

## Magnetismus von Europium-Clustern in intermetallischen Verbindungen mit Magnesium

### Teil 2\* Über den Einfluß von Aluminium auf die Intra- und Intercluster-Wechselwirkungen in $\text{Eu}(\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x)_{5,2}$ <sup>†</sup>

H. Lueken, W. Scheins und K. Handrick

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,  
Professor-Pirlet-Strasse 1, W-5100 Aachen (FRG)*

(Eingegangen am 3. Juli 1991)

#### Abstract

The magnetic susceptibilities of the phases  $\text{Eu}(\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x)_{5,2}$  with  $x=0.05$  and  $0.10$  (which crystallize with a  $\text{EuMg}_{5,2}$ -type structure containing triangular  $\text{Eu}(4f^7)$  clusters) have been determined between  $3.2$  and  $295$  K. In the temperature range  $40$ – $295$  K where the compounds obey the Curie–Weiss law with  $\mu \approx 8.1 \mu_B$ , in contrast with  $\text{EuMg}_{5,2}$ , the paramagnetic Curie temperatures  $\Theta_p$ , decrease from  $7$  K ( $\text{EuMg}_{5,2}$ ) to  $4.5$  K ( $x=0.05$ ) or  $0.5$  K ( $x=0.10$ ). Below  $40$  K characteristic deviations from the Curie–Weiss straight line occur which on the basis of the Heisenberg and molecular field models allow the separation of intra- and intercluster exchange interactions. Within the triangular clusters the interaction is ferromagnetic whereas the intercluster effect is antiferromagnetic. The change in  $\Theta_p$  values with increasing aluminium content, tending towards an increase in antiferromagnetic contributions, results from a reduction in the ferromagnetic intracluster coupling and a strengthening of the antiferromagnetic intercluster effect.

#### Zusammenfassung

Die magnetische Suszeptibilität der Phasen  $\text{Eu}(\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x)_{5,2}$  ( $x=0,05$  und  $0,10$ ), die im  $\text{EuMg}_{5,2}$ -Typ mit  $\text{Eu}(4f^7)$ -Dreiecks-Clustern kristallisieren, ist zwischen  $3,2$  und  $295$  K untersucht worden. Aus den Curie–Weiss–Bereichen ( $40$ – $295$  K;  $\mu \approx 8,1 \mu_B$ ) ergibt sich gegenüber  $\text{EuMg}_{5,2}$  eine Abnahme der paramagnetischen Curie-Temperaturen  $\Theta_p$  von  $7$  K auf  $4,5$  K ( $x=0,05$ ) bzw.  $0,5$  K ( $x=0,10$ ). Bei  $T < 40$  K treten charakteristische Abweichungen vom linearen  $\chi^{-1}$ – $T$ -Verlauf auf, deren Analyse auf der Basis von Heisenberg- und Molekularfeld-Modell ferromagnetische Wechselwirkungen innerhalb der Baugruppen und antiferromagnetische zwischen ihnen ergibt. Der Gang der  $\Theta_p$ -Werte im Sinne zunehmender antiferromagnetischer Beiträge bei steigendem Einbau von Aluminium resultiert aus einer Verkleinerung der ferromagnetischen Intracluster- und einer Verstärkung der antiferromagnetischen Intercluster-Wechselwirkung.

#### 1. Einleitung

Charakteristisches Strukturelement in  $\text{EuMg}_{5,2}$  (Raumgruppe  $P6_3/mmc$ ) sind die senkrecht zur  $c$ -Achse in Kagomé-ähnlichen Netzen angeordneten

\*Teil 1 siehe Lit. 3.

<sup>†</sup>Herrn Professor W. Bronger zum 60. Geburtstag gewidmet.

Dreiecks-Baugruppen aus Europium ( $4f^7$ ;  $S = 7/2$ ) mit Eu–Eu-Abständen von 431 pm innerhalb der Einheiten ( $d_1$ ) und 608 bzw. 642 pm zwischen ihnen ( $d_2$  bzw.  $d_3$ ; siehe Abb. 1) [1, 2]. Durch die für intermetallische Phasen ungewöhnliche Ausbildung von weitgehend abgeschlossenen Einheiten einer Atomsorte ergibt sich eine Abstufung von Intra- und Intercluster-Abständen, die vergleichbar mit der in Mehrkern-Komplexverbindungen ist. Im Hinblick auf die dort ausgenutzten strukturellen Vorgaben zur detaillierten Untersuchung der intramolekularen Metall–Metall–Wechselwirkungen interessiert uns, ob das Konzept auf intermetallische Systeme übertragbar ist und hier die Kenntnisse über magnetische Wechselwirkungen in metallischer Matrix erweitert.

Im Falle von  $\text{EuMg}_{5,2}$  hat sich in der Tat gezeigt, daß das “molekulare” Modell einen geeigneten Ausgangspunkt zur Beschreibung des Magnetismus darstellt [3]. Allerdings sind Wechselwirkungen zwischen den Baugruppen keineswegs schwach oder gar zu vernachlässigen, was aufgrund der relativ großen Reichweite der Effekte durch die vermittelnden Leitungselektronen (RKKY-Theorie [4–6]) nicht überrascht. Im einzelnen ergab die magnetochemische Analyse auf der Basis von Heisenberg- und Molekularfeld-Modell (weitere Erläuterungen: siehe Abschnitt 3.2), daß ferromagnetische Kopplungen der Spins innerhalb der Dreiecks-Cluster und antiferromagnetische zwischen ihnen auftreten. Um weitere Einblicke in die magnetischen Wechselwirkungen zu erhalten, haben wir unsere Untersuchungen auf Phasen ausgedehnt, in denen Magnesium teilweise durch Metalle mit anderer Valenzelektronenzahl ersetzt ist. Im folgenden berichten wir über Untersuchungen an den Mischkristallen  $\text{Eu}(\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x)_{5,2}$  mit  $x = 0,05$  und  $0,10$ .

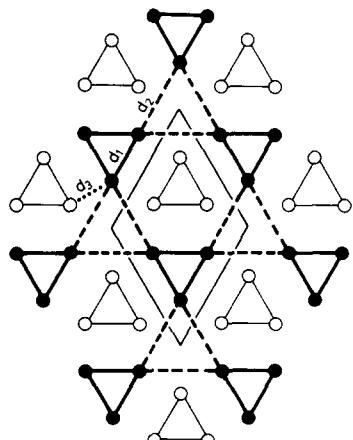


Abb. 1. Projektion des Europium-Teilgitters auf die  $a-b$ -Ebene: die Kagomé-ähnlichen Netze liegen in der Höhe  $z = 1/4$  und  $3/4$ ; die Intra- und Intercluster-Abstände ( $d_1$  bzw.  $d_2/d_3$ ) sind in Tabelle 4 aufgeführt.

## 2. Experimenteller Teil

Die phasenreine Darstellung der peritektisch entstehenden Verbindungen erfolgte aus den Elementen in Ampullen aus Tantal und unter thermischen Bedingungen, die sich nach differentialthermoanalytischer Untersuchung eng an die für  $\text{EuMg}_{5,2}$  ermittelten Temperaturen [7] angeschlossen. Die Reinheitsgrade der eingesetzten Metalle betrugen: Europium 99,99%, sublimiert (Johnson-Matthey, UK); Magnesium 99,99% (Ventron, Karlsruhe, FRG); Aluminium 99,999% (Koch-Light, UK).

Die Überprüfung der Präparate auf Phasenreinheit erfolgte röntgenographisch nach dem Guinier-Verfahren mit  $\text{Cu K}\alpha_1$ -Strahlung. Einkristalle wurden zur Bestimmung von Kristallgüte, Gitterkonstanten und Auslösungsbedingungen zunächst mit Filmmethoden (Weissenberg-, Precession-Verfahren) untersucht. Zur Strukturverfeinerung dienten die von einem Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius CAD-4) ermittelten Daten ( $\omega-2\theta$  scan; Mo  $\text{K}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator). Gitterkonstanten wurden über Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate der  $2\theta$ -Werte aus 25 Reflexen im Bereich  $6^\circ < \theta < 14^\circ$  ermittelt. Die Intensität von drei Standard-Reflexen wurde nach jeweils 150 Reflexen bestimmt, um die Güte des Kristalls zu überprüfen. Ein Intensitätsverlust während der Datenaufnahme war nicht feststellbar. In Tabelle 1 sind Einzelheiten hinsichtlich Kristallgröße, Elementarzelle, Zahl der Reflexe u.a. aufgeführt. Die Rechnungen zur Strukturverfeinerung erfolgten auf einem VAX 11/730 Rechner (Digital Equipment Corporation) mit Hilfe des CAD-4 SDP Programm-Systems [8]. Atomformfaktoren für die neutralen Atome Europium und Magnesium — Aluminium wurde wegen des geringen Anteils und des dem Magnesium sehr ähnlichen Streuverhaltens nicht gesondert berücksichtigt — wurden den International Tables for X-ray Crystallography entnommen [9]. Die Ergebnisse

TABELLE 1  
 $\text{Eu}(\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x)_{5,2}$ : Angaben zu den Einkristall-Strukturuntersuchungen

	$x=0,05$	$x=0,10$
Kristall-Abmessung (mm)	$0,23 \times 0,15 \times 0,10$	$0,23 \times 0,15 \times 0,10$
Strahlung	$\text{Mo K}\alpha$	$\text{Mo K}\alpha$
$\theta$ -Bereich	$0,01^\circ < \theta < 30^\circ$	$0,01^\circ < \theta < 30^\circ$
Raumgruppe	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$
$a$ (pm)	1029,7(3)	1021,2(4)
$c$ (pm)	1061,1(4)	1050,9(7)
$V$ ( $10^6$ pm $^3$ )	974,3(6)	949,1(9)
$Z$	6	6
$D_c$ (g cm $^{-3}$ )	2,903	2,946
Anzahl der beobachteten Reflexe	6041	3347
Anzahl der unabhängigen Reflexe	4347	2591
Anzahl der Reflexe in der Verfeinerung (mit $I > 3\sigma(I)$ )	549	507
$R$ (konv.)	0,027	0,025
$R_w$ (Einheits-Gew.)	0,032	0,029

der Strukturverfeinerungen (Lage-, Temperatur- und Besetzungsparameter, Abstände) sind den Tabellen 2 bzw. 3 zu entnehmen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß sich alle Magnesium betreffenden Angaben auf Mg-Al beziehen.

Magnetische Suszeptibilitäten wurden im Temperaturbereich zwischen 3,2 und 295 K (Einwaagen: 1–5 mg) nach der Faraday-Methode bei Magnetfeldern zwischen 0,07 und 1,4 T bestimmt [10]. Eine Korrektur hinsichtlich Dia- und Paramagnetismus der Rumpf- und Leitungselektronen erfolgte nicht, da diese Beiträge gegenüber dem hohen paramagnetischen Anteil der Europium-Zentren vernachlässigbar klein sind. Die Phase mit  $x=0,05$  zeigte unterhalb von etwa 5 K innerhalb der Meßgenauigkeit eine konstante

TABELLE 2

Eu(Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>5,2</sub>: Lage-, Temperatur- und Besetzungsparameter<sup>a</sup>

Atom	Lage	Parameter	$x=0,05$	$x=0,10$
Eu	6h	$x$	0,19547(3)	0,19601(3)
		$U_{11}^b$	137(1)	152(1)
		$U_{22}^b$	170(2)	182(2)
		$U_{33}^b$	164(2)	150(2)
Mg(1)	12k	$x$	0,8396(2)	0,83905(2)
		$z$	0,0894(3)	0,0887(3)
		$U_{11}^b$	170(8)	192(8)
		$U_{22}^b$	190(10)	220(10)
		$U_{33}^b$	270(10)	240(10)
		$U_{13}^b$	-4(6)	-6(6)
Mg(2)	6h	$x$	0,56795(2)	0,5674(2)
		$U_{11}^b$	150(10)	160(10)
		$U_{22}^b$	120(10)	140(20)
		$U_{33}^b$	170(10)	150(10)
Mg(3)	6g	$U_{11}^b$	160(10)	150(10)
		$U_{22}^b$	140(10)	140(10)
		$U_{33}^b$	210(10)	180(10)
		$U_{13}^b$	-30(10)	-27(7)
Mg(4)	4f	$z$	0,9983(5)	0,0006(5)
		$U_{11}^b$	140(10)	170(10)
		$U_{33}^b$	200(20)	200(20)
Mg(5)	4e	Besetzung <sup>c</sup>	26	26
		$z$	0,086(2)	0,092(2)
		$U_{iso}^d$	330(40)	270(40)
Mg(6)	2b	Besetzung <sup>c</sup>	77	77
		$U_{iso}^d$	1200(100)	350(40)
Mg(7)	2a	Besetzung <sup>c</sup>	40	40
		$U_{iso}^d$	530(50)	290(40)

<sup>a</sup>Weitere Einzelheiten zur Strukturaufklärung ( $F_0$ – $F_c$ -Listen) können auf Anfrage von den Autoren erhalten werden.

<sup>b</sup>In pm<sup>2</sup>; Form der anisotropen Temperaturfaktoren:

$$\exp[-2\pi^2\{U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + 2U_{23}hkb^*c^*\}].$$

<sup>c</sup>Besetzung in %. Eingesetzt und fixiert wurden die für EuMg<sub>5,2</sub> erhaltenen Werte; die Freigabe der Besetzungsparameter ergab keine signifikante  $R$ -Wert-Verbesserung.

<sup>d</sup>1/3 Spur  $U$ .

TABELLE 3

 $\text{Eu}(\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x)_{5,2}$ : interatomare Abstände (pm)

	$x = 0,05$	$x = 0,10$	
Eu–Eu	427,6(0)	422,9(0)	(2×)
Eu–Mg(1)	365,8(2)	362,5(2)	(4×)
	366,9(2)	364,1(1)	(2×)
Eu–Mg(2)	365,8(2)	362,2(3)	(2×)
Eu–Mg(3)	383,8(0)	380,3(0)	(4×)
Eu–Mg(4)	364,5(3)	358,9(2)	(2×)
Eu–Mg(5)	382(3)	384(2)	(2×)
Eu–Mg(6)	350,1(0)	348,4(0)	
Eu–Mg(7)	439,9(0)	437,0(0)	(2×)
Mg(1)–Eu	365,8(2)	362,5(2)	(2×)
	366,9(2)	364,1(1)	
Mg(1)–Mg(1)	344,5(2)	341,7(2)	(2×)
	342,6(3)	340,7(3)	
Mg(1)–Mg(2)	319,0(2)	316,2(2)	(2×)
Mg(1)–Mg(3)	318,9(2)	315,6(2)	(2×)
Mg(1)–Mg(4)	323,5(2)	320,6(2)	
Mg(1)–Mg(5)	287,7(4)	286,3(2)	
	354(3)	347(2)	
Mg(1)–Mg(6)	334,4(2)	333,0(2)	
Mg(1)–Mg(7)	302,5(2)	301,0(2)	
Mg(2)–Eu	365,8(2)	362,2(2)	(2×)
Mg(2)–Mg(1)	319,0(3)	316,2(2)	(4×)
Mg(2)–Mg(2)	306,0(4)	305,6(3)	(2×)
Mg(2)–Mg(3)	292,9(1)	289,7(1)	(2×)
Mg(2)–Mg(4)	318,1(3)	317,8(3)	(2×)
Mg(3)–Eu	383,8(0)	380,3(0)	(4×)
Mg(3)–Mg(1)	318,8(1)	315,6(1)	(4×)
Mg(3)–Mg(2)	292,9(1)	289,7(1)	(2×)
Mg(3)–Mg(4)	298,5(0)	296,3(0)	(2×)
Mg(4)–Eu	364,5(3)	359,0(2)	(3×)
Mg(4)–Mg(1)	323,5(2)	320,6(2)	(3×)
Mg(4)–Mg(2)	318,1(3)	317,8(3)	(3×)
Mg(4)–Mg(3)	298,5(0)	296,3(0)	(3×)

Suszeptibilität, während bei dem Aluminium-reicheren Präparat unterhalb von etwa 12 K eine schwache Feldstärkeabhängigkeit der Suszeptibilitätswerte nachweisbar war. Entsprechend der Interpretation im Falle von  $\text{EuMg}_{5,2}$  [3] führen wir beide Effekte auf eine dreidimensionale magnetische Ordnung zurück.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1. Kristallstruktur

Die ternären Verbindungen  $\text{Eu}(\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x)_{5,2}$  mit  $x = 0,05$  und  $0,10$  konnten phasenrein präpariert werden. Die aus den Strukturverfeinerungen ermittelten

Abstandsverkürzungen im Vergleich zur reinen Magnesium-Verbindung [2] sprechen für eine statistische Verteilung von Magnesium und Aluminium. Ganz entsprechend zu  $\text{EuMg}_{5,2}$  wird auch bei den ternären Verbindungen in den von den  $\text{Eu}_3(\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x)_{14}$ -Einheiten gebildeten Kanälen eine teilweise Besetzung von verschiedenen Punktlagen durch Mg-Al beobachtet (s. Tabelle 2).

Bei Versuchen zur Darstellung von Verbindungen im  $\text{EuMg}_{5,2}$ -Typ, in denen mehr als 10% des Magnesiums durch Aluminium ersetzt ist, wurden Präparate erhalten, die mit der Aluminium-reichen Laves-Phase  $\text{Eu}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)_2$  ( $\text{MgCu}_2$ -Typ) verunreinigt waren. Der nur geringe Einbau von Aluminium auf den Magnesium-Plätzen der Clusterverbindung ist aufgrund der beschränkten terminalen Löslichkeit von Aluminium in Magnesium (ca. 10% [11]) nicht überraschend.

Erwähnenswert ist die mit der Substitution von Magnesium durch Aluminium beobachtete Volumenkontraktion, die um ca. 3% stärker ausfällt als aufgrund des kleineren Metallradius von Aluminium (143,2 pm) gegenüber Magnesium (160,2 pm) berechnet wird. Ein entsprechender Effekt wird, besonders ausgeprägt, auch bei  $\text{EuAl}_2$  ( $\text{MgCu}_2$ -Typ [12]) im Vergleich zu  $\text{EuMg}_2$  ( $\text{MgZn}_2$ -Typ [13]) beobachtet.

### 3.2. Magnetismus

Abbildung 2 zeigt das  $(1/\chi_{\text{mol}})-T$ -Diagramm für die Verbindung  $\text{Eu}(\text{Mg}_{0,95}\text{Al}_{0,05})_{5,2}$  als Beispiel, aus dem das Curie-Weiss-Verhalten  $\chi_{\text{mol}} = C/(T - \Theta_p)$  zwischen 40 und 295 K und eine charakteristische Abweichung vom linearen Verhalten bei tiefen Temperaturen ersichtlich sind. In Abb. 3 sind die Ergebnisse der Suszeptibilitätsmessungen als  $\mu-T$ -Diagramme für die beiden Aluminium-haltigen Phasen und, zum Zwecke des Vergleichs, für  $\text{EuMg}_{5,2}$  [3] dargestellt.

Die aus dem Anstieg der Curie-Weiss-Geraden ermittelten magnetischen Momente  $\mu_{\text{cw}}$  sind, wie auch im Falle von  $\text{EuMg}_{5,2}$  und in einer Reihe anderer

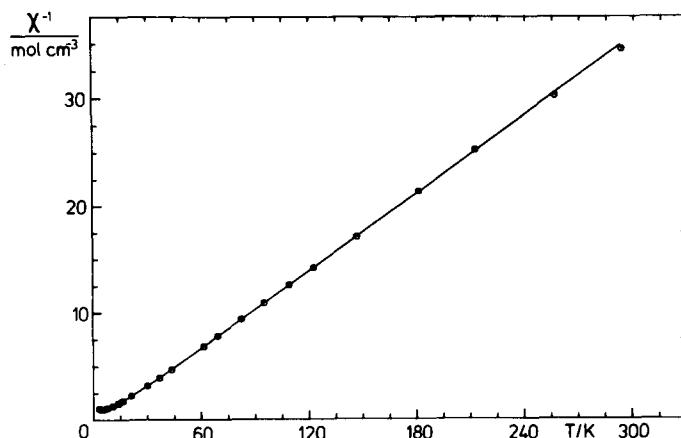


Abb. 2.  $(1/\chi_{\text{mol}})-T$ -Diagramme von  $\text{Eu}(\text{Mg}_{0,95}\text{Al}_{0,05})_{5,2}$ : ○○○, Meßwerte; —, beste Anpassung.

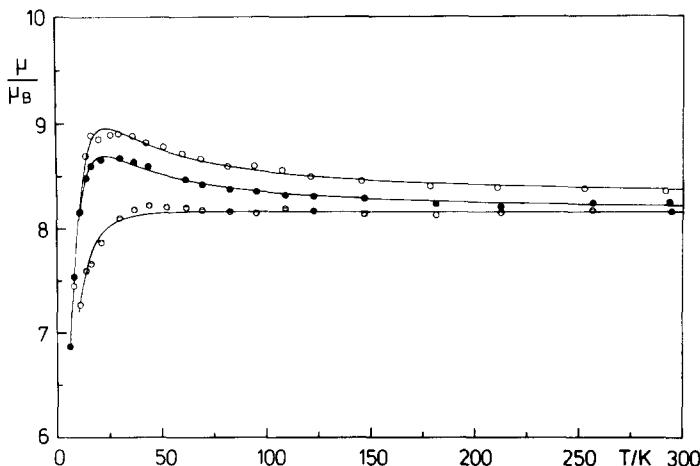


Abb. 3.  $\mu$ -T-Diagramme von  $\text{Eu}(\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x)_{5,2}$  mit  $x=0$  ( $\circ \circ \circ$ , obere Kurve); 0,05 ( $\bullet \bullet \bullet$ , mittlere Kurve) und 0,10 ( $\ominus \ominus \ominus$ , untere Kurve); —, beste Anpassungen.

TABELLE 4

$\text{Eu}(\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x)_{5,2}$ : Parameter-Werte aus den Anpassungsrechnungen

Parameter	$x=0$ [3]	$x=0,05$	$x=0,10$
<b>Magnetische Kenngrößen</b>			
$\mu_{\text{cw}}^{\text{a}}$	8,25(2)	8,11(2)	8,13(2)
$g$	2,078(4)	2,049(3)	2,048(5)
$J$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	0,46(3)	0,38(3)	0,28(4)
$\lambda$ ( $\text{mol cm}^{-3}$ )	-0,70(4)	-0,68(4)	-1,05(9)
$\Theta_p$ (K) <sup>b</sup>	7	4,5	0,5
$\Theta_p$ (intra) (K)	13	10,5	8,5
$\Theta_p$ (inter) (K)	-6	-6	-8
Temperatur-Bereich (K) <sup>c</sup>	8–292	10–294	13–295
$SQ^d$	0,82	0,41	0,45
$d(\text{Eu–Eu})$ (pm) <sup>e</sup>			
$d_1$	431	425	420
$d_2/d_3$	608/642	603/634	600/629

<sup>a</sup>Berechnet aus dem Anstieg der Curie–Weiss–Geraden (40–295 K).

<sup>b</sup>Ermittelt aus dem Curie–Weiss–Bereich.

<sup>c</sup>Bei den Rechnungen.

<sup>d</sup> $SQ = (FQ/n)^{1/2}$  mit  $FQ = \sum_{i=1}^n [\{\chi_{\text{exp}}(i) - \chi_{\text{theor}}(i)\}/\chi_{\text{exp}}(i)]^2$  ( $n$ =Zahl der Meßwerte).

<sup>e</sup>Zur Bezeichnung der Abstände siehe Abb. 1.

intermetallischer  $\text{Eu}(4f^7)$ -Verbindungen [14] beobachtet, gegenüber dem theoretischen Wert des freien  $\text{Eu}^{2+}$ -Ions von  $7,94 \mu_B$  etwas erhöht ( $\mu_{\text{cw}} = 8,11 \mu_B$  ( $x=0,05$ );  $\mu_{\text{cw}} = 8,13 \mu_B$  ( $x=0,10$ ); siehe Tabelle 4). Die paramagnetischen Curie-Temperaturen  $\Theta_p$  zeigen mit steigendem Aluminium-Gehalt einen charakteristischen Gang von 7 K ( $x=0$ ) über 4,5 K ( $x=0,05$ ) auf 0,5 K ( $x=0,10$ ),

d.h., die summarisch zunächst dominierende ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Momenten des Europiums wird bereits durch den Einbau von geringen Aluminium-Anteilen deutlich geschwächt bzw. nahezu kompensiert.

Da sich das magnetische Verhalten beider Phasen an das der reinen Magnesium-Verbindung anlehnt (siehe Abb. 3), erfolgt die weitere Analyse entsprechend zu EuMg<sub>5,2</sub>. Dort konnte, bedingt durch dominierende Wechselwirkungen in den Dreiecks-Baugruppen und des daraus folgenden charakteristischen Verlaufs der Suszeptibilitätskurve unterhalb des Curie-Weiss-Bereiches ( $T < 40$  K), der  $\Theta_p$ -Wert hinsichtlich der Effekte in und zwischen den Baugruppen aufgeschlüsselt werden [3]. Zur Auswertung wurde dabei – in Anlehnung an das in der Magnetochemie der Mehrkern-Komplexverbindungen übliche Verfahren – ein Modell verwendet, das die magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Eu(4f<sup>7</sup>; <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>)-Zentren innerhalb der Cluster im Heisenberg-Modell mit Hilfe des Operators

$$\hat{H} = -(2J/\hbar^2)(\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 + \hat{\mathbf{S}}_2 \cdot \hat{\mathbf{S}}_3 + \hat{\mathbf{S}}_3 \cdot \hat{\mathbf{S}}_1)$$

beschreibt, wobei  $\hat{\mathbf{S}}_1$ ,  $\hat{\mathbf{S}}_2$ ,  $\hat{\mathbf{S}}_3$  die Spinoperatoren der Zentren darstellen und  $J$  der sog. Austauschparameter ist. Wechselwirkungen zwischen einem Europium-Zentrum mit allen paramagnetischen Nachbarn außerhalb des eigenen Clusters werden in der Beziehung

$$1/\chi = 1/\chi' - \lambda$$

durch den Molekularfeld-Parameter  $\lambda$  erfaßt, wobei  $\chi'$  die magnetische Suszeptibilität des isolierten Dreiecksclusters bedeutet (weitere Einzelheiten siehe Lit. 3). Für  $\lambda$  gilt

$$\lambda = 2 \sum_j J'_j / (\mu_0 N \mu_B^2 g^2)$$

wobei  $J'_j$  ein Maß für die Wechselwirkung eines Europium-Zentrums mit dem  $j$ -ten Nachbarn außerhalb des eigenen Clusters darstellt und  $\mu_0$  die magnetische Feldkonstante,  $N$  die Avogadro-Konstante,  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton und  $g$  den Landé-Faktor bedeuten.

Bei den Anpassungsrechnungen werden die Parameter-Werte für  $g$ ,  $J$  und  $\lambda$  bestimmt (siehe Tabelle 4). Wie die in Abb. 2 und 3 eingezeichneten Kurven belegen, kann das Modell auch im Fall der Aluminium-haltigen Phasen den Verlauf der Meßdaten gut wiedergeben. Aus dem Vorzeichen der für  $J$  und  $\lambda$  erhaltenen Werte und den entsprechenden, auf die  $\Theta_p$ -Skala bezogenen Werte für  $\Theta_p(\text{intra})$  und  $\Theta_p(\text{inter})$  läßt sich ablesen, daß auch in den ternären Phasen die Effekte im Cluster ferromagnetisch und zwischen den Clustern antiferromagnetisch sind. Im einzelnen ergibt sich mit steigendem Aluminium-Gehalt eine Abnahme der  $J$ -Werte von 0,46(3) cm<sup>-1</sup> ( $x=0$ ) über 0,38(3) cm<sup>-1</sup> ( $x=0,05$ ) auf 0,28(3) cm<sup>-1</sup> ( $x=0,10$ ), während die  $\lambda$ -Werte mit -0,70(4) mol cm<sup>-3</sup> ( $x=0$ ), -0,68(4) mol cm<sup>-3</sup> ( $x=0,05$ ) und -1,05(9) mol cm<sup>-3</sup> ( $x=0,10$ ) zunächst konstant bleiben und dann bei der Aluminium-reichereren Phase stärker negativ werden. Die beobachtete Abfolge der  $\Theta_p$ -Werte ist somit einerseits auf eine kontinuierliche Schwächung der ferro-

magnetischen Kopplung innerhalb der Cluster, andererseits auf eine Verstärkung der antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Clustern bei Erhöhung des Aluminium-Anteils von 5 auf 10% zurückzuführen.

Der Trend in den für die magnetische Eu-Eu-Wechselwirkung erhaltenen Parameter-Werten  $J$ ,  $\lambda$  bzw.  $\Theta_p$ , der sich hinsichtlich der  $\Theta_p$ -Werte auch bei den Laves-Phasen  $\text{EuMg}_2$  ( $\Theta_p = 23 \text{ K}$  [15]) und  $\text{EuAl}_2$  ( $\Theta_p \approx 0 \text{ K}$  [16]) zeigt, sollte nach den gängigen Vorstellungen wesentlich durch die mit dem Einbau von Aluminium geänderten Leitungselektronen-Zustände bedingt sein ([4–6, 17]). Daneben sind aber auch andere indirekte Wechselwirkungen denkbar, die unter Beteiligung der unmagnetischen Atome (Superaustausch) verlaufen.

Weitere Informationen hinsichtlich des Mechanismus der Eu-Eu-Wechselwirkungen erwarten wir aus Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit. Aufschlußreich sind in diesem Zusammenhang entsprechende Messungen an Magnesium- und Aluminium-Legierungen des Erdalkali-Elements Calcium, das in bezug auf Elektronegativität und Atomgröße mit dem Pseudoerdalkali-Metall Europium eng verwandt ist (Elektronegativitäten nach Allred-Rochow: 1,01 (Eu), 1,04 (Ca); Atomradien: 204 pm (Eu), 197 pm (Ca)). Die Verwandtschaft zeigt sich z.B. bei den Laves-Phasen  $\text{CaMg}_2$  und  $\text{EuMg}_2$  bzw.  $\text{CaAl}_2$  und  $\text{EuAl}_2$  in auffallenden Parallelen hinsichtlich Struktur, Volumenkontraktion und Schmelzpunkt. Ca-Mg-Phasen haben ein typisch metallisches Verhalten mit einem niedrigen elektrischen Widerstand, der mit steigender Temperatur zunimmt, während bei Ca-Al-Phasen der Widerstand relativ hoch ist und mit steigender Temperatur abnimmt [18]; darüber hinaus zeigen Bandstruktur-Rechnungen an den Laves-Phasen  $\text{CaMg}_2$  [19] und  $\text{CaAl}_2$  [20, 21], daß im Einklang mit den jeweiligen Elektronegativitäten (1,23 (Mg), 1,47 (Al)) das Aluminium-Teilgitter im  $\text{CaAl}_2$  eine relativ hohe negative Ladung aufweist, im Gegensatz zum Magnesium-Teilgitter im  $\text{CaMg}_2$ . Auch im Falle der hier untersuchten Cluster-Verbindungen des Europiums sind daher neben den magnetischen Wechselwirkungen über die Leitungselektronen Rückwirkungen auf den Superaustausch dadurch zu erwarten, daß entsprechend der Zusammensetzung Ladungsänderungen im Mg-Al-Teilgitter erfolgen.

Ergänzend zu den Untersuchungen an den  $\text{Eu}(\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x)_{5,2}$ -Phasen ist geplant, den Magnetismus von entsprechenden Europium-Cluster-Verbindungen zu analysieren, die mit Lithium anstelle von Magnesium ein Element enthalten, das im Vergleich zu Magnesium und Europium eine niedrigere Elektronegativität (0,97) und eine kleinere Valenzelektronenzahl aufweist.

## Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie dankenswerterweise durch Sachmittel unterstützt. Unser Dank gilt darüber hinaus Herrn M. Deußen für die sorgfältig ausgeführten Suszeptibilitätsmessungen.

## Literatur

- 1 W. Mühlfordt, *Z. anorg. allg. Chem.*, **374** (1970) 174.
- 2 J. Eraßme und H. Lueken, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **43** (1987) 244.
- 3 H. Lueken, T. Brauers, J. Eraßme, M. Deußen, H. v. Löhniesen, A. Schröder, J. Wosnitza und C. Sauer, *J. Less-Common Met.*, **142** (1988) 221.
- 4 M. A. Rudermann und C. Kittel, *Phys. Rev.*, **96** (1954) 99.
- 5 T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.*, **16** (1956) 45.
- 6 K. Yoshida, *Phys. Rev.*, **106** (1957) 893.
- 7 W. Mühlfordt und W. Klemm, *J. Less-Common Met.*, **17** (1969) 127.
- 8 B. A. Frenz, in H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld und G. C. Bassi (eds.), *Computing in Crystallography*, Delft University Press, Delft, 1978.
- 9 *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch, Birmingham, 1974.
- 10 H. Lueken und W. Rohne, *Z. anorg. allg. Chem.*, **418** (1975) 103.
- 11 W. A. Moffatt, *The Handbook of Binary Phase Diagrams*, Genium Publishing Corporation, Schenectady, NY, 1984.
- 12 S. E. Haszko, *Trans. AIME*, **218** (1960) 958.
- 13 W. Klemm, H. Kock und W. Mühlfordt, *Angew. Chem.*, **76** (1964) 862.
- 14 K. H. J. Buschow, R. C. Sherwood und F. S. L. Hsu, *J. Appl. Phys.*, **49** (1978) 1510.
- 15 H. Lueken, *J. Less-Common Met.*, **76** (1980) 137.
- 16 K. H. Mader und W. E. Wallace, *J. Chem. Phys.*, **49** (1968) 1521.
- 17 K. H. J. Buschow, *J. Less-Common Met.*, **43** (1975) 55.
- 18 U. Mizutani, *Prog. Mater. Sci.*, **28** (1983) 97.  
U. Mizutani und T. Matsuda, *J. Phys. F*, **13** (1983) 2115.
- 19 S. S. Jaswal und J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **38** (1988) 7311.
- 20 J. Hafner und S. S. Jaswal, *Phys. Rev. B*, **38** (1988) 7320.
- 21 J. Hafner, in F. R. De Boer und D. G. Pettifor (eds.), *Cohesion and Structure*, Vol. 2: *The Structures of Binary Compounds*, North-Holland, Amsterdam, 1989, S. 214, 238.