

Mössbauer-spektroskopische Untersuchungen am System Fe_{1+x}Sb mit NiAs-Struktur

F. W. Richter und K. Schmidt *

Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg

(Z. Naturforsch. **30 a**, 1621–1626 [1975]; eingegangen am 30. September 1975)

Mössbauer-spectroscopy in the system Fe_{1+x}Sb with NiAs-structure

Measurements in the system Fe_{1+x}Sb for $0.13 \leq x \leq 0.30$ and in the temperature range $10 \text{ K} \leq T \leq 625 \text{ K}$ are represented.

In the paramagnetic phase one observes a small quadrupole splitting of $\Delta\nu_Q = 0.272(8) \text{ mm/s}$, independent of the non-stoichiometric portion x . From the temperature dependence of the isomeric shift δ a Debye-temperature $\theta = (766 \pm 100) \text{ K}$ was determined.

Néel temperatures are found to be about 211 K , varying smoothly with x , according to an increased number of bipyramidal FeII -atoms and therefore a stronger influence of the ferromagnetic coupling with octahedral FeI -atoms.

The measured Mössbauer spectra in the antiferromagnetically ordered phase can only be interpreted as a superposition of several magnetic line-sextets, probably due to a variation of the local magnetic field at the site of ^{57}Fe , with different numbers of nearest Fe-atoms. An exact assignment of the analysed fields to the number of nearest Fe-atoms was not possible.

The magnetic saturation fields are in between 95 kG and 155 kG increasing with x . The direction of the local fields are found to be parallel to the plane (001) of the NiAs-lattice.

Einleitung

Im Rahmen der Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften von NiAs-Strukturen untersuchten wir das Legierungssystem $(\text{Cr}_{1-x'}\text{Fe}_{x'})_{1.13}\text{Sb}$ im Konzentrationsbereich $0 < x' \leq 1$ mit Hilfe der Mössbauer-Spektroskopie¹. Bei der Aufstellung des magnetischen Phasendiagramms des genannten intermetallischen Legierungssystems fanden wir im Bereich $0,6 \leq x' \leq 0,9$ gute Übereinstimmung mit Suszeptibilitätsmessungen von Nösselt und Sondermann² an den gleichen Proben. Abweichungen ergaben sich insbesondere für $x' > 0,9$. Zudem zeigte sich bei der binären Legierung $\text{Fe}_{1.13}\text{Sb}$ eine starke Abhängigkeit der magnetischen Ordnungstemperatur von der Probenvorbehandlung. Das veranlaßte uns zu der vorliegenden Studie über das magnetische Verhalten des binären Systems Fe_{1+x}Sb in der NiAs- oder ϵ -Phase, d.h. innerhalb des Bereichs $0,09 < x \leq 0,38$ ³.

Experimentelles

Die untersuchten Proben $x = 0,13$; $x = 0,22$ und $x = 0,30$ wurden eingewogen und in einem evakuierten Doppelquarzröhrchen 48 Stunden lang bei einer Temperatur von 870 K vorgetempert, anschließend bei 1420 K erschmolzen, über 5 Stunden in der Schmelze gehalten, dann weitere 100 Stunden

* jetzt: Fachbereich Chemie der Universität Marburg.

bei 993 K getempert und in Wasser von Raumtemperatur abgeschreckt. Nach kristallographischer Überprüfung wurden die Proben pulverisiert, in den Verdampferkryostaten eines Mössbauer-Spektrometers eingebaut und im Temperaturbereich $10 \text{ K} \leq T \leq 625 \text{ K}$ untersucht. Die Absorberdicken betrugen etwa 7 mg Fe/cm^2 . Als Mössbauer-Quelle diente ^{57}Co in einer Platin-Matrix.

Die intermetallischen Verbindungen Fe_{1+x}Sb $0,09 < x \leq 0,38$ kristallisieren in der NiAs-Struktur. Während die Antimonatome die äquivalenten

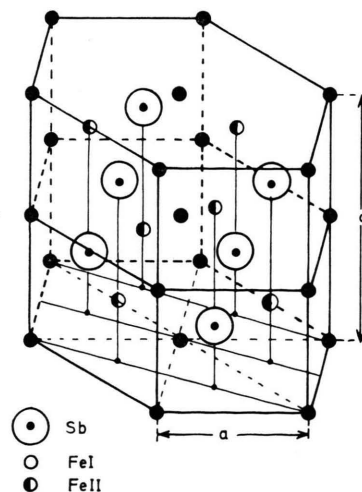


Abb. 1. Hexagonale NiAs-Kristallstruktur von $\text{Fe}_{1.13}\text{Sb}$ ⁹. Die Sb-Atome bilden eine hexagonale Kugelpackung. Die Fe I-Atome besitzen oktaedrische Koordination, die Fe II-Atome bipyramidale Koordination.



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 digitalized 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.

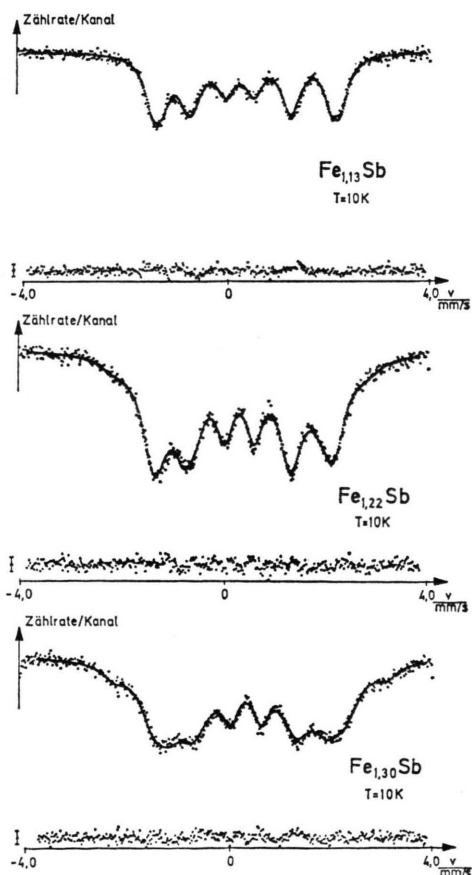
Tab. 1. Röntgenographisch bestimmte Gitterabstände vom System Fe_{1+x}Sb .

x	$c/\text{\AA}$	$a/\text{\AA}$	c/a
0,13	5,144 (12)	4,059 (8)	1,267
0,22	5,154 (12)	4,091 (8)	1,259
0,30	5,164 (12)	4,116 (8)	1,254

Positionen Sb $[(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}); (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4})]$ besetzen, können die Eisenatome die nichtäquivalenten Plätze FeI $[(0, 0, 0); (0, 0, \frac{1}{2})]$ und FeII $[(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}); (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})]$ einnehmen (Abbildung 1).

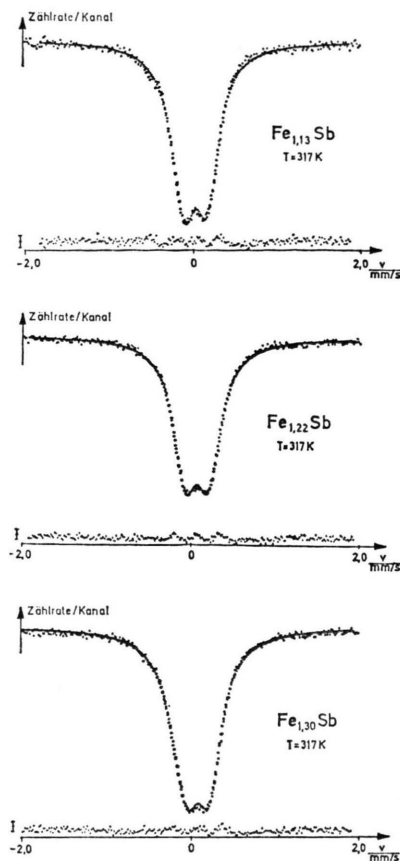
Die röntgenographisch bestimmten Gitterabstände sind in Tab. 1 zusammengefaßt⁴.

In den Abb. 2 und 3 sind Mößbauer-Spektren der drei untersuchten Legierungen jeweils in der magnetisch geordneten Phase bei $T = 10\text{ K}$ und der paramagnetischen Phase bei $T = 317\text{ K}$ dargestellt.

Abb. 2. Mößbauer-Spektren von Fe_{1+x}Sb , aufgenommen bei einer Temperatur $T = 10\text{ K}$.

Messungen im paramagnetischen Bereich

Die Auswertung der Mößbauer-Spektren von Fe_{1+x}Sb im paramagnetischen Temperaturbereich

Abb. 3. Mößbauer-Spektren von Fe_{1+x}Sb , aufgenommen bei einer Temperatur $T = 317\text{ K}$.

ergab keine Anhaltspunkte für das Vorhandensein zweier unterschiedlicher Eisensorten, wie man es aufgrund der Kristallstruktur erwarten sollte. Die gemessenen Spektren wurden daher durch ein Liniendublett mit gleicher Linienintensität und einer Linienbreite von $\Gamma = 0,34(1)\text{ mm/s}$ angepaßt.

Die elektrische Quadrupolaufspaltung Δv_Q erwies sich im Rahmen der Meßgenauigkeit für alle untersuchten Proben als gleich und temperaturunabhängig und betrug $\Delta v_Q = 0,272(8)\text{ mm/s}$.

Die Isomerieverschiebung δ hingegen war sowohl von der Eisenkonzentration x als auch von der Proben temperatur T abhängig (vgl. Abbildung 4). Eine Abschätzung der 3d-Konfiguration von Fe_{1+x}Sb anhand der gemessenen Isomerieverschiebungen nach Walker⁵ und Danon⁶ führte zu keinem eindeutigen Ergebnis.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung δ läßt sich nach Wertheim et al.⁷ die Debye-Temperatur der Absorberproben ermitteln.

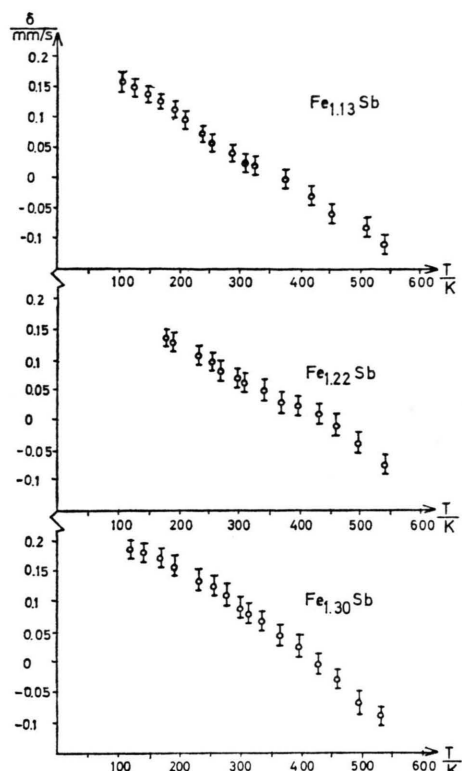


Abb. 4. Temperaturverhalten der Isomerie-Verschiebung δ der untersuchten Proben Fe_{1+x}Sb im Bereich 100 K bis 540 K gegenüber einer ^{57}Co -Pt-Quelle.

Die gemessene Isomerieverschiebung δ setzt sich additiv zusammen aus der temperaturunabhängigen chemischen Isomerieverschiebung δ_{ch} und der thermischen Verschiebung δ_{th} aufgrund des quadratischen Doppler-Effekts:

$$\delta = \delta_{\text{ch}} + \delta_{\text{th}}.$$

Mit Hilfe des Debye-Modells ergibt sich für $T > \theta/3$

$$\delta_{\text{th}} = \frac{-3kT}{2Mc^2} E_0 \left(1 + \frac{\theta^2}{20T^2} \right).$$

θ ist die Debye-Temperatur der Probe, k die Boltzmann-Konstante, E_0 die Anregungsenergie des Mößbauer-Kerns, M seine Kernmasse und c die Lichtgeschwindigkeit. Durch Umschreiben der beiden Gleichungen folgt:

$$f(T) \equiv \delta + \frac{3kE_0}{2Mc^2} T = \delta_{\text{ch}} - \frac{3k\theta^2 E_0}{40Mc^2} \frac{1}{T}.$$

Trägt man $f(T)$ als Funktion von T^{-1} auf, so läßt sich aus der Steigung der Ausgleichsgeraden die Debye-Temperatur θ ermitteln (vgl. Abbildung 5).

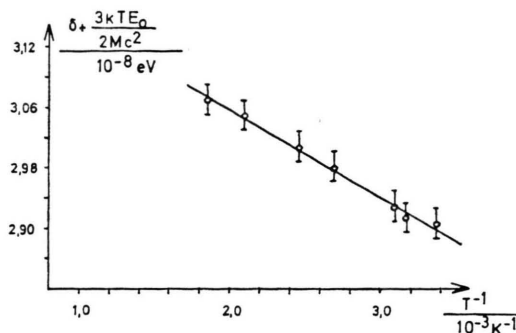


Abb. 5. Zur Bestimmung der Debye-Temperatur von $\text{Fe}_{1.13}\text{Sb}$.

Wegen der geringen Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung konnte die Debye-Temperatur nur grob bestimmt werden. Wir fanden im Rahmen der Meßgenauigkeit für alle drei Proben den gleichen Wert von

$$\theta = (766 \pm 100) \text{ K}.$$

Die Übergangstemperatur T_N , bei welcher die Legierung von der ungeordneten in die antiferromagnetische Phase übergeht, wurde durch ein Extrapolationsverfahren aus der Temperaturabhängigkeit der experimentellen Linienbreite in der Nähe des kritischen Punktes bestimmt¹. Die antiferromagnetische Ordnung dieser Legierungen wurde von Yamaguchi et al.⁸ und Maier et al.⁹ durch Suszeptibilitätsmessungen festgestellt.

Aufgrund der früher beobachteten Temperaturabhängigkeit der Néel-Temperatur beim $\text{Fe}_{1.13}\text{Sb}$ ¹ wurden alle vermessenen Proben der gleichen Wärmebehandlung unterworfen. Nach dem Abschreckungsprozeß und der Pulverisierung wurden die Proben auf 10 K bzw. 78 K abgekühlt und Mößbauer-Spektren in Temperaturschritten von etwa 10 K oberhalb der Raumtemperatur in Schritten von 50 K bis zur Maximaltemperatur 625 K aufgenommen. Die Messungen wurden dann während der Abkühlphase wiederholt. Zeigten die Proben $x=0,22$ und $x=0,30$ bei Messungen in der Aufheiz- und Abkühlphase die gleichen Übergangstemperaturen, so ergaben sich beim $\text{Fe}_{1.13}\text{Sb}$ erhebliche Unterschiede. Separat hergestellte Proben gleicher Zusammensetzung hatten in der Aufheizphase jeweils die gleiche Néel-Temperatur $T_N = 211(5) \text{ K}$. Die bei der Abkühlphase beobachteten Néel-Temperaturen waren jedoch stets höher und abhängig von der vorher erreichten Maximaltemperatur. So erhielten wir bei einer Maximaltemperatur von 625 K eine Übergangstemperatur von 257 K.

bei 525 K Maximaltemperatur eine Übergangstemperatur von 269 K. Die in Tab. 2 aufgeführten Übergangstemperaturen wurden daher einheitlich aus Messungen der Aufheizphase bestimmt.

Tab. 2. Experimentell ermittelte Néel-Temperaturen T_N sowie effektive magnetische Momente μ und Zahl ungepaarter Elektronen beim Fe_{1+x}Sb aus Suszeptibilitätsmessungen.

x	T_N/K	$\bar{\mu}/\mu_B$	Anzahl ungepaarter Elektronen
0,13	211 (5)	2,89	2,02
0,22	178 (5)	3,22	2,18
0,30	119 (3)	4,20	2,65

Suszeptibilitätsmessungen an den gleichen Proben wurden von Nösselt und Sondermann⁴ in einem externen Magnetfeld von 10 kG durchgeführt. Durch Extrapolation der Curie-Weiss-Geraden ergaben sich negative paramagnetische Übergangstemperaturen von $\theta_p = -20$ K und somit Hinweise auf eine antiferromagnetische Kopplung. Die aus diesen Messungen gewonnenen effektiven Momente bzw. Zahl der ungepaarten 3d-Elektronen sind ebenfalls in Tab. 2 aufgeführt.

Messungen im magnetisch geordneten Bereich

Die experimentell ermittelte Abnahme der Néel-Temperaturen T_N mit wachsender Eisenkonzentration x (vgl. Tab. 2) im Fe_{1+x}Sb entspricht einer schwächer werdenden antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung.

In dem untersuchten System hat man zwischen einer direkten Kation-Kation-Wechselwirkung der FeI- und FeII-Gitteratome untereinander und einer indirekten Kation-Anion-Kation-Wechselwirkung zu unterscheiden (Goodenough¹⁰).

Der antiferromagnetische Charakter des Systems wird im wesentlichen durch die Kation-Anion-Kation-Austauschwechselwirkung zwischen zwei FeI-Atomen bestimmt, deren oktaedrische Antimonumgebung über einen gemeinsamen Eckpunkt verknüpft ist.

Eine direkte Kation-Kation-Wechselwirkung tritt sowohl zwischen den FeI-Spinmomenten entlang der hexagonalen c -Achse auf (Abb. 6 a) als auch – wenn auch schwächer – zwischen benachbarten FeI-Gitteratomen, die in einer Ebene senkrecht zur c -Achse liegen (Abbildung 6 b).

Eine ebenfalls direkte Kation-Kation-Wechselwirkung mit positiver Austauschkonstanten besteht zwischen benachbarten Gitteratomen FeI und FeII, da ihre Antimonumgebung gleichfalls über eine gemeinsame Fläche verknüpft ist (Abb. 6 c) und daher ein direktes Überlappen der 3d-Wellenfunktionen ermöglicht wird.

Nimmt man an, daß im Fe_{1+x}Sb alle FeI-Gitterplätze besetzt sind, so bleibt bei Änderung des Eisengehalts x die Austauschwechselwirkung zwischen den FeI-Plätzen unverändert. Mit wachsendem x erhöht sich jedoch die Zahl der FeI-FeII-Paare, die miteinander wechselwirken. Demgemäß vergrößert sich der Anteil der ferromagnetischen Kopplung. Man beobachtet daher insgesamt eine

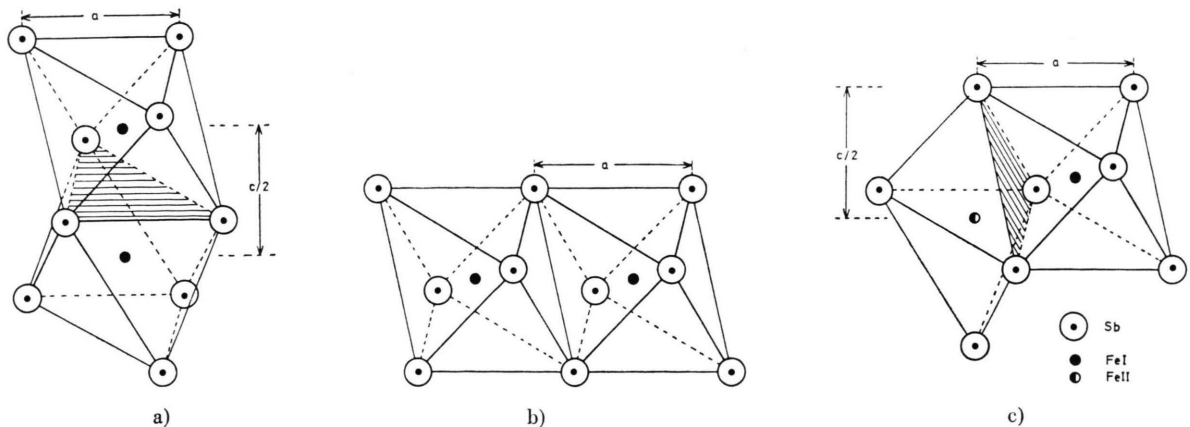


Abb. 6. Zur NiAs-Struktur von Fe_{1+x}Sb . a) Zwei Sb-Oktaeder, die entlang der c -Achse über eine gemeinsame Fläche verbunden sind. b) Zwei Sb-Oktaeder, die über eine gemeinsame Kante verbunden sind. c) Gemeinsame Fläche eines Sb-Oktaeders mit einer Sb-Bipyramide.

Abnahme der überwiegend antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung, d. h. eine Verminderung der Néel-Temperatur T_N mit wachsendem Eisengehalt x .

Mit weiter zunehmendem Eisengehalt, d. h. zunehmender Besetzung der FeII-Gitterplätze, sollte sich schließlich das Fe_{1+x}Sb -System oberhalb eines kritischen Gehalts x_k ferromagnetisch verhalten. Tatsächlich geben Suszeptibilitätsmessungen oberhalb von 1000 K von Maier und Wachtel⁹ einen Hinweis darauf, daß für $x > 0,38$ Ferromagnetismus vorliegt. Da Fe_{1+x}Sb bei diesen hohen Eisengehalten nur noch im Temperaturbereich von $1000 \text{ K} \leq T \leq 1300 \text{ K}$ in der NiAs-Struktur vorliegt, lassen sich mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie keine Aussagen machen.

Die Größe der 3d-Elektronenspinpolarisation und damit das effektive Magnetfeld am Kernort von ^{57}Fe wird im wesentlichen durch die Anzahl der Fe-Fe-Bindungen zwischen nächsten Nachbarn bestimmt sein.

Unter der Annahme, daß die oktaedrischen FeI-Plätze vollständig besetzt, die bipyramidalen Eisenplätze FeII hingegen nur statistisch gemäß dem Überschußgehalt x besetzt sind – was auf Grund der Probenherstellung und Temperung bei 993 K und anschließender Abschreckung auf Raumtemperatur gerechtfertigt erscheint – werden die FeI-Atome außer zwei regulären FeI-Nachbarn und sechs Sb-Nachbarn bis zu maximal sechs nächste FeII-Gitteratome haben können.

Ist x der Anteil an FeII, so ist die Wahrscheinlichkeit $P(n)$ dafür, daß ein FeI-Gitteratom von n nächsten FeII-Nachbarn umgeben ist,

$$P(n) = \binom{6}{n} (1-x)^{6-n} x^n.$$

Entsprechend der unterschiedlichen Fe-Umgebung der FeI-Gitteratome erwartet man eine Abhängigkeit des effektiven Magnetfelds am Kernort von ^{57}FeI von der Zahl n der umgebenden FeII-Nachbarn. Da die FeII-Atome selbst nur nächste Nachbarn vom Typ FeI haben, so sollte sich das gemessene Mößbauer-Spektrum als Überlagerung von insgesamt sieben Liniensextetts mit relativen Anteilen gemäß Tab. 3 darstellen lassen.

Die aus den Mößbauer-Spektren erhaltenen lokalen magnetischen Sättigungsfeldstärken nehmen mit wachsendem Eisengehalt nur geringfügig zu. Sie liegen im Bereich 95 kG bis 150 kG also wegen des

Tab. 3. Relative Anteile der einzelnen Liniensextetts im Fe_{1+x}Sb bezogen auf das gemessene Gesamtspektrum.

	$\text{Fe}_{1,13}\text{Sb}$	$\text{Fe}_{1,20}\text{Sb}$	$\text{Fe}_{1,30}\text{Sb}$
FeI (0)	0,43	0,23	0,12
FeI (1)	0,39	0,38	0,30
FeI (2)	0,15	0,27	0,32
FeI (3)	0,03	0,10	0,19
FeI (4)	0,00	0,02	0,06
FeI (5)	0,00	0,00	0,01
FeI (6)	0,00	0,00	0,00
FeII	0,13	0,22	0,30

starken kovalenten Bindungsanteils im Fe_{1+x}Sb um den Faktor 2 bis 3 niedriger als in metallischem Eisen.

Eine Auswertung der gemessenen Spektren von Fe_{1+x}Sb nach dem oben vorgestellten statistischen Modell ist infolge der geringen magnetischen Gesamtaufspaltung und der damit verbundenen Überlagerung sämtlicher Liniensextetts nur bedingt möglich, die Zuordnung zur Zahl n der nächsten FeII-Nachbarn eines FeI-Gitteratoms unmöglich. Die experimentellen Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengefaßt:

Tab. 4. Experimentell bestimmte magnetische Sättigungsfeldstärken im System Fe_{1+x}Sb .

	Sättigungsfeldstärken H_0/kG	Relativer Anteil am Gesamtspektrum
$\text{Fe}_{1,13}\text{Sb}$	107 (3)	0,58
	104 (3)	0,55
$\text{Fe}_{1,20}\text{Sb}$	146 (10)	0,15
	112 (8)	0,26
	95 (4)	0,84
$\text{Fe}_{1,30}\text{Sb}$	155 (10)	0,10
	112 (3)	0,30
	105 (5)	0,90

Auf Grund der Kristallstrukturdaten für $\text{Fe}_{1,13}\text{Sb}$ (vgl. Tab. 1) und der Punktsymmetrie der Fe-Atome im NiAs-Gitter erwartet man am Ort der beiden nichtäquivalenten Eisenplätze einen elektrischen Feldgradienten axialer Symmetrie ($\eta = 0$). Bei 10 K kann man die elektrische Wechselwirkung gegenüber der magnetischen Wechselwirkung als Störung auffassen. Sie macht sich durch eine Verschiebung der einzelnen Linien des magnetischen Liniensextetts um den Betrag ε bemerkbar¹¹. Es gilt

$$\varepsilon = \frac{E_0}{c} \delta E_Q = \frac{E_0}{c} \frac{eQ}{8} V_{zz} [3 \cos^2 \theta - 1]. \quad (1)$$

Dabei ist Q das Kernquadrupolmoment von ^{57}Fe im angeregten Zustand, $E_0 = 14,4 \text{ keV}$, c die Lichtgeschwindigkeit, V_{zz} die maximale Haupttensorkomponente des elektrischen Feldgradienten und θ der Winkel zwischen hexagonaler c -Achse (V_{zz} -Richtung) und der Richtung des lokalen Magnetfelds am Kernort von ^{57}Fe .

Wir bestimmten $\varepsilon = 0,065(10) \text{ mm/s}$. Mit dem Wert $\Delta\nu_Q = 0,272(8) \text{ mm/s}$ aus Messungen im paramagnetischen Bereich und der Kenntnis, daß die Richtung des lokalen Magnetfeldes am Ort von ^{57}Fe in der (001)-Ebene liegt¹², ergibt sich $\theta = 90^\circ$. Mit positivem Kernquadrupolmoment ergibt sich dann aus Gl. (1) ein negatives Vorzeichen für die Tensorkomponente V_{zz} .

Aus Grund für den Einfluß der Proben temperatur auf das magnetische Verhalten von $\text{Fe}_{1,13}\text{Sb}$ müssen wir die Nähe der Phasengrenze zum FeSb_2 -Bereich annehmen. Während nach Maier und Wachtel⁹ das System für $x \geq 0,13$ im gesamten Temperaturbereich von 300 K bis 993 K in der NiAs-Phase vorliegen sollte, befindet man sich nach dem Phasendiagramm von Hansen¹³ bei diesem Eisenanteil schon im Temperaturbereich oberhalb 500 K auf der Phasengrenze zum FeSb_2 -Bereich. Es läßt sich daher nicht mit Sicherheit sagen, ob bei den Messungen an den $\text{Fe}_{1,13}\text{Sb}$ -Proben eine reine NiAs-Phase vorgelegen hat.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

¹ F. W. Richter u. K. Schmidt, Int. J. Magnetism **5**, 283 [1973].

² J. Nösselt u. U. Sondermann, Int. J. Magnetism **5**, 277 [1973].

³ N. V. Ageev u. E. S. Makarov, Izvest. Akad. **1943**, 87–98.

⁴ J. Nösselt u. U. Sondermann, private Mitteilung.

⁵ L. R. Walker, G. K. Wertheim u. V. Jaccarino, Phys. Rev. Letters **6**, 98 [1961].

⁶ J. Danon, Application of the Mössbauer-Effect in Chemistry and Solid State Physics, Techn. Reports Ser. Int. Atomic Energy Agency, Vienna **50**, 89 [1966].

⁷ G. K. Wertheim, D. N. E. Buchanan u. H. J. Guggenheim, Phys. Rev. B **2**, 1392 [1970].

⁸ K. Yamaguchi, H. Yamamoto, Y. Yamaguchi u. H. Watanabe, J. Phys. Soc. Japan **33**, 1292 [1972].

⁹ J. Maier u. E. Wachtel, Z. Metallkunde **6**, 411 [1972].

¹⁰ J. B. Goodenough in Magnesium and Chemical Bond, Interscience Publishers, New York 1966.

¹¹ G. K. Wertheim, Mössbauer-Effect: Principles and Application, Academic Paperbacks, New York 1965.

¹² T. Yashiro, Y. Yamaguchi, S. Tonishi, N. Kazama u. H. Watanabe, J. Phys. Soc. Japan **34**, 58 [1973].

¹³ M. Hansen u. K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York 1958.