

# Zum paramagnetischen Verhalten von Palladium/Silber/Eisen-Legierungen

Peter Brill

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. **30 a**, 645–655 [1975]; eingegangen am 9. April 1975)

*On the Paramagnetic Behaviour of Palladium-Silver-Iron Alloys*

The paramagnetic susceptibility of four PdAgFe alloy series containing 1, 3, 5 and 7 at. % Fe have been measured between 20° and 150 °C. On the basis of a band filling model the local moment contribution to the susceptibility has been evaluated according to a Curie–Weiss law. Assuming that the iron atoms donate 3 electrons and the silver atoms 1 electron to the Pd 4d band, the effective magnetic moments and the paramagnetic Curie temperatures of all the alloys can be represented by a single curve against the electron concentration. The effective magnetic moment is consistent with an Fe moment of 5.92  $\mu_B$  localized on the iron sites and a Pd moment varying with electron concentration and temperature. The same turns out to be true for the ferromagnetic region where the saturation moment, obtained on PdFe alloys and a PdAgFe alloy by different authors, is considered to arise from a localized Fe moment of 5  $\mu_B$  and a concentration dependent Pd moment. The molecular field coefficient for the interaction between the Fe moments and the Pd 4d electrons is found to be 850 mol/cm<sup>3</sup> at 385 K and 1200 mol/cm<sup>3</sup> at 0 K. Finally, the iron moment suggested in this work is contrasted with the moment derived from neutron diffraction measurements.

## I. Einleitung

Die Eigenschaften von Palladium und Palladium-Legierungen sind auch in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Arbeiten gewesen<sup>1–3</sup>. Dabei ist die elektronische Struktur der Metalle immer mehr in den Vordergrund getreten. Inzwischen stimmen am Palladium Berechnungen der Bandstruktur und der Fermi-Fläche<sup>4, 5</sup> mit de Haas-van Alphen-Messungen<sup>6, 7</sup> gut überein. Dagegen werden die elektronischen Eigenschaften von Palladiumlegierungen im Rahmen zweier entgegengesetzter Modelle diskutiert. Auf der einen Seite legt der Verlauf der Suszeptibilität<sup>8, 9</sup>, der spezifischen Elektronenwärme<sup>10</sup> und der Knight-Verschiebung<sup>11, 12</sup> im Pd/Ag- und Pd/H-System die Gültigkeit eines starren Bändermodells<sup>13, 14</sup> nahe; auf der anderen Seite aber lassen sich neuere Photoemissionsmessungen am Pd/Ag<sup>15, 16</sup> und Pd/H-System<sup>17</sup> eher mit einem ladungsneutralen Bändermodell<sup>17, 18</sup> in Einklang bringen.

Gleichwohl kann man von der Bandstruktur abhängige Eigenschaften wie Suszeptibilität, Isomerieverschiebung oder Wasserstoffabsorption für verschiedene Pd-Legierungen einheitlich als Funktion einer Elektronenkonzentration  $n_e$ <sup>19</sup> darstellen, die definiert ist als<sup>20</sup>

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dr. P. Brill, Messerschmitt-Bölkow-Blohm GmbH, Abt. BT 12, D-8000 München 80, Postfach 801220.

$$n_e = \frac{\sum z_i N_i + \sum z_j N_j}{N_{\text{Pd}} + \sum N_i} = \sum z_i x_i + \sum z_j n_j. \quad (1)$$

Darin bedeuten  $N_k$  die Anzahl der Atome der Komponente  $k$  in der Legierung,  $z_k$  ihre Wertigkeit (z. B.  $z_{\text{Ag}} = 1$ ;  $z_{\text{Al}} = 3$ ,  $z_{\text{H}} = 1$ ),  $x_i$  den Molenbruch der Substitutionskomponente  $i$  (Metall) und  $n_j$  den Besetzungsgrad der Oktaederlücken mit der Zwischen- gitterkomponente  $j$  (Wasserstoff und Bor). Eine Elektronenkonzentration dieser Form beschreibt im Sinne der Bandauffüllungs-idee des starren Bändermodells die Auffüllung des Pd-4d-Bandes mit den Valenzelektronen der Pd-Legierungspartner.

Für Pd/H/Fe-Legierungen konnte die Anwendbarkeit der  $n_e$ -Beziehung mit Suszeptibilitäts-<sup>21</sup> und Isomerieverschiebungsmessungen<sup>20</sup> gezeigt werden, wonach Eisen die Wertigkeit drei und Wasserstoff die Wertigkeit eins besitzt. Aufgrund des ähnlichen Verhaltens der Systeme Pd/H und Pd/Ag ist es nahe- liegend, daß in Pd/Ag/Fe-Legierungen dieselben Wertigkeiten auftreten, nämlich  $z_{\text{Ag}} = 1$  für Silber und  $z_{\text{Fe}} = 3$  für Eisen.

Vor diesem Hintergrund wird die paramagnetische Suszeptibilität von Pd/Ag/Fe-Legierungen untersucht. Wie in Kupfer<sup>22</sup>, Gold<sup>22</sup> und Palladium- wasserstoff<sup>23</sup> bilden die Eisenatome in Palladium- Silber lokale magnetische Momente<sup>24</sup>. Der Suszeptibilität des Pd/Ag-Systems wird daher beim Zusatz von Eisen die Suszeptibilität der lokalen Momente überlagert, wobei gleichzeitig die Suszeptibilität der PdAg-Matrix durch das Auffüllen des Pd-4d-Bandes



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

mit drei Fe-Valenzelektronen erniedrigt wird. Frieske und Mahnig<sup>21</sup> machten deshalb für das Pd/H/Fe-System den folgenden Ansatz, der auch für das Pd/Ag/Fe-System zutreffen sollte:

$$\chi = \chi_{\text{Matr}}(n_e, T) + x_{\text{Fe}} \chi_{\text{Fe}}. \quad (2)$$

Hierin ist  $\chi$  die tatsächlich meßbare Gesamt molsuszeptibilität der Legierung,  $\chi_{\text{Matr}}$  die Molsuszeptibilität der Matrix,  $T$  die absolute Temperatur und  $\chi_{\text{Fe}}$  der auf ein Mol Eisen bezogene Suszeptibilitätsbeitrag der lokalen Momente.

Pd/Fe- und Pd/H/Fe-Legierungen mit hinreichend großem Eisengehalt werden bei tiefen Temperaturen ferromagnetisch<sup>25–27</sup>. Bei genügend hohen Temperaturen oberhalb der Curie-Temperatur  $T_c$  gehorcht die Molsuszeptibilität  $\chi_{\text{Fe}}$  der lokalen Momente einem Curie-Weiss-Gesetz:

$$\chi_{\text{Fe}} = \frac{N_L^2 \mu_{\text{eff}}^2}{3 R (T - \Theta_p)}, \quad (3)$$

wo  $N_L$  die Loschmidtsche Zahl,  $\mu_{\text{eff}}$  das effektive magnetische Moment pro gelöstem Eisenatom,  $R$  die Gaskonstante und  $\Theta_p$  die paramagnetische Curie-Temperatur bedeuten. Die Temperaturabhängigkeit von  $\chi_{\text{Fe}}$  führt mithin zu  $\Theta_p$  oder zur Kopplungskonstanten  $K$  (Abb. 1) und zu  $\mu_{\text{eff}}$ .

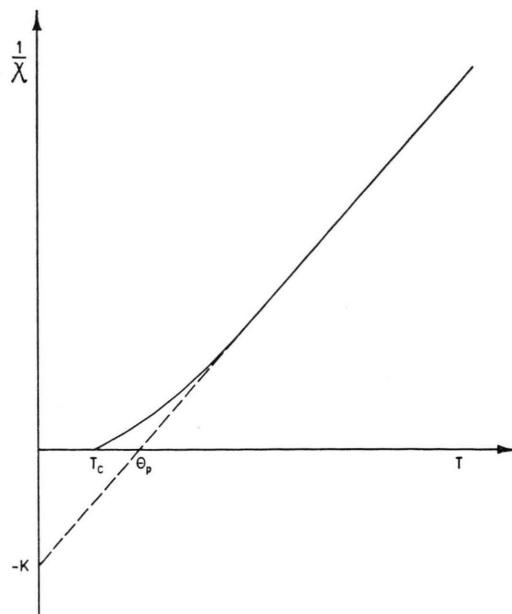


Abb. 1. Das Curie-Weiss-Gesetz für einen Ferromagneten.

Das System Pd/Ag/Fe besitzt im Pd-Winkel des Phasendiagramms ein Gebiet fester Lösungen, das sich als immer schmäler werdender Streifen entlang

des Pd/Ag-Schenkels etwa bis zum Punkt Pd<sub>0.20</sub>Ag<sub>0.80</sub> ausdehnt<sup>28, 29</sup>. In dieser Arbeit wird die paramagnetische Suszeptibilität von vier Legierungsreihen dieses einphasigen Gebietes zwischen 20° und 150 °C untersucht.

Die Meßergebnisse werden nach dem Ansatz von Frieske und Mahnig<sup>21</sup> ausgewertet und diskutiert. Ein Vergleich zeigt dann, inwieweit sich die Systeme Pd/Ag/Fe und Pd/H/Fe analog verhalten. Die Größe des paramagnetischen effektiven Momentes wird anhand eines Modells von Takahashi und Shimizu<sup>30</sup> erklärt. Daneben wird die Größe des ferromagnetischen Sättigungsmomentes, wie es von anderen Autoren<sup>25–27, 31, 32</sup> gemessen worden ist, im Einklang mit dem paramagnetischen Moment nach einer Theorie von Doniach und Wohlfarth<sup>33</sup> interpretiert. Das Ergebnis wird schließlich mit Messungen der Neutronenstreuung an Pd/Fe-Legierungen<sup>34–36</sup> verglichen, die auf ein kleineres Fe-Moment hindeuten.

## II. Experimentelles

### 1. Substanzen

Aus dem Gebiet fester Lösungen des Pd/Ag/Fe-Systems standen uns neben der Pd/Ag-Reihe vier Legierungsreihen mit 1, 3, 5 und 7 At.-% Fe in Schritten von 10 At.-% Ag zur Verfügung. Sämtliche Legierungen wurden im Metallaboratorium der Fa. Degussa, Wolfgang bei Hanau, hergestellt. Die Proben wurden dort unter Argon in einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel im Induktionsofen erschmolzen und in eine zylindrische Cu-Kokille von 7 mm Ø vergossen. In dieser Form stellte uns die Fa. Degussa die Legierungen freundlicherweise zur Verfügung.

Um für die magnetische Waage geeignete Substanzmengen abfüllen zu können, wurden die Gußbolzen auf einer Drehbank innerhalb eines Plexiglaszyinders abgedreht und die Späne aufgefangen. Als Drehstahl diente eine Keramik-Schneidplatte aus Degussit, damit keine ferromagnetischen Verunreinigungen in die Proben gelangen konnten. Aus demselben Grunde wurde die oberste Schicht der Gußbolzen abgedreht, bevor die zur Messung vorgesehenen Späne gemacht und aufgefangen wurden. Die Drehspäne wurden nicht mehr getempert.

Alle Proben wurden auf ferromagnetische Verunreinigungen hin geprüft. Die Legierungen erwiesen sich als magnetisch sehr sauber; lediglich die silberreichste Legierung jeder Pd/Ag/Fe-Reihe zeigte eine schwache bis mäßige ferromagnetische Verunreinigung. Offenbar liegt bei diesen Substan-

zen das Eisen wegen des hohen Ag-Gehalts nicht ganz vollständig in die Mischkristalle der Legierungen eingebaut vor. Die sich dadurch abzeichnende Phasengrenze stimmt mit dem Phasendiagramm des Pd/Ag/Fe-Systems<sup>28, 29</sup> sehr gut überein.

## 2. Apparatur

Zur Messung der Suszeptibilität diente eine magnetische Waage, die bereits beschrieben wurde<sup>37</sup>. Sie arbeitet nach der Faraday-Methode. Der Bereich konstanter Magnetfeldkraft  $H \cdot dH/dx$  hat bei 300 – 400 mA innerhalb eines Fehlers von 0,2% eine Länge von 2 mm. Es können Probentemperaturen zwischen 15° und 150°C eingestellt werden.

Die Meßgenauigkeit der magnetischen Waage wird durch Eich- und Meßfehler begrenzt. Der Eichfehler liegt unter 0,5%; er fällt bei vergleichenden Messungen fast nicht ins Gewicht. Die vorliegenden Meßergebnisse sind auf die Suszeptibilität von reinem Pd bei 20°C zu  $5,260 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$  geeicht worden<sup>8, 38</sup>. Der eigentliche Meßfehler wird in der Streubreite der Meßwerte sichtbar, die man bei verschiedenen Feldstärken aufnimmt; er beläuft sich bei 300 – 400 mA für kleinere Grammsuszeptibilitätswerte ( $\chi_g < 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ ) auf etwa  $0,005 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$  oder mehr als 5% und sinkt für größere Grammsuszeptibilitätswerte ( $\chi_g > 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ ) auf 0,2%. Beim Auftreten ferromagnetischer Verunreinigungen wird der Fehler durch die ferromagnetische Korrektur entsprechend größer.

## III. Ergebnisse

### 1. Meßergebnisse

Obgleich die magnetische Suszeptibilität des Pd/Ag-Systems schon mehrfach untersucht wurde<sup>8, 39, 40</sup>, erschien es im Hinblick auf die Messungen an den Pd/Ag/Fe-Legierungen zur Vermeidung von Fehlern zweckmäßig, alle benötigten Daten unter den gleichen Bedingungen und mit dem gleichen Eichfaktor zu bestimmen und also das System Pd/Ag erneut zu messen.

Die Elemente und Legierungen der Pd/Ag-Reihe wurden zwischen 20° und 150°C untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 gezeigt, wo die Molssuszeptibilität gegen die Ag-Konzentration aufgetragen ist. Nach Gl. (1) ist  $x_{\text{Ag}}$  für das Pd/Ag-System identisch mit der Elektronenkonzentration  $n_e$ . Da die Pd/Ag-Proben frei von ferromagnetischen Verunreinigungen waren, ist der Fehler der Messungen klein; er erreicht, vom Eichfehler der magnetischen Waage abgesehen,  $0,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Die Suszepti-

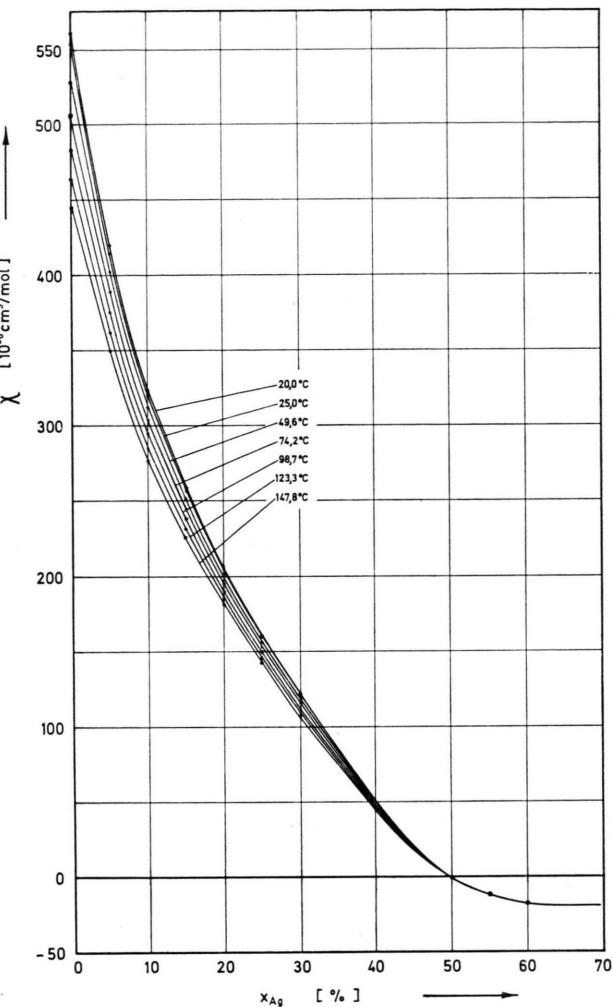


Abb. 2. Die Suszeptibilität des Pd/Ag-Systems.

bilität der Pd/Ag-Reihe nimmt mit steigendem Silbergehalt und wachsender Temperatur immer langsamer ab, bis sie für  $x_{\text{Ag}} > 0,50$  diamagnetisch und temperaturunabhängig wird.

Die Suszeptibilität der Pd/Ag/Fe-Legierungen wurde wie das Pd/Ag-System zwischen 20° und 150°C aufgenommen. Die Molsuszeptibilität der vier Legierungsreihen mit 1, 3, 5 und 7 At.-% Fe ist in Abb. 3 – 6 als Funktion des Silbergehaltes dargestellt. Der Meßfehler beträgt in der 1% Fe-Reihe  $\pm 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$  und wächst auf  $\pm 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$  in der 7% Fe-Reihe an. Die Feldabhängigkeit der Suszeptibilität in der silberreichsten Legierung jeder Reihe wurde korrigiert; dabei waren die beiden Legierungen mit 1 und 5% Fe wesentlich stärker ferromagnetisch verunreinigt als die beiden Legierungen mit 3 und 7% Fe.

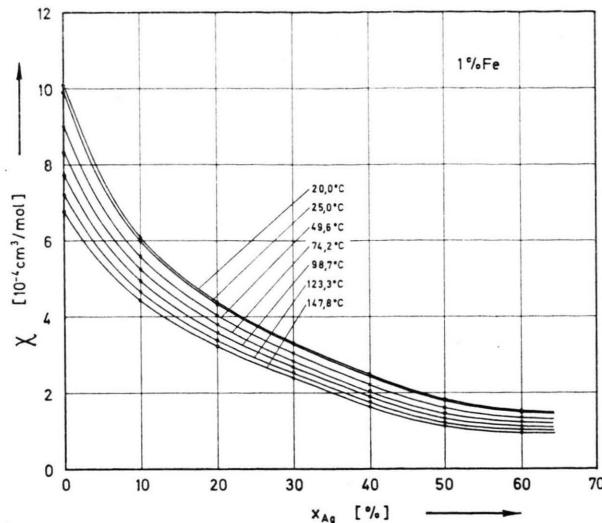


Abb. 3. Die Suszeptibilität der Legierungsreihe Pd/Ag/Fe<sub>1%</sub> als Funktion der Silberkonzentration  $x_{\text{Ag}}$ .

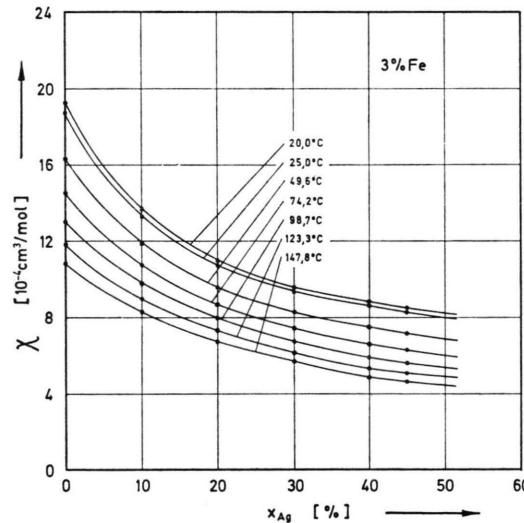


Abb. 4. Die Suszeptibilität der Legierungsreihe Pd/Ag/Fe<sub>3%</sub> als Funktion der Silberkonzentration  $x_{\text{Ag}}$ .

Der Paramagnetismus der Pd/Ag/Fe-Legierungen hängt stark vom Fe-Gehalt, vom Ag-Gehalt und von der Temperatur ab. In den einzelnen Legierungsreihen fällt die Suszeptibilität mit zunehmender Silberkonzentration und Temperatur zunächst steil und dann schwächer werdend ab, bis sie am silberreichen Ende der 5%- und 7%-Reihe in dem unteren Temperaturbereich sogar wieder anzusteigen beginnt.

## 2. Auswertung

Die am Pd/Ag/Fe-System erhaltenen Meßergebnisse werden nach Gl. (2) ausgewertet. Dazu wird

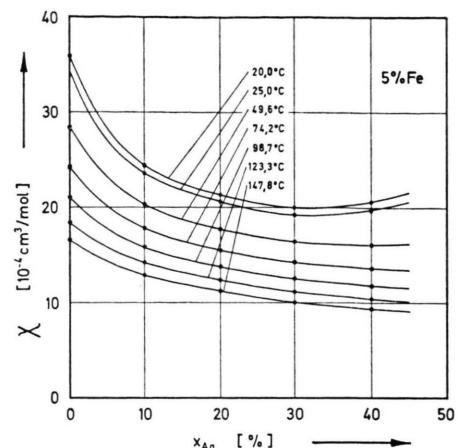


Abb. 5. Die Suszeptibilität der Legierungsreihe Pd/Ag/Fe<sub>5%</sub> als Funktion der Silberkonzentration  $x_{\text{Ag}}$ .

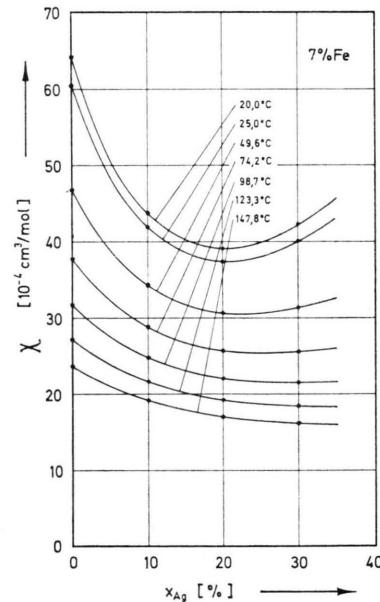


Abb. 6. Die Suszeptibilität der Legierungsreihe Pd/Ag/Fe<sub>7%</sub> als Funktion der Silberkonzentration  $x_{\text{Ag}}$ .

die Elektronenkonzentration einer jeden Legierung nach Gl. (1) mit den Wertigkeiten  $z_{\text{Ag}} = 1$  und  $z_{\text{Fe}} = 3$  berechnet und aus den  $\chi(x_{\text{Ag}}, T)$ -Kurven der Abb. 2 die zugehörige Matrixsuszeptibilität der Legierungen abgelesen. Nach Gl. (2) erhalten wir dann die mit dem Eisenzusatz verbundene Suszeptibilität  $x_{\text{Fe}} \chi_{\text{Fe}}$  der lokalen Momente.

Zur Auswertung von  $x_{\text{Fe}} \chi_{\text{Fe}}$  nach dem Curie-Weiss-Gesetz [Gl. (3)] ist in Abb. 7 – 10 die reziproke Molsuszeptibilität  $1/x_{\text{Fe}} \chi_{\text{Fe}}$  der Legierungsreihen gegen die Temperatur aufgetragen. Die Fehlerbreite setzt sich aus dem Fehler der Pd/Ag- und

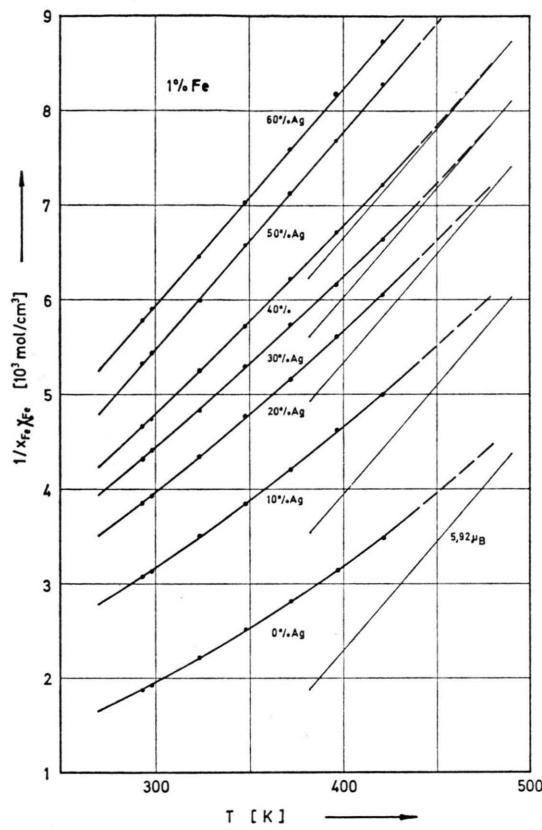


Abb. 7. Die reziproke Suszeptibilität  $1/x_{\text{Fe}} \chi_{\text{Fe}}$  der magnetischen Momente in der  $\text{Pd/Ag/Fe}^{1\%}$ -Reihe gegen die Temperatur.

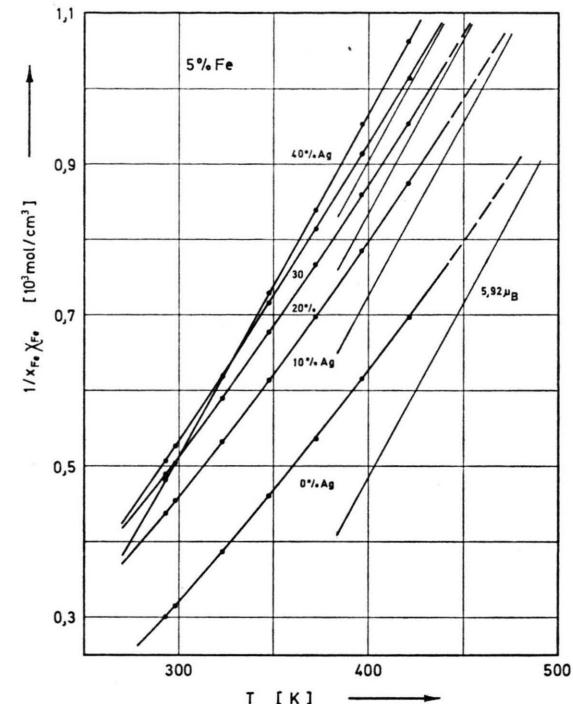
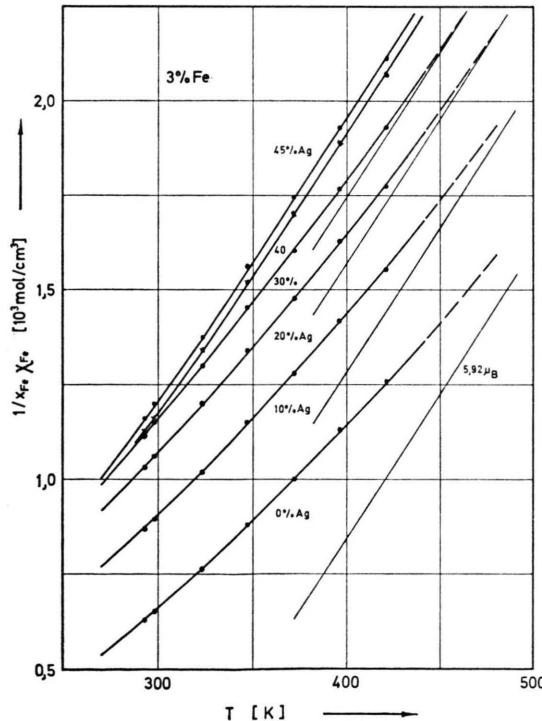


Abb. 9. Die reziproke Suszeptibilität  $1/x_{\text{Fe}} \chi_{\text{Fe}}$  der magnetischen Momente in der  $\text{Pd/Ag/Fe}^{5\%}$ -Reihe gegen die Temperatur.

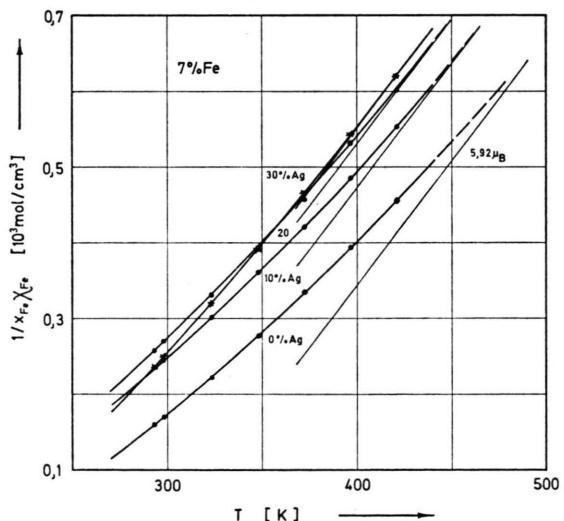


Abb. 10. Die reziproke Suszeptibilität  $1/x_{\text{Fe}} \chi_{\text{Fe}}$  der magnetischen Momente in der  $\text{Pd/Ag/Fe}^{7\%}$ -Reihe gegen die Temperatur.

Abb. 8. Die reziproke Suszeptibilität  $1/x_{\text{Fe}} \chi_{\text{Fe}}$  der magnetischen Momente in der  $\text{Pd/Ag/Fe}^{3\%}$ -Reihe gegen die Temperatur.

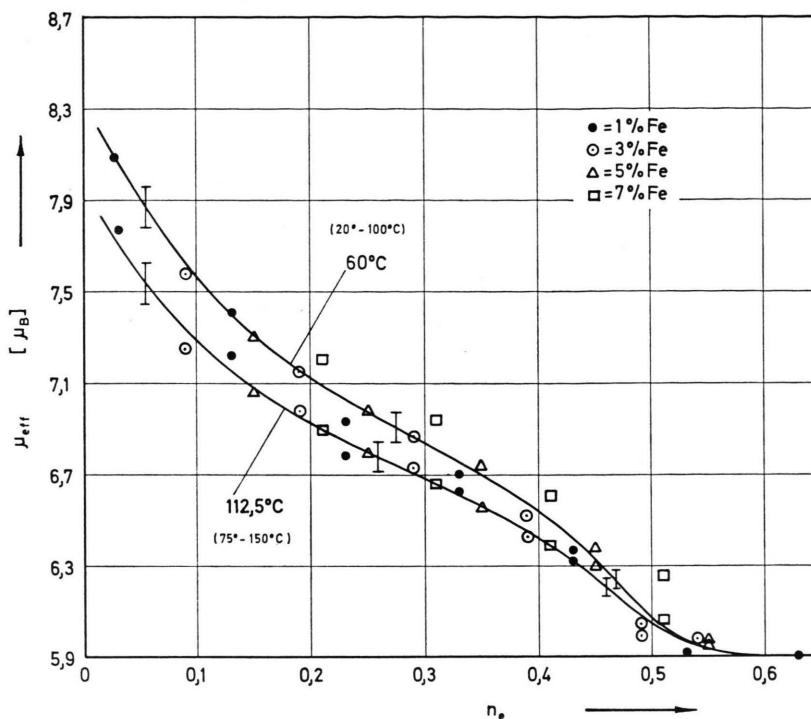


Abb. 11. Das effektive magnetische Moment pro gelöstem Eisenatom in den Pd/Ag/Fe-Legierungen bei 60° und 112,5 °C in Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration  $n_e$  der Legierungen.

Pd/Ag/Fe-Messung zusammen und erreicht etwa 0,5%, was in den Abbildungen ungefähr dem Durchmesser der eingetragenen Punkte gleichkommt.

Aus den Steigungen der Curie-Weiss-Kurven zwischen 20° und 100°C und zwischen 75° und 150°C ergeben sich effektive magnetische Momente, die in Abb. 11 als Funktion von  $n_e$  dargestellt sind. Die Momente liegen auf zwei fallenden Kurvenzügen, die sich in der Nähe von  $n_e = 0,55$  und  $\mu_{\text{eff}} = 5,92 \mu_B$  vereinigen.

Nachdem Burger, Vogt und Wucher<sup>41</sup> für wasserstoffreiche Pd/H/Fe-Legierungen mit 1, 3, 5 und 7% Fe ein Curie-Weiss-Verhalten mit  $\mu_{\text{eff}} = (5,90 \pm 0,01) \mu_B$  gefunden hatten, zeigten Frieske und Mahning<sup>21</sup> anhand von Gerstenbergs Suszeptibilitätsmessungen<sup>42</sup>, daß auch die H-freien Pd/Fe-Legierungen mit 1, 3, 5 und 7% Fe bei hohen Temperaturen einem Curie-Weiss-Gesetz mit einem effektiven Moment von  $(5,94 \pm 0,03) \mu_B$  gehorchen. Wir nehmen daher für das Pd/Ag/Fe-System gleichermaßen an, daß die effektiven magnetischen Momente mit steigender Temperatur und steigender Elektronenkonzentration auf  $5,92 \mu_B$  zurückgehen und daß die Curie-Weiss-Kurven der Abb. 7 – 10 in Geraden der Steigung  $\mu_{\text{eff}} = 5,92 \mu_B$  übergehen. Für die silberreichen Legierungen, wo  $n_e > 0,50$  und  $\chi_{\text{Matr}} \approx 0$

ist, liegen die Meßpunkte bereits in dem gemessenen Temperaturbereich von 293 bis 420 K auf Curie-Weiss-Geraden mit  $\mu_{\text{eff}} = (5,92 \pm 0,04) \mu_B$ . Für alle übrigen Legierungen hängen die Curie-Weiss-Kurven mehr oder weniger schwach durch und erreichen erst bei höheren Temperaturen die Steigung  $5,92 \mu_B$ . Die Kurven sind daher nach höheren Temperaturen extrapoliert und mit Asymptoten der Steigung  $5,92 \mu_B$  versehen worden, die in Abb. 7 – 10 als dünne Linien eingezeichnet sind.

Die Schnittpunkte der Asymptoten mit der Abszisse liefern die paramagnetischen Curie-Temperaturen  $\Theta_p$  der Legierungen, während die Schnittpunkte mit der Ordinate die Kopplungskonstanten  $K$  der Eisenmomente ergeben (siehe Abbildung 1). In Abb. 12 sind  $\Theta_p$  und  $K$  für die vier Legierungsreihen als Funktion von  $n_e$  dargestellt, wobei die Kopplungskonstanten auf 1 Mol Fe bezogen sind. Es entspricht  $\Theta_p = 1 \text{ K}$  dem Wert  $K = 0,23 \text{ mol/cm}^3$ . Die positiven Werte von  $\Theta_p$  und  $K$  zeigen eine ferromagnetische Kopplung der Fe-Momente an; bei antiferromagnetischer Kopplung wären diese Größen negativ.

Zieht man von den Curie-Temperaturen oder den Kopplungskonstanten einen zum Eisengehalt proportionalen Anteil  $(\Theta_p)_{\text{Fe}}$  oder  $K_{\text{Fe}}$  von 20 K oder

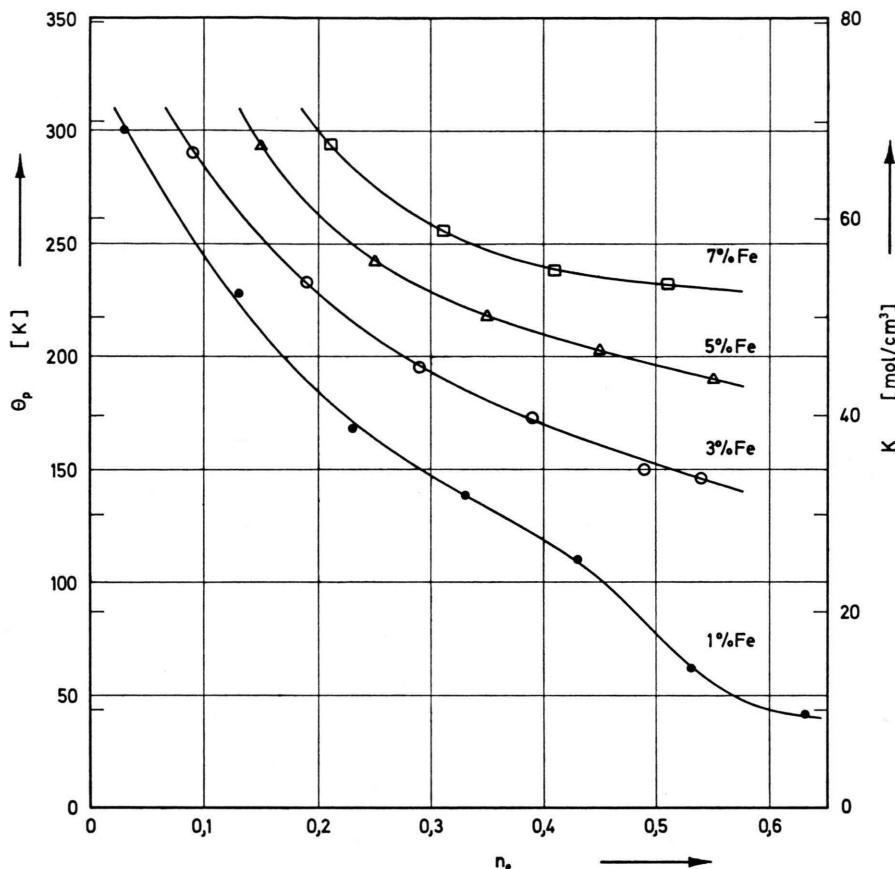


Abb. 12. Die paramagnetischen Curie-Temperaturen  $\Theta_p$  und die Kopplungskonstanten  $K$  der magnetischen Momente in den Pd/Ag/Fe-Legierungsreihen, extrapoliert nach hohen Temperaturen, als Funktion der Elektronenkonzentration  $n_e$ .

4,6 mol/cm<sup>3</sup> pro 1% Fe ab, so lassen sich die Kurvenzüge weitgehend zur Deckung bringen, wie in Abb. 13 gezeigt ist. Dieser gemeinsame Kurvenzug stellt den Bandanteil  $(\Theta_p)_B$  oder  $K_B$  der Kopplung<sup>21</sup> dar, welcher die Wechselwirkung der Fe-Momente über das Pd-4d-Band und die RKKY-Kopplung über die s-Leitungselektronen widerspiegelt, während der  $x_{Fe}$ -proportionale Anteil aus dem unterschiedlichen Abstand der Eisenatome in den Legierungsreihen hervorgeht.

#### IV. Diskussion

Die Auswertung der Meßergebnisse zeigt, daß sich die paramagnetische Suszeptibilität der Pd/Ag/Fe-Legierungen als Funktion von  $n_e$  geschlossen darstellen und deuten läßt. Erneut wird damit die Wertigkeit 3 für Eisen und 1 für Silber in Palladium nahegelegt und die Vorstellung des starren Bändermodells<sup>13, 14</sup> gestützt, wonach die Ag-Atome mit einem und die Fe-Atome mit drei Valenzelektronen

zur Auffüllung des 5s-Bandes und des Pd-4d-Bandes beitragen. Freilich braucht das 4d-Band in den Legierungsreihen nicht notwendig starr zu sein; vielmehr bestätigt die Anwendbarkeit der  $n_e$ -Beziehung das starre Bändermodell im Sinne eines Elektronenübergangs- oder Bandauffüllungsmodells<sup>11, 20</sup> und als entgegengesetzte Näherung zu einem ladungsneutralen Bändermodell<sup>15–18, 43</sup>.

Die Dreiwertigkeit des Eisens in den Pd/Ag/Fe-Legierungsreihen steht überdies im Einklang mit der Größe des effektiven Fe-Momentes, denn mit  $5,92 \mu_B$  entspricht dieses, ein  $g$ -Faktor von  $g = 2$  vorausgesetzt, genau dem Spin  $S = 5/2$  des  $Fe^{3+}$ -Ions. Im Bild der Friedelschen Theorie<sup>24</sup> gehen somit die Eisenmomente aus einem vollständig aufgespaltenen

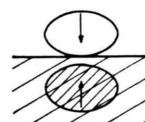


Abb. 14. Das 3d-Eisenmoment (nach Friedel<sup>24</sup>) in Pd/Ag/Fe- und Pd/H/Fe-Legierungen.

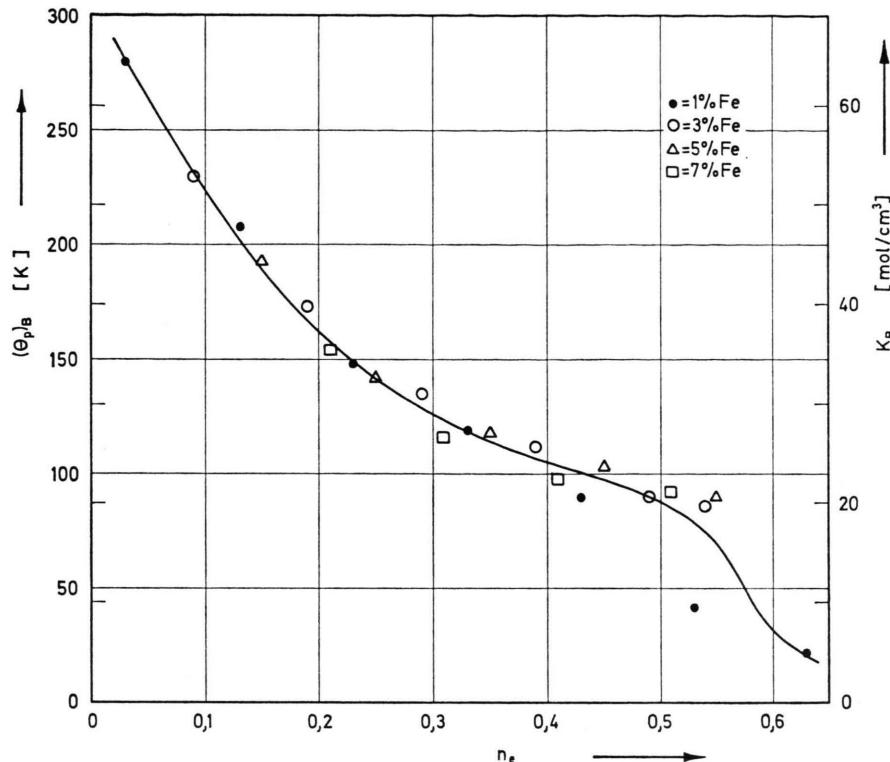


Abb. 13. Der Bandanteil  $(\theta_p)_B$  und  $K_B$  der Kopplung der magnetischen Momente bei hohen Temperaturen als Funktion der Elektronenkonzentration  $n_e$ .

virtuell gebundenen 3d-Zustand hervor, dessen eine Schale unterhalb und dessen andere oberhalb des Fermi-Niveaus liegt. Dieser in Abb. 14 skizzierte Zustand wurde bereits von Daniel<sup>23</sup> für Eisen in  $\beta$ -PdH<sub>n</sub> angegeben und gilt hier in gleicher Weise für Eisen in Pd-Ag.

Indessen setzt sich das lokale Gesamtmoment  $\mu_{\text{eff}}$  aus dem Fe-Moment von  $5,92 \mu_B$  und aus einem Beitrag von Pd-Momenten zusammen, der durch Polarisation des Pd-4d-Bandes entsteht und dessen Temperatur- und  $n_e$ -Abhängigkeit aus Abb. 11 ersichtlich ist. In diesem Zusammenhang haben Takahashi und Shimizu<sup>30</sup> und etwas später Doniach und Wohlfarth<sup>33</sup> für Pd/Fe-Legierungen folgende Beziehung abgeleitet:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{eff}}(T) &= g \mu_B \sqrt{S(S+1)} [1 + \alpha \cdot \chi_{\text{Matr}}(T)] \\ &= \mu_{\text{eFe}} [1 + \alpha \cdot \chi_{\text{Matr}}(T)], \end{aligned} \quad (4)$$

wo  $S$  der Spin,  $g$  der  $g$ -Faktor und  $\mu_{\text{eFe}}$  das effektive am Eisen lokalisierte Fe-Moment bedeuten und  $\alpha$  der Koeffizient des Molekularfeldes zwischen dem Fe-Moment und den Pd-4d-Elektronen ist. Wir erweitern die Gleichung um die Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration, so daß

$$\mu_{\text{eff}}(n_e, T) = \mu_{\text{eFe}} [1 + \alpha \cdot \chi_{\text{Matr}}(n_e, T)]. \quad (5)$$

Wendet man diese Beziehung mit  $\mu_{\text{eFe}} = 5,92 \mu_B$  auf die  $\mu_{\text{eff}}$ -Daten der Abb. 11 an, so ergibt sich bei  $60^\circ\text{C}$  für  $\alpha$  der Wert  $(0,09 \pm 0,015) \cdot 10^4 \text{ mol}/\text{cm}^3$  und bei  $112,5^\circ\text{C}$  der Wert  $(0,085 \pm 0,015) \cdot 10^4 \text{ mol}/\text{cm}^3$ .

In Abb. 15 sind die theoretische Kurve nach Gl. (5) und die beobachteten magnetischen Momente für  $112,5^\circ\text{C}$  wiedergegeben. Die experimentellen Werte weichen in charakteristischer Weise von der theoretischen Kurve ab: in dem Bereich  $n_e < 0,20$  liegen die Momente bis zu  $0,3 \mu_B$  niedriger, in dem Bereich  $0,30 < n_e < 0,50$  dagegen bis zu  $0,2 \mu_B$  höher als die theoretischen Werte. Diese Abweichungen könnten unter Umständen mit einem Übergang in den Legierungsreihen bei tiefen Temperaturen von einem ferromagnetischen System zu einem „Spin-Glas“-System<sup>3</sup> zusammenhängen.

Der Molekularfeldkoeffizient nimmt mit abnehmender Temperatur leicht zu; die Steigung  $d\alpha/dT$  beträgt etwa  $-1 \text{ mol}/\text{cm}^3 \text{ K}$ . Die  $\alpha$ -Werte des gemessenen Temperaturbereiches von  $0,085$  und  $0,09 \cdot 10^4 \text{ mol}/\text{cm}^3$  stimmen aus dieser Sicht gut mit dem  $\alpha$ -Wert überein, der sich aus den Curie-Temperaturen der Pd/Ag/Fe<sub>1%</sub>-Reihe ergibt. Nach der Theorie von Takahashi und Shimizu<sup>30</sup> ist nämlich:

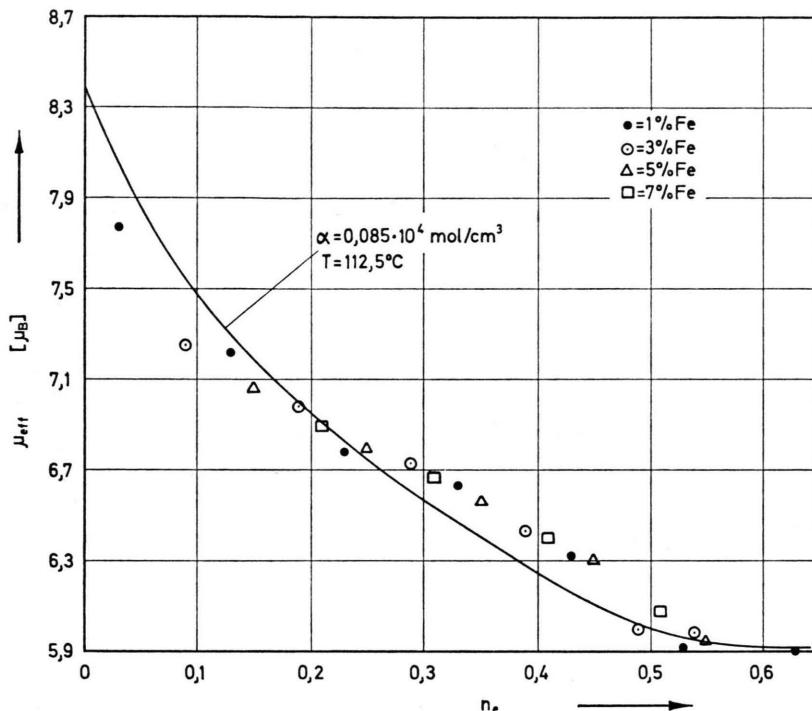


Abb. 15. Das effektive magnetische Moment pro gelöstem Eisenatom in den Pd/Ag/Fe-Legierungsreihen bei  $112,5^\circ\text{C}$  zusammen mit der theoretischen Kurve nach Gl. (5) als Funktion der Elektronenkonzentration  $n_e$ .

$$T_C = x_{\text{Fe}} N_L^2 g^2 \mu_B^2 S(S+1) \alpha^2 \chi_{\text{Matr}}(T_C) / 3 R, \quad (6)$$

womit man aus den von Levy et al.<sup>44</sup> gemessenen Curie-Temperaturen und mit  $g = 2$  und  $S = 5/2$  für  $\alpha$  den Wert  $(0,11 \pm 0,02) \cdot 10^4 \text{ mol/cm}^3$  erhält. (Demgegenüber nehmen Levy et al. in ihrer Arbeit  $S$  zu  $3/2$  an und kommen somit auf  $\alpha = (0,17 \pm 0,02) \cdot 10^4 \text{ mol/cm}^3$ .)

Die Messungen dieser Arbeit am Pd/Ag/Fe-System werden nun mit den Suszeptibilitätsmessungen am Pd/H/Fe-System<sup>21, 27, 41</sup> verglichen. Es ergibt sich ein analoges magnetisches Verhalten der beiden Systeme: So ist der Verlauf der Suszeptibilität in den Legierungsreihen ebenso ähnlich wie das Curie-Weiss-Verhalten der Legierungen mit einem effektiven Fe-Moment von  $5,92 \mu_B$ . Unterschiede treten allerdings beim Vergleich der Ergebnisse in den Kopplungskonstanten auf, da diese von Frieske und Mahnig<sup>21</sup> an den Pd/H/Fe-Legierungen zu den Suszeptibilitätswerten bei  $20^\circ\text{C}$  bestimmt wurden, wohingegen dieselben in dieser Arbeit aus den Asymptoten an die Curie-Weiss-Kurven für hohe Temperaturen ermittelt worden sind. Ein weiterer Unterschied tritt in den Kopplungskonstanten der Pd-reichen Legierungen auf, weil Frieske und Mahnig für die Matrixsuszeptibilität höhere als in dieser Arbeit gemessene Pd/Ag-Werte zugrunde legten.

Indessen herrscht eine gute Übereinstimmung zwischen den  $x_{\text{Fe}}$ -proportionalen Kopplungsanteilen  $K_{\text{Fe}}$  der beiden Systeme. Während Burger et al.<sup>27, 41</sup> an Pd/H/Fe-Legierungen in dem Konzentrationsbereich  $0,63 < n_e < 0,64$   $18 \text{ K}$  oder  $4,1 \text{ mol/cm}^3$  pro 1% Fe ermittelten, haben sich in dieser Arbeit an den Pd/Ag/Fe-Legierungen in dem Bereich  $n_e < 0,55$   $20 \text{ K}$  oder  $4,6 \text{ mol/cm}^3$  pro 1% Fe ergeben.

Wenngleich die Auswertung der Suszeptibilitätsmessungen an den Pd/Ag/Fe- und Pd/H/Fe-Legierungen mit dem  $n_e$ -Bandauffüllungsmodell und einem effektiven Fe-Moment von  $5,92 \mu_B$  zu konsistenten Ergebnissen führt, so steht sie doch im Gegensatz zu der Auffassung anderer Autoren<sup>16–18, 43, 45</sup>, die ein ladungsneutrales Bändermodell vertreten.

Überdies hat die Auswertung von Neutronenstreuungsexperimenten an Pd/Fe-Legierungen<sup>34–36</sup> ergeben, daß in der ferromagnetischen Phase das Fe-Sättigungsmoment nicht  $5 \mu_B$  beträgt, wie es dem effektiven Fe-Moment von  $5,92 \mu_B$  der paramagnetischen Phase entspräche, sondern eher zwischen 3 und  $4 \mu_B$  liegt. Im einzelnen haben Cable et al.<sup>34</sup>  $(3,1 \pm 0,2) \mu_B$ , Phillips<sup>35</sup>  $(3,9 \pm 0,5) \mu_B$  und Low und Holden<sup>36</sup>  $(3,5 \pm 0,4) \mu_B$  für das Fe-Sättigungsmoment angegeben. Sowohl Cable et al. als auch

Low und Holden leiteten ihr Ergebnis aus der difusen Neutronenstreuung letztlich mit der Annahme ab, daß der Fe-Formfaktor in den Pd/Fe-Legierungen derselbe sei wie in reinem Eisen; auf der anderen Seite ermittelte Phillips sein Ergebnis aus den Braggschen Reflexen der kohärenten Neutronenstreuung mit theoretisch für die freien Atome Fe,  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Pd}^{2+}$  berechneten Formfaktoren. Die Messung der Neutronenstreuung liefert mithin kein unmittelbares Ergebnis über die Größe der magnetischen Momente in den Pd/Fe-Legierungen, so daß die Frage offen bleibt, inwieweit ein  $\text{Fe}^{3+}$ -Formfaktor des virtuell gebundenen 3d-Zustandes zu einem Fe-Sättigungsmoment von  $5 \mu_B$  führen könnte. Immerhin erhält Phillips mit reinen Spin-Formfaktoren bereits ein Fe-Moment von  $4,3 \mu_B$ .

Obwohl die Neutronenstreuungsexperimente also auf ein Fe-Sättigungsmoment von etwa  $3,5 \mu_B$  hindeuten, kann nichtsdestoweniger die Sättigungsmagnetisierung von Pd/Fe- und Pd/Ag/Fe-Legierungen analog zur paramagnetischen Suszeptibilität mit einem Gesamtmoment verstanden werden, das sich aus einem Fe-Sättigungsmoment von  $5 \mu_B$  und einem  $n_e$ -abhängigen Beitrag von Pd-Momenten zusammensetzt. In Übereinstimmung damit haben Doniach und Wohlfarth<sup>34</sup> für das Sättigungsgesamtmoment

$\mu_{\text{sat}}$  pro gelöstem Eisenatom in Pd/Fe-Legierungen folgenden Zusammenhang abgeleitet:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{sat}} &= g \mu_B S [1 + \alpha \cdot \chi_{\text{Matr}}(0 \text{ K})] \\ &= \mu_{s\text{Fe}} [1 + \alpha \cdot \chi_{\text{Matr}}(0 \text{ K})], \end{aligned} \quad (7)$$

wo  $\mu_{s\text{Fe}}$  das Fe-Sättigungsmoment ist und  $g$ ,  $S$  und  $\alpha$  dieselbe Bedeutung haben wie in Gleichung (4). Führen wir, wie im paramagnetischen Fall, die Abhängigkeit von  $n_e$  ein, dann wird

$$\mu_{\text{sat}}(n_e) = \mu_{s\text{Fe}} [1 + \alpha \cdot \chi_{\text{Matr}}(n_e, 0 \text{ K})]. \quad (8)$$

Die Gleichung ist völlig analog zur Gleichung des lokalen Momentes in der paramagnetischen Phase. Um die Beziehung mit dem Experiment vergleichen zu können, ist in Abb. 16 das Sättigungsmoment als Funktion der Elektronenkonzentration aufgetragen, wie es verschiedene Autoren<sup>25–27, 31, 32</sup> aus der Sättigungsmagnetisierung von Pd/Fe-Legierungen, der Legierung  $(\text{Pd}_{0,75}\text{Ag}_{0,25})_{0,99}\text{Fe}_{0,01}$  und der Legierung  $(\text{Fe}_{0,13}\text{Fd}_{0,87})_{\text{H}_{0,174}}$  erhalten haben. Wenn man nun, entsprechend zu  $\mu_{e\text{Fe}} = 5,92 \mu_B$ ,  $\mu_{s\text{Fe}}$  zu  $5 \mu_B$  annimmt, dann stimmt die theoretische  $\mu_{\text{sat}}(n_e)$ -Kurve nach Gl. (8) mit  $\alpha = (0,12 \pm 0,01) \cdot 10^4 \text{ mol/cm}^3$  in weiten Bereichen gut mit den experimentellen Werten überein (siehe Abbildung 16). Der Molekularfeldkoeffizient von  $0,12 \cdot 10^4 \text{ mol/cm}^3$  liegt, selbst

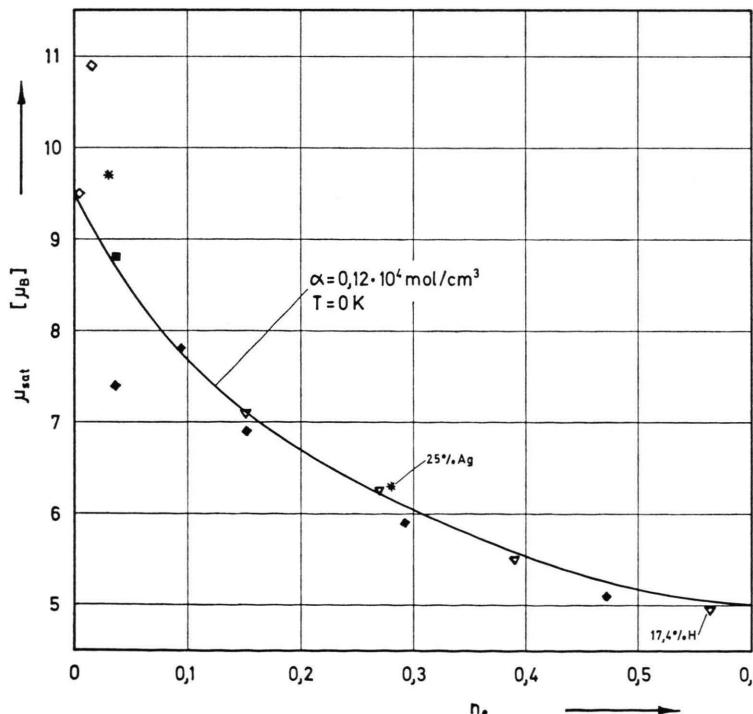


Abb. 16. Das Sättigungsmoment pro gelöstem Eisenatom in der Pd/Fe-Legierungsreihe sowie in den Legierungen  $(\text{Pd}_{0,75}\text{Ag}_{0,25})_{0,99}\text{Fe}_{0,01}$  und  $(\text{Pd}_{0,87}\text{Fe}_{0,13})_{\text{H}_{0,174}}$  zusammen mit der theoretischen Kurve nach Gl. (8) als Funktion der Elektronenkonzentration  $n_e$ . Die Matrixsuszeptibilität bei 0 K wurde der Arbeit von Hoare et al.<sup>40</sup> entnommen. Die  $\mu_{\text{sat}}$ -Meßwerte stammen von folgenden Autoren: ◆: Crangle<sup>25</sup>, ◇: Crangle und Scott<sup>26</sup>, ▽: Burger<sup>27</sup>, ■: Phillips<sup>31</sup>, \*: Clogston et alias<sup>32</sup>.

wenn man die Temperaturabhängigkeit von  $\alpha$  außer acht läßt, in der Nähe der Koeffizienten aus dem paramagnetischen effektiven Moment und aus der Curie-Temperatur, die  $(0,09 \pm 0,015)$  und  $(0,11 \pm 0,02) \cdot 10^4 \text{ mol/cm}^3$  betragen.

Im Rahmen dieser auf dem  $n_e$ -Bandauffüllungsmodell fußenden Interpretation stimmen somit die lokalen Momente der Pd/Ag/Fe-Legierungen in der paramagnetischen und ferromagnetischen Phase gut überein.

Schließlich sei noch auf eine Arbeit von Carlow und Meads<sup>45</sup> hingewiesen, die das Fe-Sättigungsmoment von  $(3,5 \pm 0,5) \mu_B$  aus den Messungen der Neutronenstreuung mit dem hier gefundenen Fe-Moment von  $5 \mu_B$  verträglich interpretiert, indem sie zu folgendem Schluß kommt: Im Pd/H/Fe-System ist an den Fe-Atomen ein Moment von  $3,4 \mu_B$  lokalisiert, das an den benachbarten Pd-Atomen lokalisierte  $4d(e_g)$ -Momente von insgesamt  $1,5 \mu_B$  induziert. Das Eisenmoment und die Palladiummomente bilden zusammen ein lokales Moment von  $4,9 \mu_B$ .

- <sup>1</sup> T. Skoskiewicz, Phys. Stat. Sol. (a) **11**, K 123 [1972]; Phys. Stat. Sol. (b) **59**, 329 [1973].
- <sup>2</sup> B. Stritzker, Z. Phys. **268**, 261 [1974].
- <sup>3</sup> J. A. Mydosh, Phys. Rev. Lett. **33**, 1562 [1974].
- <sup>4</sup> O. Krogh Anderson, Phys. Rev. B **2**, 883 [1970].
- <sup>5</sup> F. M. Mueller, A. J. Freeman, J. O. Dimmock u. A. M. Furdyna, Phys. Rev. B **1**, 4617 [1970].
- <sup>6</sup> J. J. Vuillemin, Phys. Rev. **144**, 396 [1966].
- <sup>7</sup> L. R. Windmiller, J. B. Ketterson u. S. Hörfeldt, Phys. Rev. B **3**, 4213 [1971].
- <sup>8</sup> J. Wucher, Ann. Phys. Paris **7**, 317 [1952].
- <sup>9</sup> H. Frieske u. E. Wicke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **77**, 48 [1973].
- <sup>10</sup> F. E. Hoare u. B. Yates, Proc. Roy. Soc. London A **240**, 42 [1957].
- <sup>11</sup> P. Brill u. J. Voitländer, Z. Phys. B **20**, 369 [1975].
- <sup>12</sup> P. Brill u. J. Voitländer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **77**, 1098 [1973].
- <sup>13</sup> N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. London **47**, 571 [1935].
- <sup>14</sup> J. S. Dugdale u. A. M. Guenault, Phil. Mag. **13**, 503 [1966].
- <sup>15</sup> C. Noris u. H. P. Myers, J. Phys. F **1**, 62 [1971].
- <sup>16</sup> S. Hüfner, G. K. Wertheim, J. H. Wernick u. A. Melera, Sol. State Commun. **11**, 259 [1972].
- <sup>17</sup> D. E. Eastman, J. K. Cashion u. A. C. Switendick, Phys. Rev. Lett. **27**, 35 [1971].
- <sup>18</sup> G. M. Stocks, R. W. Williams u. J. S. Faulkner, J. Phys. F **3**, 1688 [1973].
- <sup>19</sup> H. Brodowsky, Z. Naturforsch. **22a**, 130 [1967].
- <sup>20</sup> M. Mahnig u. E. Wicke, Z. Naturforsch. **24a**, 1258 [1969].
- <sup>21</sup> H. Frieske u. M. Mahnig, Z. Naturforsch. **24a**, 1801 [1969].
- <sup>22</sup> W. D. Weiß, Z. Metallkunde **58**, 909 [1967].
- <sup>23</sup> E. Daniel, J. Phys. Chem. Solids **23**, 975 [1962].

Dieses Moment polarisiert das Pd-4d( $t_{2g}$ )-Band und erzeugt das über  $4,9 \mu_B$  hinausgehende Moment, das mit zunehmender H-Konzentration abnimmt und für H-gesättigte Legierungen verschwindet.

Danach könnte das in dieser Arbeit als Fe-Moment bezeichnete Moment aus dem vorgeschlagenen Fe-Pd-Moment bestehen. Es bleibt dann aber die Frage offen, warum das  $n_e$ -Modell mit einer vollständigen Auffüllung des Pd-4d( $e_g$ )- und ( $t_{2g}$ )-Bandes eine so geschlossene Darstellung der Ergebnisse liefert und was man sich an seiner Stelle zur Deutung der  $n_e$ -Abhängigkeiten vorzustellen hat.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. J. Voitländer danke ich für zahlreiche Diskussionen. Zu großem Dank bin ich den Herren Dr. Clasing und Dr. Zwingmann von der Firma Degussa, Fachbereich Forschung Metall, Wolfgang bei Hanau, für die Herstellung und die Leihgabe der in dieser Arbeit untersuchten Legierungen verpflichtet.

- <sup>24</sup> J. Friedel, Nuovo Cimento Suppl. **7**, 287 [1958].
- <sup>25</sup> J. Crangle, Phil. Mag. **5**, 335 [1960].
- <sup>26</sup> J. Crangle u. W. R. Scott, J. Appl. Phys. **36**, 921 [1965].
- <sup>27</sup> J. P. Burger, J. Phys. Radium **23**, 530 [1962].
- <sup>28</sup> A. Muan, Trans. Met. Soc. AIME **224**, 1080 [1962].
- <sup>29</sup> A. T. Grigor'ev, L. A. Panteleimonov, Z. P. Ozerava u. E. V. Akatova, Russ. J. Inorg. Chem. **5**, 1160 [1960].
- <sup>30</sup> T. Takahashi u. M. Shimizu, J. Phys. Soc. Japan **20**, 26 [1965].
- <sup>31</sup> W. C. Phillips, Phys. Rev. **138**, A 1649 [1965].
- <sup>32</sup> A. M. Clogston, B. T. Matthias, M. Peter, H. J. Williams, E. Corenzvit u. R. C. Sherwood, Phys. Rev. **125**, 541 [1962].
- <sup>33</sup> S. Doniach u. E. P. Wohlfarth, Proc. Roy. Soc. London A **296**, 422 [1967].
- <sup>34</sup> J. W. Cable, E. O. Wollan u. W. C. Koehler, Phys. Rev. **138**, A 755 [1965].
- <sup>35</sup> W. C. Phillips, Phys. Rev. **138**, A 1649 [1965].
- <sup>36</sup> G. G. Low u. T. M. Holden, Proc. Phys. Soc. London **89**, 119 [1966].
- <sup>37</sup> P. Brill u. J. Voitländer, Z. Naturforsch. **24a**, 1 [1969].
- <sup>38</sup> A. J. Manuel u. J. M. P. StQuinton, Proc. Roy. Soc. London A **273**, 412 [1963].
- <sup>39</sup> E. Kronquist, Ark. Fys. **10**, 49 [1955].
- <sup>40</sup> F. E. Hoare, J. C. Matthews u. J. C. Walling, Proc. Roy. Soc. London A **216**, 502 [1953].
- <sup>41</sup> J. P. Burger, E. Vogt u. J. Wucher, C. R. Acad. Sci. Paris **249**, 1480 [1959].
- <sup>42</sup> D. Gerstenberg, Ann. Phys. Leipzig (7) **2**, 236 [1958].
- <sup>43</sup> S. Kirkpatrick, B. Velický, N. D. Lang u. H. Ehrenreich, J. Appl. Phys. **40**, 1283 [1969].
- <sup>44</sup> R. A. Levy, J. J. Burton, D. I. Paul u. J. T. Budnick, Phys. Rev. B **9**, 1085 [1974].
- <sup>45</sup> J. S. Carlow u. R. E. Meads, J. Phys. F **2**, 982 [1972].