

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

Von

Peter Terzieff

Institut für Anorganische Chemie, Universität Wien, Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Oktober 1976)

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

The composition range of the ternary body-centered tetragonal phase $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$ extends from $x = 0.03$ to $x = 0.37$ at 580°C . The magnetic susceptibilities and their variation with temperature and composition were investigated within the temperature range from 100 to 300 K using a magnetic balance. The temperature dependence of the magnetic susceptibilities was found to be consistent with the *Curie—Weiss* law from which magnetic moments were derived. Assuming the magnetic moments as spin-only values each cobalt atom contributes two unpaired electrons. Change in composition did not affect the magnitude of the magnetic moments. Based on crystallographic and magnetic data a simple model for the mutual distribution of cobalt and nickel atoms could be constructed.

Der strukturelle Aufbau der beiden isomorphen Phasen $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$ und $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$ ist durch die Arbeiten von *Röst* und *Haugsten*^{1, 2} und *Haraldsen* et al.³ hinreichend bekannt. Die Struktur dieser ternären Phasen ist tetragonal raumzentriert mit $I\bar{4}m2$ als Raumgruppe. Als Gitterkonstanten werden $a = 7,157 \text{ \AA}$ und $c = 11,342 \text{ \AA}$ für $\text{Co}_{0,36}\text{Ni}_{0,64}\text{Se}_{0,727}$ bzw. $a = 7,208 \text{ \AA}$ und $c = 11,393 \text{ \AA}$ für $\text{Fe}_{0,20}\text{Ni}_{0,80}\text{Se}_{0,727}$ angegeben^{1, 2, 3}. Von den physikalischen Eigenschaften dieser Phasen war bis vor kurzem noch nichts bekannt; erst in einer kürzlich am hiesigen Institut veröffentlichten Abhandlung⁴ wurde von den magnetischen Eigenschaften der Phase $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$ berichtet. Dabei war festgestellt worden, daß bei laufendem Einbau von Fe-Atomen in das Metallgitter der temperaturabhängige Anteil der magnetischen Suszeptibilität abnimmt. Als Grund dafür wurde die gegenseitige Kompensation der magnetischen Momente angenommen. Zur Klärung der Frage, nach welchem Schema die magnetisch aktiven Atome Fe bzw. Co in das Metallgitter eingebaut werden oder ob überhaupt Anzeichen für eine geordnete Verteilung vorhanden

sind, erschien es sinnvoll, die Resultate der vorliegenden Untersuchung abzuwarten. Nach den Angaben von *Røst* und *Haugsten*² beinhaltet die Elementarzelle von $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$ insgesamt 22 Metallatome. Je zweimal acht (M_{I} , M_{II}) sind auf die beiden Punktlagen 8 g ($x = 0,275$) und 8 i ($x = 0,278$, $z = 0,326$) verteilt, weitere vier (M_{III}) sind auf 4 f ($z = 0,024$) und die restlichen zwei (M_{IV}) auf 2 c zu finden (Abb. 1). Die 16 Se-Atome besetzen zu gleichen Teilen (Se_{I} , Se_{II}) die Punktlagen 8 i mit $x = 0,242$ und $z = 0,115$ bzw. $y = 0,221$ und $z = 0,349$. Die Metallatome M_{I} , M_{III} und M_{IV} sind verzerrt tetraedrisch von vier, Metall-

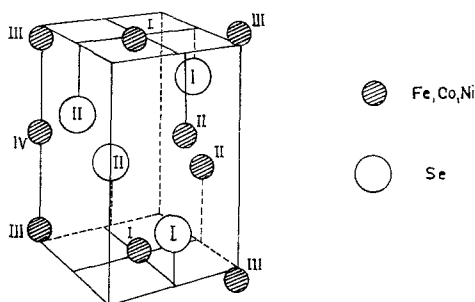


Abb. 1. Ausschnitt einer Elementarzelle von $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$ ($a/2$, $b/2$, $c/2$) nach *Røst* und *Haugsten*²

atome der Art M_{II} von fünf nächsten Se-Atomen umgeben. Die Anzahl nächster metallischer Nachbarn ist ebenfalls unterschiedlich. Der kürzeste M —Se-Abstand beträgt 2,31 Å für M_{IV} und Se_{II} , gefolgt von 2,36 Å für die Abstände M_{I} — Se_{II} und 2,39 Å für M_{I} — Se_{I} . Die Abstände M_{II} — Se_{I} und M_{III} — Se_{II} betragen bereits 2,41 Å bzw. 2,45 Å. Die Parameter für die Punktlagen von $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$ wurden bisher noch nicht berechnet, doch können die obigen Überlegungen zumindest qualitativ auf die Phase $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$ übertragen werden. Angesichts der genannten kristallographischen Unterschiede erscheint die Annahme berechtigt, daß sich die verschiedenen Metallpositionen auch in ihren magnetischen Momenten voneinander unterscheiden. Die Empfindlichkeit der magnetischen Momente gegenüber Änderungen von Koordination und interatomaren Abständen konnte für die Selenide und Telluride von Eisen und Kobalt bereits in früheren Arbeiten nachgewiesen werden⁵⁻⁹. An Hand magnetischer und kristallographischer Daten sollte in der vorliegenden Arbeit versucht werden, Information über die Verteilung der Fe- bzw. Co-Atome innerhalb des Metallgitters zu erlangen.

Experimenteller Teil

Die Art der Probenherstellung sowie die Methodik der Messung wurden in der vorangegangenen Arbeit⁴ über $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$ genau beschrieben. Die Herstellung der Proben ($\approx 1,5$ g) erfolgte durch die direkte Synthese aus den Reinelementen. Als Ausgangsmaterial fanden Kobaltblech mit einer Reinheit von 99,9% (Fa. Sherritt Gordon Mines Ltd., Canada), Nickelfolie mit 99,99% (Fa. Vacuum Metals Corp., Syracuse, USA) und Selenkugeln mit 99,999% (Fa. Asarco, New York, USA) Verwendung. Die eingewogenen ($\pm 0,1$ mg) und unter Vak. (10^{-4} Torr) abgeschmolzenen Mischungen der Reinelemente wurden auf 1000°C erhitzt, zwei Tage lang auf dieser Temperatur gehalten und danach bei 600°C in einem geregelten Rohrofen 2 Monate weitergetempert. Dann wurden die Proben in Eiswasser abgeschreckt und an Hand von Pulveraufnahmen auf ihre Phasenreinheit überprüft. Da keine Feldstärkenabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität beobachtet wurde, konnte auf die vollständige Umsetzung der metallischen Komponenten geschlossen werden. In Anbetracht der niedrigen Suszeptibilitätswerte erschien es zweckmäßig, die gemessenen Suszeptibilitäten in einen temperaturunabhängigen (χ_0) und einen temperaturabhängigen Anteil (χ) zu zerlegen. Der erste Summand beinhaltet einen diamagnetischen und einen von den Leitungselektronen verursachten paramagnetischen Beitrag. Der diamagnetische Anteil läßt sich nach den Angaben von *Klemm*¹⁰ und *Angus*¹¹ für die einzelnen Legierungsbestandteile berechnen ($-18,5 \cdot 10^{-6}$ emE pro Mol Co^{2+} , $-17,7 \cdot 10^{-6}$ emE pro Mol Ni^{2+} und $-47,6 \cdot 10^{-6}$ emE pro Mol Se^{2-}), der paramagnetische Anteil dagegen läßt sich nur größenordnungsmäßig abschätzen. Aus Mangel an Kenntnis wurde die gegenseitige Kompensation der beiden temperaturunabhängigen Beiträge angenommen, und gemäß $\chi_0 = 0$ bewußt auf die Korrektur für den Diamagnetismus verzichtet, um die Auswertung der magnetischen Momente nicht zu verfälschen. Auf Überlegungen dieser Art wurde bei den Messungen von $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$ kein Wert gelegt⁴, da die gemessenen Suszeptibilitäten größer waren und außerdem den ermittelten magnetischen Momenten nicht die übliche Bedeutung beigemessen wurde. Die Curie-Konstanten (C) wurden gemäß der Beziehung $1/\chi = (T - \Delta)/C$ der graphischen Darstellung entnommen und daraus die magnetischen Momente ermittelt. Die Berechnung der Anzahl ungepaarter Elektronen erfolgte mittels der Formel $\mu = \sqrt{n(n+2)}$.

Ergebnisse und Diskussion

Für die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilitäten standen Proben mit dem jeweiligen Co-Anteil von $x = 0,12, 0,15, 0,19, 0,21, 0,25$ und $0,30$ zur Verfügung. Von sämtlichen untersuchten Proben wurden zwecks Sicherstellung der Phasenreinheit Pulveraufnahmen angefertigt. Für die Zusammensetzung $\text{Co}_{0,15}\text{Ni}_{0,85}\text{Se}_{0,727}$ wurden in guter Übereinstimmung mit den Literaturangaben^{3, 12-14} die tetragonalen Gitterkonstanten $a = 7,159 \text{ \AA}$ und $c = 11,362 \text{ \AA}$ ermittelt. Auf die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Zusammensetzung wurde dabei nicht eingegangen, da Resultate diesbezüglich bereits vorliegen^{3, 12}. Den Literaturdaten entsprechend erstreckt sich die Austauschbarkeit von

Ni durch Co bei 580 °C auf den Bereich $0,03 < x < 0,37^3$, während bei 400 °C $0,1 < x < 0,5$ als Existenzbereich angegeben wird¹². Da die Stabilität dieser Phase durch den Einbau von Co-Atomen bedingt ist, konnte keine Probe der Zusammensetzung $x = 0$ ($\text{Ni}_{11}\text{Se}_8$) in einphasiger Form hergestellt werden, wenngleich *Stevens et al.*¹⁵ im System Ni—Se

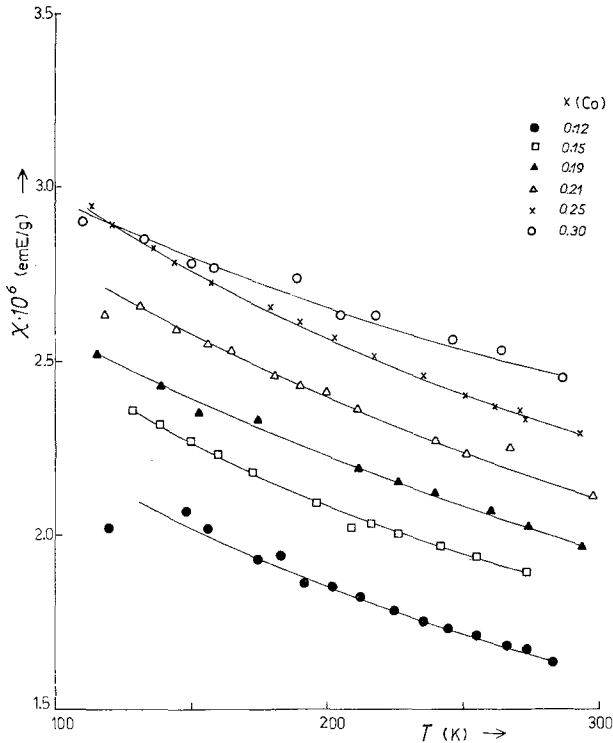


Abb. 2. Magnetische Suszeptibilitäten der Phase $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$ in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Temperatur

eine metastabile Phase ähnlicher Struktur fanden. Betreffend die Ni-reiche Phasengrenze wurde festgestellt, daß eine bei 600 °C abgeschreckte Probe der Zusammensetzung $x = 0,06$ bereits nicht mehr als einphasiges M_{11}Se_8 identifiziert werden konnte. Die Co-reichste Probe mit $x = 0,41$ lag ebenfalls außerhalb des Homogenitätsbereiches von M_{11}Se_8 . Die Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten von Temperatur und Zusammensetzung ist in Abb. 2 dargestellt. Der zunehmende Einbau von Co-Atomen ins Ni-Gitter verursacht ein deutliches Ansteigen der Suszeptibilitäten, wenngleich sich die Kurven der beiden Co-reichsten Proben ($x = 0,25$ und $0,30$) bei tiefen Temperaturen überschneiden. Die

Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten muß ebenfalls auf den Einfluß der Co-Atome zurückgeführt werden, da man entsprechend den magnetischen Daten für das System Ni—Se^{4, 7, 16} auch für die nicht stabile Phase „Ni₁₁Se₈“ einen schwachen temperaturunabhängigen Paramagnetismus annehmen kann. Zur Berechnung der magnetischen Momente wurde angenommen, daß ausschließlich die Co-Atome zum magnetischen Moment beitragen. Der von den Co-Atomen

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

Zusammensetzung, x	Suszeptibilität ($\chi_g \cdot 10^6$ bei 0 °C)	magnet. Moment (μ in μ_B)	Zahl der ungep. Elektronen, n
0,12	1,66	3,02	2,18
0,15	1,89	2,83	2,00
0,19	2,02	2,80	1,97
0,21	2,18	2,76	1,94
0,25	2,34	2,63	1,81
0,30	2,49	2,98	2,14

verursachte temperaturabhängige Teil der magnetischen Suszeptibilität ist durch die Linearität zwischen χ^{-1} und T gekennzeichnet (Abb. 3). Die daraus ermittelten magnetischen Momente (Tab. 1) streuen um den Wert von 2,83 μ_B , welcher dem Spinnmoment von zwei ungepaarten Elektronen pro Co-Atom entspricht. Die Zuordnung von zwei ungepaarten Elektronen pro Co-Atom verliert ihre Bedeutung, falls beim Austausch von Ni durch Co verschiedene Punktlagen gleichzeitig von Co-Atomen besetzt werden können. Dies gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, daß sich die magnetischen Momente der verschiedenen Positionen wesentlich voneinander unterscheiden. In diesem Falle ist das magnetische Moment von 2,84 μ_B (Mittelwert aus Tab. 1) als ein über sämtliche Punktlagen gemittelter Wert aufzufassen. Abgesehen von anderen Fehlerursachen stellt sich die Frage, ob die merkliche Streuung um den Mittelwert nicht vielleicht auch durch Abweichungen vom Einbauschema der Co-Atome mitbedingt ist. Die magnetischen Messungen an verschiedenen Proben der Phase $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$ ⁴ ließen auf Wechselwirkungen antiferromagnetischer Natur zwischen den Fe-Atomen schließen*. Dieser Vermutung entsprechend ist das Platzangebot für

* Der Magnetismus von $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$ läßt sich nach *Anderson*¹⁷ und *Clogston et al.*¹⁸ auch unter völlig anderen Gesichtspunkten beurteilen. Da diese Arbeiten jedoch auf unmagnetische Legierungen mit wesentlich geringerem Fe-Gehalt bezogen sind, wurde auf diese Möglichkeit der Interpretation nicht eingegangen.

den Einbau von Eisen im einfachsten Fall auf zwei bestimmte Untergitter beschränkt, die sich magnetisch gegenseitig kompensieren. Die vollständige Kompensation ist nur dann gewährleistet, wenn die beiden Untergitter gleich dicht von magnetischen Momenten genau gleicher Größe besetzt sind. Ferner muß bei voller Auffüllung der magnetischen

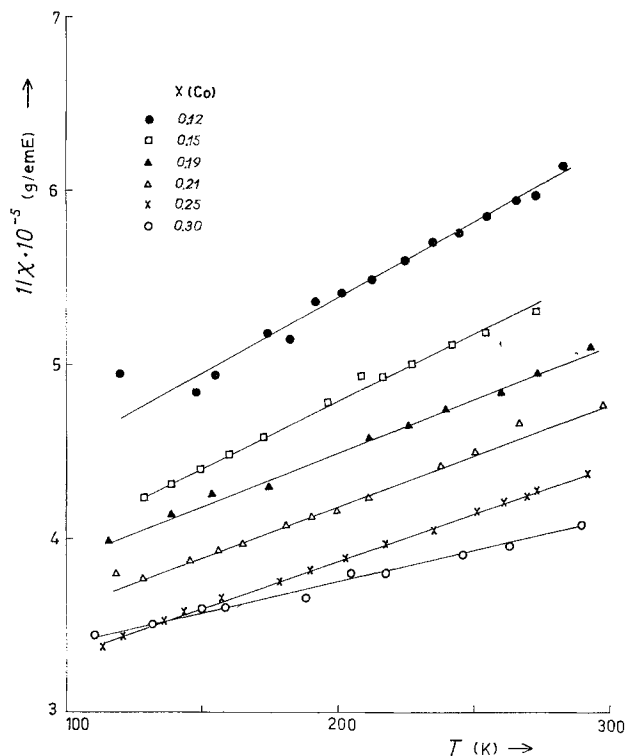


Abb. 3. Reziproke magnetische Suszeptibilität verschiedener Zusammensetzungen der Phase $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_{11}\text{Se}_8$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Untergitter eine Fe-Löslichkeit von $x = 0,23$ bzw. Co-Löslichkeit von $x = 0,37$ ermöglicht sein. Demzufolge ist eine Beteiligung der Positionen M_{III} und M_{IV} , deren vollständige Besetzung durch Fe- bzw. Co-Atome einer Löslichkeit von $x = 0,09$ bzw. $x = 0,18$ entspricht, an dem Aufbau besagter Untergitter nicht denkbar. Dagegen ermöglicht ein aus M_{I} - oder M_{II} -Atomen aufgebautes Untergitter eine maximale Fe- bzw. Co-Löslichkeit von $x = 0,364$. Bei Haraldsen et al.³ entsprach die Co-reichste, gerade noch als einphasig identifizierte Probe einem Co-Gehalt von $x = 0,363$. Diese ausgezeichnete Übereinstimmung unterstützt die

oben angestellten Überlegungen. Die Frage, welche der beiden Positionen (M_{I} oder M_{II}) für den Austausch von Ni durch Fe bzw. Co zur Verfügung steht, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht beantwortet werden.

Herrn Prof. Dr. *K. L. Komarek* danke ich herzlichst für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- ¹ *E. Røst* und *K. Haugsten*, Acta Chem. Scand. **23**, 388 (1969).
- ² *E. Røst* und *K. Haugsten*, Acta Chem. Scand. **23**, 1601 (1969).
- ³ *H. Haraldsen*, *R. Møllerud* und *E. Røst*, Acta Chem. Scand. **21**, 1727 (1967).
- ⁴ *P. Terzieff*, Mh. Chem. **107**, 289 (1976).
- ⁵ *K. L. Komarek*, *E. Reiffenstein* und *P. Terzieff*, Mh. Chem. **105**, 957 (1974).
- ⁶ *K. L. Komarek* und *P. Terzieff*, Mh. Chem. **106**, 145 (1975).
- ⁷ *E. Vandenbempt*, *L. Pauwels* und *K. De Clippeleir*, Bull. Soc. Chim. Belges **80**, 283 (1971).
- ⁸ *F. Böhm*, *F. Grønvold*, *H. Haraldsen* und *H. Prydz*, Acta Chem. Scand. **9**, 1510 (1955).
- ⁹ *H. Haraldsen*, *F. Grønvold* und *T. Hurten*, Z. anorg. allgem. Chem. **283**, 143 (1955).
- ¹⁰ *W. Klemm*, Z. anorg. allgem. Chem. **246**, 347 (1941).
- ¹¹ *W. R. Angus*, Proc. Roy. Soc. A **136**, 569 (1932).
- ¹² *K. L. Komarek* und *K. Wessely*, Mh. Chem. **103**, 923 (1972).
- ¹³ *A. L. N. Stevels*, *J. Bouwma*, *G. A. Wiegers* und *F. Jellinek*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **87**, 705 (1968).
- ¹⁴ *A. L. N. Stevels*, Diss. Groningen, Philips Res. Rep., Suppl. 9 (1969).
- ¹⁵ *A. L. N. Stevels*, *J. Bouwma*, *G. A. Wiegers* und *F. Jellinek*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **84**, 1585 (1968).
- ¹⁶ *F. Grønvold* und *E. Jacobsen*, Acta Chem. Scand. **10**, 1440 (1956).
- ¹⁷ *P. W. Anderson*, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
- ¹⁸ *A. Clogston*, *B. Matthias*, *M. Peter*, *H. Williams*, *E. Corenzwit* und *Sherwood*, Phys. Rev. **125**, 541 (1962).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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