gewicht der Momente bzw. der ungepaarten d-Elektronen)

von Fe und Co.) Dieses Resultat ist in guter Übereinstimmung mit dem Meßwert ($1,53 \mu_B$). Weitere Ergebnisse gehen aus Abb. 5 hervor. Der aus $2 \sqrt{S(S+1)}$ berechnete Wert für das paramagnetische Moment ist $2,34 \mu_B$, gemessen wird $2,64 \mu_B$. Die vorhandenen Momente sind nicht vollständig ausgerichtet. Mit der stärker werdenden ferromagnetischen Wechselwirkung wird die Ausrichtung besser. Sie ist um das Maximum der Curiepunkte herum (stärkste Wechselwirkung) vollständig [$\mu_{\text{para}}(\text{ber.}) = 2,23 \mu_B$; $\mu_{\text{para}}(\text{gem.}) = 2,2 \mu_B$]. Mit dem Absinken der Curiepunkte wird sie wieder schwächer. Für $\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{Ge}$ erhält man: $\mu_{\text{para}}(\text{ber.}) = 2,18 \mu_B$; $\mu_{\text{para}}(\text{gem.}) = 2,25 \mu_B$.

Die Meßergebnisse des Systems $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{Ge}$ können unter Verzicht auf eine bestimmte geometrische Anordnung der kovalenten Bindungen (hier liegt die L_{12} -Struktur vor) mit derselben Elektronenbilanz wiedergegeben werden. Es wird, wie bei den Siliciden, angenommen, daß Ni kein Moment beiträgt, jedoch 0,9 ungepaarte d-Elektronen besitzt. Es ergibt sich dann folgendes Bild:

$$\begin{aligned} \text{Beispiel Fe}_3\text{Ge: } & 3 \cdot 4 = 12 \text{ (ungepaarte d-Elektronen)} \\ & 12 - 3 \text{ (Kovalenz mit Ge)} = 9; \end{aligned}$$

daraus berechnet sich $1,65 \mu_B/\text{Fe}$, gemessen wird $1,73 \mu_B$.

Diese Annahmen erklären den starken Abfall der Momente gegen Ni_3Ge hin (Abb. 5). Ni_3Ge wird, wenn überhaupt, erst bei sehr tiefen Temperaturen ferromagnetisch ($\theta_p = 25^\circ\text{K}$). Das Modell kann auf Ni_3Ge auch nicht mehr angewendet werden. Das aus μ_{ferro} von Fe_3Ge berechnete paramagnetische Moment ($2,54 \mu_B$) weicht stark vom gemessenen ab ($3,0 \mu_B$). Die Momente sind also nicht vollständig ausgerichtet. Am Grad der Ausrichtung ändert sich auch mit schwächer werdender Wechselwirkung nicht viel.

Der μ_{ferro} -Wert von Fe in Fe_3Sn kann mit der Gesamtbilanz der ungepaarten d-Elektronen erklärt werden, wenn man annimmt, daß der kovalente Bindungsanteil gegenüber dem metallischen weiter abnimmt.

Literatur

- ¹ R. Sobczak, Mh. Chem. **105**, 1071 (1974).
- ² R. Sobczak und H. Bittner, Rev. Chim. Minér. **1969**, 983.
- ³ A. Ogawa und K. Matsuzaki, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. (A) **3**, 50 (1951).
- ⁴ P. Lecocq und A. Michel, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **258**, 1817 (1964).
- ⁵ Y. Lecocq und P. Lecocq, Coll. Internat. Centre Nat. Rech. Sci. No. 157, 165 (1965).
- ⁶ P. Lecocq, Coll. Internat. Centre Nat. Rech. Sci. No. 157, 249 (1965).
- ⁷ I. Z. Radovskii et al., Fiz. Metal. Metalloved. **35**, 323 (1973).
- ⁸ S. Yoon und J. G. Booth, Phys. Letters **48 A**, 381 (1974).

- ⁹ *J. P. Turbil et al.*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **263 C**, 807 (1966).
¹⁰ *P. Lecocq*, Ann. chim. [Paris] **8**, (1—2), 85 (1963).
¹¹ *K. Kanematsu und K. Yasukochi*, J. Phys. Soc. Japan **18**, 920 (1963).
¹² *C. Jannin et al.*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **257**, 1906 (1963).
¹³ *M. E. Radchenko et al.*, J. Fiz. Chim. [russ.] **41**, 877 (1967).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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