

Pr₂CBBr: Ein Ferromagnet mit Pr₂C-Schichten

Pr₂CBBr: A Ferromagnet with Pr₂C Layers

Hansjürgen Mattausch, Reinhard K. Kremer und Arndt Simon

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart, Germany

Reprint requests to Dr. Hj. Mattausch. E-mail: Hj.Mattausch@fkf.mpg.de

Z. Naturforsch. **2009**, 64b, 371–374; received February 13, 2009

Single-phase Pr₂CBBr was prepared by heating a mixture of PrBr₃, Pr and C (1 : 5 : 3) to 1140 °C for 18 d. The crystal structure was investigated by X-ray single crystal diffraction (space group *P6₃/mmc*, *a* = 3.8071(3), *c* = 14.7787(12) Å). In the structure the Pr atoms form C-centered octahedra condensed into Pr₂C sheets *via* common edges; these sheets are separated by the Br atoms which are in a trigonal prismatic environment of Pr atoms. Pr₂CBBr is a black shiny compound with metallic conductivity. It is a ferromagnet with *T_c* = 13.8(5) K.

Key words: Praseodymium Carbide Bromide, Pr Octahedra, Metallic Conductivity, Ferromagnetism

Einleitung

Die Gadoliniumcarbidhalogenide der Zusammensetzung Gd₂CX (*X* = Cl, Br, I) kristallisieren in Abhängigkeit von *X* in zwei Strukturvarianten [1]. Es liegen jeweils Gd-C-Gd-Schichtpakete vor, die durch Halogenatomschichten unterschiedlich verknüpft sind. Die Umgebung der Cl-Atome durch die Gadoliniumatome ist trigonal antiprismatisch, die der Br- und I-Atome jedoch trigonal-prismatisch. Gd₂CCl ordnet antiferromagnetisch, Gd₂CBr und Gd₂CI ordnen ferromagnetisch. Die unterschiedlichen magnetischen Ordnungseigenschaften sind in einfacher Weise auf die strukturellen Unterschiede der Verbindungen zurückzuführen [2].

In dieser Mitteilung berichten wir über die Präparation, die Kristallstruktur sowie elektrische, thermische und magnetische Eigenschaften von Pr₂CBBr.

Experimenteller Teil

Ausgangsstoffe und Präparation

Als Ausgangsstoffe wurden sublimiertes Praseodymmetall, (99.99 %; Fa. Alfa – A. Johnson Matthey Company), Graphitpulver (reinst; Fa. Aldrich) und PrBr₃ eingesetzt (Pr mechanisch zerkleinert; PrBr₃ aus Pr₆O₁₁ nach der Ammoniumhalogenidmethode dargestellt [3] und in Ta-Gefäßen [4] destilliert; Graphitpulver im Hochvakuum bei 1075 °C (24 h) ausgeheizt). Sämtliche Edukte und Produkte wurden unter Argon in Schlenk-Gefäßen aufbewahrt und im Handschuhkasten (Fa. M. Braun) gehandhabt.

Die Reaktion erfolgte in Tantalampullen, die unter Argon gasdicht zugeschweißt und zum Schutz gegen Oxidation in Kieselglas eingeschmolzen waren. Pr₂CBBr entstand durch Tempern von 341 mg PrBr₃, 628 mg Pr und 33 mg C (Molverhältnis 1 : 5 : 3) bei optimierten Bedingungen (1140 °C und 18 d) röntgenrein. Diesem Präparat wurden Einkristalle und die Pulverproben für die weiteren Untersuchungen entnommen. Kristalle sind schwarz glänzend und gegenüber Feuchtigkeit empfindlich. An Luft zersetzt sich die Probe innerhalb von Sekunden.

Röntgendiffraktometrie

Röntgenpulverdiagramme wurden in modifizierter Guinier-Anordnung [5] (Imaging plates, Fuji BAS-5000) mit CuK_{α1}-Strahlung aufgenommen (Silicium als Standard). Zur Bestimmung der Gitterparameter wurden Pulverproben unter Argon in Glaskapillaren eingeschmolzen und auf einem Pulverdiffraktometer Stoe STADI P mit MoK_{α1}-Strahlung gemessen. Die Gitterparameter *a* = 3.808(1) und *c* = 14.778(2) Å stimmen befriedigend mit den aus der Einkristallmessung bestimmten Daten überein.

Einkristalle wurden unter getrocknetem Petroleum ausgesucht, unter Argon in Glaskapillaren eingeschmolzen und mittels Präzessions-Aufnahmen auf ihre Qualität überprüft. Intensitätsdaten wurden mit einem Flächendetektordiffraktometer (Stoe IPDS II) mit MoK_α-Strahlung gesammelt. Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturverfeinerung finden sich in Tabelle 1, die verfeinerten Atomkoordinaten, isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter in Tabelle 2.

Details zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, (Fax: +49-7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karls-

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Pr₂CBr.

Summenformel	Pr ₂ CBr
Molmasse [g/mol]	373.74
Farbe, Form	schwarz, Plättchen
Temperatur [K]	293(2)
Strahlung; Wellenlänge [Å]	MoK α ; 0.71073
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i> (Nr. 194)
Zelldimensionen [Å]	<i>a</i> = 3.8071(3), <i>c</i> = 14.7787(12)
Zellvolumen [Å ³]	185.50(3)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	6.69
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	36.5
<i>F</i> (000)	318
Kristallgröße [mm ³]	0.08 × 0.18 × 0.20
Diffraktometer	IPDS II (Stoe, Darmstadt)
Gemessener ϑ -Bereich [°]	2.76 ≤ ϑ ≤ 28.38
Indexbereich	−5 ≤ <i>h</i> ≤ 5, −5 ≤ <i>k</i> ≤ 5, −19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Anzahl d. gemessenen Reflexe	1529
Anzahl d. unabhängigen Reflexe / <i>R</i> _{int}	120 / 0.0459
Absorptionskorrektur	numerisch [7]
Max., min. Transmission	0.132, 0.021
Strukturlösung	Direkte Methoden [8]
Verfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate mit der vollen Matrix an <i>F</i> ² [9]
Daten / Parameter	120 / 9
Goodness-of-Fit für <i>F</i> ²	1.537
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	0.0203 / 0.0533
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (sämtliche Daten)	0.0207 / 0.0537
Restelektronendichte (max / min) [e Å ⁻³]	1.41 / −1.64

Tabelle 2. Lage, *z*-Parameter, isotrope (*U*_{eq}) und anisotrope Auslenkungsparameter [Å² × 10³] der Atome in Pr₂CBr; *U*₁₁ = *U*₂₂ = $\frac{1}{2}$ *U*₁₂, *U*₂₃ = *U*₁₃ = 0. *U*_{eq} wird als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten *U*_{*ij*}-Tensors berechnet. Der anisotrope Auslenkungsfaktor hat die Form exp{−2π²[*U*₁₁(*h**a*^{*})² + ... + 2*U*₁₂*h**k**a*^{*}*b*^{*}]}; in Klammern Standardabweichungen.

Atom	Lage	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{eq}	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₃₃
Pr	4 <i>f</i>	0.0929(1)	7(1)	6(1)	8(1)
Br	2 <i>d</i>	$\frac{3}{4}$	10(1)	10(1)	11(1)
C	2 <i>a</i>	0	14(3)	13(4)	16(1)

ruhe.de, http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/depot_anforderung.html) unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-420348 erhalten werden.

Messungen der physikalischen Eigenschaften

Der elektrische Widerstand von Pr₂CBr wurde an einer aus polykristallinem Material gepressten Tablette von ca. 500 mg Substanz (Durchmesser 8 mm, Dicke 2 mm) im Temperaturintervall 6 K ≤ *T* ≤ 300 K unter Helium nach der Vierpunktmethode bestimmt [6].

Die magnetische Suszeptibilität wurde in einem MPMS-Magnetometer (Fa. Quantum Design) mit variablem äußerem Magnetfeld (0.01, 0.1, 1, 3 und 7 T) an einer Pulverprobe von 9.6 mg gemessen. Hierzu war die Probe in ein Quarzglasrohr (Suprasil) unter Helium-Atmosphäre eingeschmolzen. Die spezifische Wärme wurde an einem Pulverpressling der Masse 1.0 mg bei Temperaturen zwischen 2.5 und 100 K (verschwindendes äußeres Magnetfeld) mittels einer Relaxationsmethode mit einem PPMS System (Fa. Quantum Design) gemessen.

Ergebnisse und Diskussion

Pr₂CBr ist mit Gd₂CX (*X* = Br, I) [1] isotyp und kristallisiert in der Raumgruppe *P*6₃/*mmc* mit den Gitterparametern *a* = 3.8071(3), *c* = 14.7787(12) Å. In Abbildung 1 ist die Kristallstruktur perspektivisch längs [0.5 0.7 −0.4] dargestellt. Die Pr-Atome umgeben einzelne Kohlenstoffatome oktaedrisch. Solche Pr₆C-Oktaeder sind über Kanten zu Schichten verknüpft. Benachbarte Pr-C-Pr-Schichten sind über Einzelschichten aus Br-Atomen miteinander verbunden. Hierbei koordinieren die Bromatome die Kanten der Metalloktäeder in trigonal prismatischer Umgebung, d.h. sie befinden sich über den Tetraederlücken der Pr-Doppelschicht. Es liegt die Schichtfolge ...*Aβ**cαBαcβA*... (*A*, *B* = Br, *α*, *β* =

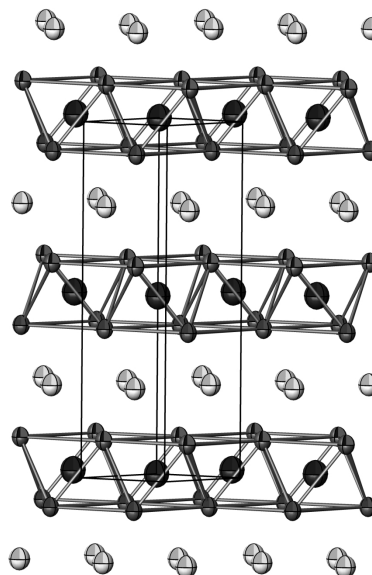


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von Pr₂CBr längs [0.5 0.7 −0.4]. Die Auslenkungsellipsoide der Atome sind mit 99 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Pr: grau, Br: hellgrau, C: schwarz.

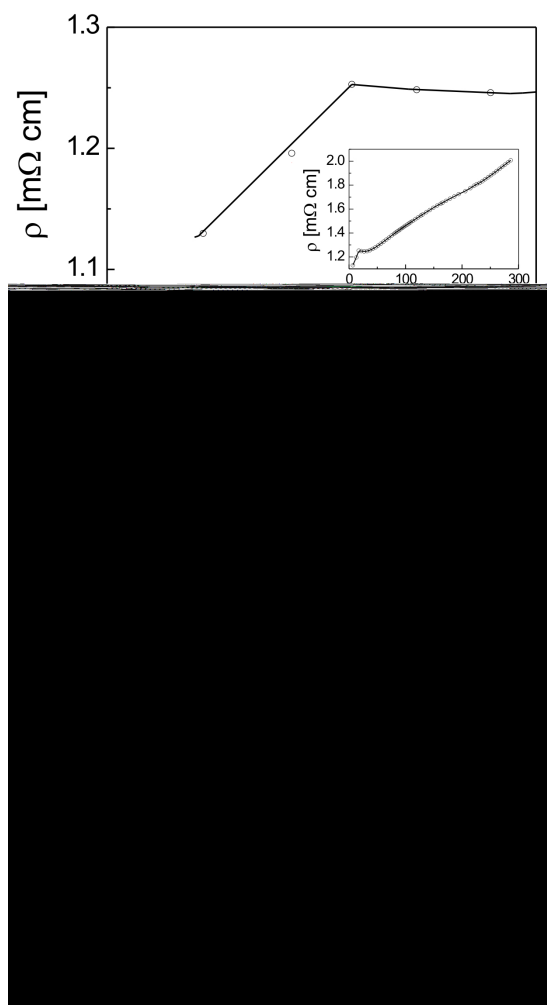


Abb. 2. Physikalische Eigenschaften von Pr₂CBr. Oben: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands ρ [mΩ cm] im Bereich $6 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$; Einschub $6 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$; Mitte: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ_{mol} [cm³ mol⁻¹] im Bereich $6 \text{ K} \leq T \leq 30 \text{ K}$. Es sind die Abkühl- [mit äußerem Feld (fc)] und Aufheizkurven [ohne äußeres Feld (zfc)] gezeigt. Der Einschub zeigt die reziproke Molsuszeptibilität $1/\chi_{\text{mol}}$ [mol cm⁻³] im Bereich $6 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$; unten: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme C_p [J mol⁻¹ K⁻¹] im Bereich $6 \text{ K} \leq T \leq 30 \text{ K}$.

Pr, c = C) vor. Die Atomabstände innerhalb der Schichten entsprechen der Gitterkonstanten a . Die Abstände der Pr-Atome zwischen den Schichten betragen 3.518(1) Å, die Pr-Br-Abstände 3.197(1) Å und die Pr-C-Abstände 2.592(1) Å. Die Winkel zwischen den Bromatomen und den Praseodymatomen benachbarter Schichten sind $3 \times 93.1^\circ$ und $6 \times 139.8^\circ$.

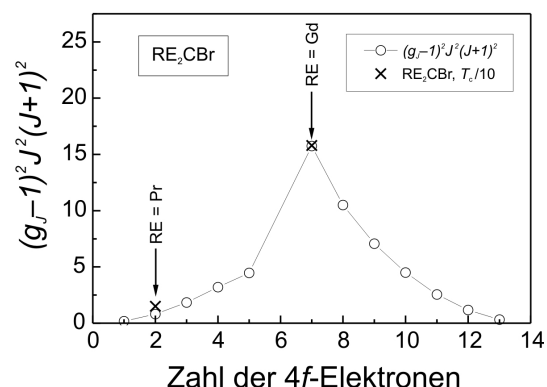


Abb. 3. De-Gennes-Auftragung der Curie-Temperatur T_c von Pr₂CBr und Gd₂CBr über die Größe $(g_J - 1)^2 J^2 (J + 1)^2$. Die Beträge der Curie-Temperaturen wurden durch 10 geteilt, so dass die Curie-Temperatur von Gd₂CBr mit dem de-Gennes-Faktor übereinstimmt.

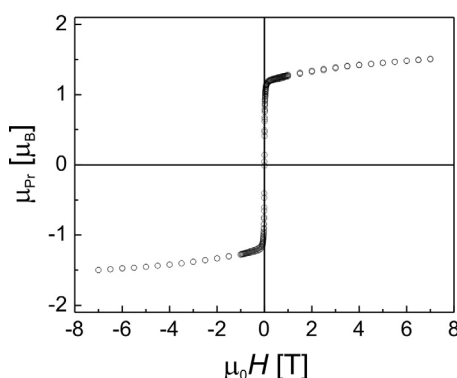


Abb. 4. Magnetisierung von Pr₂CBr pro Pr-Atom bei 2 K als Funktion des äußeren Magnetfelds.

Nach der Ladungsbilanz $(\text{Pr}^{3+})_2\text{C}^{4-}\text{Br}^- \cdot \text{e}^-$ liegt ein Praseodymethanidbromid vor, allerdings nicht als einfache Valenzverbindung, sondern mit einem überschüssigen Valenzelektron. Dies erklärt den Metallglanz der Kristalle und wird durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit bestätigt (Abb. 2, oben). Der elektrische Widerstand nimmt kontinuierlich von 2.2 auf 1.3 mΩ cm von Raumtemperatur bis $\approx 15 \text{ K}$ ab, um danach abrupt auf 1.1 mΩ cm abzusinken. Bei 13.8(5) K ordnet Pr₂CBr ferromagnetisch (Abb. 2, Mitte). Ferner zeigt sich der magnetische Übergang in der spezifischen Wärme C_p durch eine λ -Anomalie im C_p/T -Diagramm (Abb. 2, unten). Aufgrund der kristallographischen Anordnung Pr-Br-Pr war ferromagnetische Ordnung zu erwarten [2], wie sie auch bei Gd₂CX ($X = \text{Br}, \text{I}$) [1] beobachtet wird. Von Raumtemperatur bis 16 K folgt $1/\chi$

dem Curie-Weiss-Gesetz mit positiver paramagnetischer Curie-Temperatur $\theta_{CW} = 16$ K entsprechend vorherrschend ferromagnetischer Austauschkopplung. Für das effektive magnetische Moment berechnet man aus den Hochtemperaturdaten $\mu_{\text{eff}} = 3.5 \mu_B/\text{Pr-Atom}$ in guter Übereinstimmung mit dem Moment eines freien Pr³⁺-Ions in $4f^2$ Konfiguration ($3.58 \mu_B$ für den Grundzustand ³H₄). Die Curie-Temperaturen von Pr₂CBr und Gd₂CBr skalieren gut mit dem de Gennes Faktor $(g_J - 1)^2 J^2 (J + 1)^2$, was darauf hinweist, dass die Austauschkopplung zwischen den Spins der Selten-Erd-Ionen entlang der $4f$ -Reihe in etwa konstant ist. Pr₂CBr zeigt eine fast rechteckige Magnetisierungskurve mit nahezu verschwindend kleiner Hys-

teresis, charakteristisch für einen weichen Ferromagneten (Abb. 4). Die Sättigungsmagnetisierung bei 2 K entspricht einem Sättigungsmoment von $1.52 \mu_B$ pro Pr-Atom. Die Abweichungen vom Moment des freien Pr³⁺-Ions ($g_J J = 16/5 \mu_B$) lassen sich zwanglos durch Kristallfeldaufspaltungen des ³H₄-Grundterms erklären.

Dank

Frau C. Kamella danken wir für die Anfertigung der Abbildungen, Frau G. Siegle für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit, Frau E. Brücher für die Suszeptibilitätsmessungen, Herrn Dr. C. Hoch für die Einkristallmessung und Herrn R. Eger für die Probenpräparationen.

-
- [1] C. Bauhofer, Hj. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer, A. Simon, *J. Less-Common Met.* **1990**, 167, 65–79.
 - [2] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Wiley, New York, **1963**.
 - [3] G. Meyer, P. Ax, *Mater. Res. Bull.* **1982**, 17, 1447–1455.
 - [4] K. Ahn, B. J. Gibson, R. K. Kremer, Hj. Mattausch, A. Stolovits, A. Simon, *J. Phys. Chem.* **1999**, B103, 5446–5453.
 - [5] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* **1970**, 3, 11–18.
 - [6] L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* **1958**, 13, 1–9.
 - [7] X-SHAPE (version 1.03), Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt (Germany) **1998**.
 - [8] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
 - [9] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.