

Magnetische Eigenschaften der ternären Phase $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$

Von

Peter Terzieff

Institut für Anorganische Chemie, Universität Wien, Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 26. September 1975)

Magnetic Properties of the Ternary Phase $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$

The partial substitution of nickel by iron in the body centered tetragonal crystal structure of the ternary compound $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$ is restricted to the range of $0.04 < x < 0.23$ at 580 °C. The magnetic properties of samples with different compositions were studied by susceptibility measurements in the temperature region from 100 to 300 K. The continuous addition of Fe atoms resulted in a decreasing temperature dependence of the magnetic susceptibilities. Only for compositions with $x \leq 0.14$ an approximated *Curie—Weiss* behaviour was observed. The Fe-rich samples ($x > 0.14$) showed a very high constant paramagnetism which could not be interpreted as *Pauli* paramagnetism. The evaluation of magnetic moments was based on the assumption that only the Fe atoms contribute to the temperature dependence of the magnetic susceptibilities. The actual value of the magnetic moments is supposed to be affected by magnetic interactions between neighbouring Fe atoms. The extrapolation of the magnetic moments towards $x = 0$ is compatible with a magnetic moment of $3.87 \mu_B$ corresponding to three unpaired d-electrons per Fe atom. According to the negative *Weiss* constants derived from *Curie—Weiss* law antiferromagnetic interactions at low temperatures can be expected.

Die ersten ausführlichen Berichte über die Existenzbedingungen und die Struktur der ausschließlich im ternären System Fe—Ni—Se existierenden Phase $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$ stammen von *Røst* und *Haugsten*^{1, 2}, nachdem *Haraldsen* et al.³ schon zuvor im System Co—Ni—Se die isomorphe Phase $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$ gefunden hatten. *Stevens* und Mitarb.⁴ bestätigten die Existenz dieser beiden Phasen und berichteten außerdem von einer binären metastabilen Ni—Se-Phase ähnlicher Struktur.

Der Phasenbereich von $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$ erstreckt sich bei 580°C auf $0,04 < x < 0,23$, die Struktur wird als tetragonal raumzentriert angegeben mit $a = 7,208 \text{ \AA}$ und $c = 11,393 \text{ \AA}$ für die Zusammensetzung $(\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,8})_{11}\text{Se}_8$. Nach der von *Røst* und *Haugsten*² angegebenen Elementarzelle gibt es für die Metallatome vier verschiedene Positionen, die sich sowohl bezüglich ihrer Zähligkeit als auch bezüglich ihrer Koordination wesentlich voneinander unterscheiden. Entsprechend dem engen Zusammenhang zwischen Koordination und magnetischem Moment wäre die Unterscheidbarkeit auch in magnetischer Hinsicht durchaus denkbar. Gestützt auf diese Annahme sollte durch magnetische Messungen festgestellt werden, ob in den beiden Phasen $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$ und $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$ die Fe- bzw. Co-Atome bevorzugte Gitterplätze besetzen oder statistisch auf alle möglichen Positionen verteilt sind. Außerdem sollte die vorliegende Arbeit dazu dienen, die magnetischen Eigenschaften von $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$ erstmals zu untersuchen.

Experimenteller Teil

Als Ausgangsmaterial diente Eisenblech mit einer Reinheit von 99,9% (Ferrovac E, Vacuum Metals Corp., Syracuse, USA), Nickelfolie mit 99,99% (Vacuum Metals Corp., Syracuse, USA) und Selenkugeln mit 99,999% (Fa. Asarco, New York, USA). Die Herstellung der Proben erfolgte durch direkte Synthese aus den auf $\pm 0,1 \text{ mg}$ genau eingewogenen Reinelementen. Die etwa 2 g schweren Einwaagen wurden in Quarzglasgefäße eingefüllt, evakuiert, zwischendurch mehrmals mit gegetertem Argon gespült und anschließend im Vak. ($\approx 10^{-4}$ Torr) abgeschmolzen. Danach wurden die Proben bei 1000°C in einem vertikal stehenden geregelten Ofen aufgeschmolzen und nach $2\frac{1}{2}$ Tagen Temperzeit in Eiswasser abgeschreckt und gepulvert. Die anschließende, 10 Tage dauernde Wärmebehandlung bei 600°C sollte die Homogenität der Proben sicherstellen. Nach dieser Homogenisierungsperiode wurden die Proben wieder in Eiswasser abgeschreckt, nochmals fein gepulvert und ihre Identität durch Röntgenaufnahmen sichergestellt. Die Pulverdiagramme wurden in einer *Debye—Scherrer*-Kamera aufgenommen. Als Strahlung wurde $\text{CoK}\alpha$ in Verbindung mit einem Fe-Filter verwendet. Zur Identifizierung dienten die von *Haraldsen* et al.³ gemachten Angaben.

Die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität erfolgte nach einer modifizierten *Faraday*-Methode bei drei verschiedenen Feldstärken (3770, 5910 und 7220 G). Für die tiefen Temperaturen sorgte ein mit flüss. N_2 betriebenes Kühlsystem, die Registrierung der Temperatur selbst erfolgte durch ein Cu-Konstantan-Thermoelement, welches unmittelbar über der Probe ($\approx 2 \text{ mm}$) angebracht war. Die Eichung des Gerätes wurde an Hand der Grammsuszeptibilität von $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ vorgenommen ($32,31 \cdot 10^{-6} \text{ emE/g}$ bei 20°C). Trotz der Temperdauer von 10 Tagen bei 600°C konnte bei den Suszeptibilitätsmessungen eine Feldstärkenabhängigkeit, verursacht durch Spuren nicht umgesetzten Metalles ($\approx \text{ppm}$), festgestellt werden. Bei der quantitativen Beurteilung stellte sich heraus, daß die Extrapolation für $H \rightarrow \infty$ die Suszeptibilitätswerte der eisenärmeren Legierungen ($x = 0,06, 0,10, 0,14$) kaum wesentlich änderte und

nur bei den Legierungen mit $x = 0,18$ und $0,22$ als tatsächliche Korrektur wirksam wurde. Auf die Verlängerung der Temperdauer wurde bewußt verzichtet, da dieses Vorhaben nichts am physikalischen Gehalt der Ergebnisse geändert hätte. Die Korrektur für den Diamagnetismus wurde nach den Werten von *Klemm*⁵ ($-19,6 \cdot 10^{-6}$ emE pro Mol Fe^{2+} bzw.

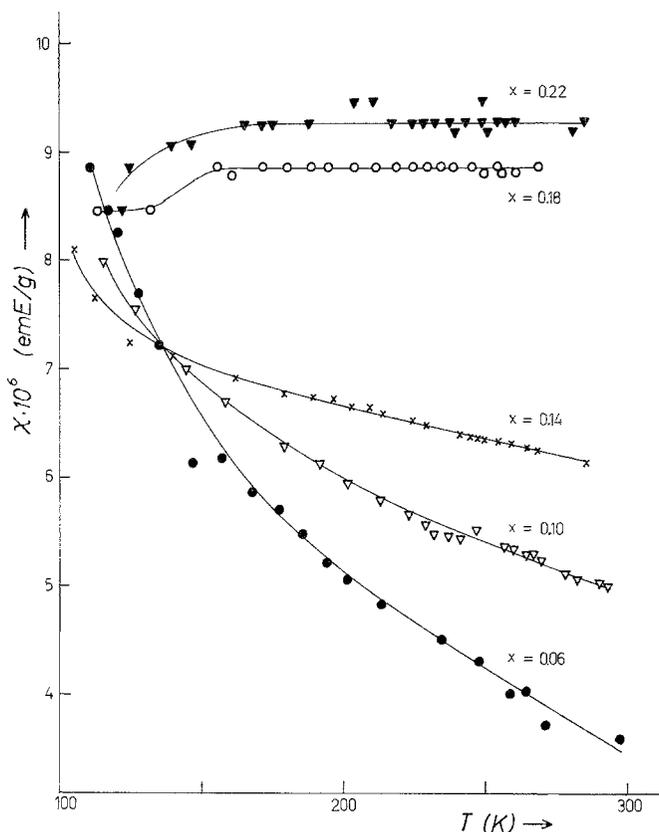


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$ -Phasen verschiedener Zusammensetzung

— $17,7 \cdot 10^{-6}$ emE pro Mol Ni^{2+}) und *Angus*⁶ ($-47,6 \cdot 10^{-6}$ emE pro Mol Se^{2-}) durchgeführt. Die zur Berechnung der magnetischen Momente notwendige *Curie*-Konstante wurde der $1/\chi$ vs. T Darstellung entnommen. Die Anzahl der ungepaarten Elektronen pro Fe-Atom wurde aus der Beziehung $\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_B$ ermittelt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von der Zusammensetzung wurde an Hand der Proben $(\text{Fe}_{0,06}\text{Ni}_{0,94})_{11}\text{Se}_8$,

$(\text{Fe}_{0,10}\text{Ni}_{0,90})_{11}\text{Se}_8$, $(\text{Fe}_{0,14}\text{Ni}_{0,86})_{11}\text{Se}_8$, $(\text{Fe}_{0,18}\text{Ni}_{0,82})_{11}\text{Se}_8$ und $(\text{Fe}_{0,22}\text{Ni}_{0,78})_{11}\text{Se}_8$ untersucht. Die durch Pulveraufnahmen sichergestellte Phasenreinheit aller genannten Zusammensetzungen bestätigte die von *Røst* und *Haugsten*¹ angegebenen Phasengrenzen ($0,04 < x < 0,23$). Bei der Betrachtung der χ vs. T -Diagramme (Abb. 1) fällt auf, daß mit zunehmendem Einbau von Fe der temperaturabhängige Teil der magnetischen Suszeptibilität abnimmt und bei

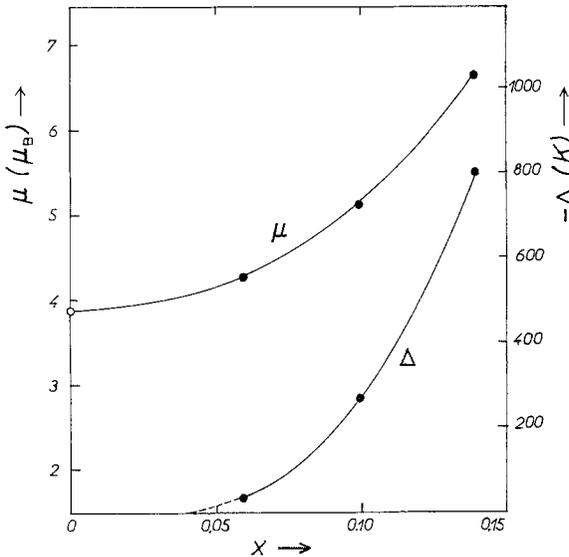


Abb. 2. Magnetische Momente und Weiss-Konstanten der Phase $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$ als Funktion der Zusammensetzung

ungefähr $x = 0,16$ vollkommen verschwunden ist. Bei den Fe-reicheren Proben ($x = 0,18$ und $0,22$) ist die magnetische Suszeptibilität von der Temperatur unabhängig. Bemerkenswert an den beiden letztgenannten Proben sind außerdem die Absolutwerte der magnetischen Suszeptibilitäten, welche für einen temperaturunabhängigen Magnetismus ungewöhnlich hoch sind. Der sehr häufig in metallischen Verbindungen auftretende *Pauli*-Paramagnetismus ist vergleichsweise um rund eine Größenordnung geringer. Die Abnahme des durch die magnetischen Momente der Fe-Atome bedingten temperaturabhängigen Anteils der magnetischen Suszeptibilität mit zunehmendem Fe-Gehalt kann durch die Annahme von magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Fe-Atomen einigermaßen zufriedenstellend erklärt werden. Dieser vermutlich antiferromagnetischen Wechselwirkung zufolge kann angenommen werden, daß die magnetischen Momente

teilweise ($x < 0,18$) oder sogar vollständig ($x \geq 0,18$) kompensiert werden. Bei genauerer Betrachtung müßte zwecks Ermittlung der tatsächlichen magnetischen Momente berücksichtigt werden, daß die gegenseitige Beeinflussung der Fe-Atome nur bei hinreichend geringer Fe-Konzentration ausbleibt. Für den Fall ungestörter magnetischer Momente ($x = 0$) ergab die Extrapolation ein magnetisches

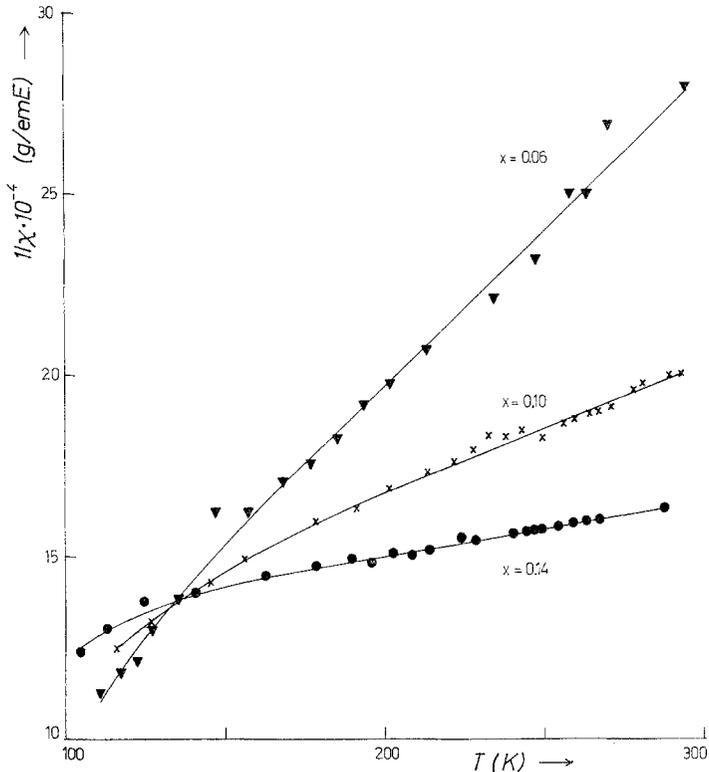


Abb. 3. Reziproke magnetische Suszeptibilität verschiedener Zusammensetzungen der Phase $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Moment ($3,87 \mu_B$) von drei ungepaarten Elektronen (Abb. 2). Die identische Anzahl ungepaarter Elektronen pro Fe-Atom konnte schon in einer früheren Arbeit⁷ bei den binären Verbindungen FeTe und Fe_5Te_6 festgestellt werden. Die Berechnung der magnetischen Momente erfolgte unter der Voraussetzung, daß nur die Fe-Atome einen Beitrag zum Moment liefern. Diese Annahme wird durch zahlreiche magnetische Messungen in den Systemen Ni—Se und Ni—Te gerecht-

fertigt⁸⁻¹¹. Abgesehen von den Abweichungen im unteren Temperaturbereich ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen $1/\chi$ und T gemäß dem *Curie—Weiss*-Gesetz (Abb. 3). Den magnetischen Momenten der untersuchten Zusammensetzungen darf keine besondere Bedeutung zugemessen werden, da sie unter der Voraussetzung errechnet wurden, daß sämtliche Fe-Atome einen Beitrag leisten. Zur korrekten Berechnung müßte berücksichtigt werden, daß jeweils nur ein Teil der Fe-Atome zum magnetischen Moment beiträgt, doch läßt sich dieser quantitativ nicht erfassen.

Tabelle 1. *Magnetische Daten der Phase* $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$

Zusammensetzung	magnet. Moment (μ in μ_B)	Zahl ungep. Elektronen (n)	<i>Weiss</i> -Konstante (Δ in K)
$(\text{Fe}_{0,06}\text{Ni}_{0,94})_{11}\text{Se}_8$	4,27	3,39	— 35
$(\text{Fe}_{0,10}\text{Ni}_{0,90})_{11}\text{Se}_8$	5,12	4,22	— 270
$(\text{Fe}_{0,14}\text{Ni}_{0,86})_{11}\text{Se}_8$	6,65	5,72	— 800
$(\text{Fe}_{0,18}\text{Ni}_{0,82})_{11}\text{Se}_8$	—	—	
	(konstante Suszeptibilität)		
$(\text{Fe}_{0,22}\text{Ni}_{0,78})_{11}\text{Se}_8$	—	—	

Die aus dem *Curie—Weiss*-Gesetz abgeleiteten negativen *Weiss*-Konstanten von — 800 K, — 270 K und — 35 K für $x = 0,14$, 0,10 und 0,06 weisen auf antiferromagnetische Wechselwirkungen unterhalb 100 K hin (Abb. 2, Tab. 1). Die starke Abhängigkeit der *Weiss*-Konstanten vom Fe-Gehalt läßt für Zusammensetzungen mit $x < 0,04$ eine *Weiss*-Konstante von 0 K und demzufolge ein dem *Curie*-Gesetz entsprechendes Temperaturverhalten der magnetischen Suszeptibilität erwarten. Diese Feststellung läßt sich experimentell nicht beweisen, da die Phase $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$ für $x < 0,04$ nicht mehr stabil ist.

Das Schema des Einbaus der Fe-Atome soll nach Abschluß der magnetischen Messungen an der Phase $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$ besprochen werden.

Herrn Prof. Dr. *K. L. Komarek* danke ich für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. *K. Klepp* danke ich für die Anfertigung zahlreicher Röntgenaufnahmen.

Literatur

- ¹ *E. Röst* und *K. Haugsten*, Acta Chem. Scand. **23**, 388 (1969).
- ² *E. Röst* und *K. Haugsten*, Acta Chem. Scand. **23**, 1601 (1969).
- ³ *H. Haraldsen*, *R. Møllerud* und *E. Röst*, Acta Chem. Scand. **21**, 1727 (1967).

- ⁴ A. L. N. Stevels, J. Bouwma, G. A. Wiegers und F. Jellinek, Rec. Trav. Chim. Pays-bas **84**, 1585 (1968).
- ⁵ W. Klemm, Z. anorg. allgem. Chem. **246**, 347 (1941).
- ⁶ W. R. Angus, Proc. Roy. Soc. A **136**, 569 (1932).
- ⁷ K. L. Komarek und P. Terzieff, Mh. Chem. **106**, 145 (1975).
- ⁸ K. L. Komarek, E. Reiffenstein und P. Terzieff, Mh. Chem. **105**, 957 (1974).
- ⁹ E. Vandenbempt, L. Pauwels und K. De Clippeleir, Bull. Soc. Chim. Belges **80**, 283 (1971).
- ¹⁰ F. Gronvold und E. Jacobsen, Acta Chem. Scand. **10**, 1440 (1956).
- ¹¹ G. Saut, C. r. Hebdomad. Sé. Acad. Sci. **263**, 1174 (1966).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. P. Terzieff
Institut für Anorganische Chemie
Universität Wien
Währinger Straße 42
A-1090 Wien
Österreich