

NEW MAGNETIC STRUCTURE IN $\text{TbMn}_{0.33}\text{Ge}_2$ COMPOUND

A. Gil¹, A. Szytuła²

¹Institute of Technical Education, Pedagogical University
Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

²Institute of Physics, Jagiellonian University
Reymonta 4, 30-059 Kraków

ABSTRACT

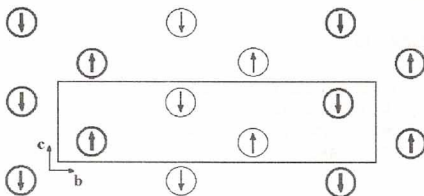
A study of the magnetic structure of $\text{TbMn}_{0.33}\text{Ge}_2$ has been made using a neutron diffractometer of better resolution and new results have been obtained. The paramagnetic neutron diffraction data confirmed the CeNiSi_2 – type of crystal structure reported earlier for this compound. The magnetic moments are located on terbium. At 1.5 K Tb magnetic moments have two components: a collinear and sine wave modulated one so the magnetic order at this temperature has a complex character. With increasing temperature, the change of the magnetic structure to the new sine wave modulated one is observed near the Néel temperature $T_N=28$ K.

WPROWADZENIE

Trójskładnikowe związki ziem rzadkich typu RTX_2 (gdzie R – pierwiastek ziemi rzadkiej, T – pierwiastek grupy 3d i X = Si, Ge, Sn) krystalizują w strukturze rombowej typu CeNiSi_2 [1] (grupa przestrzenna Cmcm). Reprezentują różnorodne struktury magnetyczne, których badanie jest tematem wielu prac (patrz bibliografia w [2]).

Badania rentgenowskie [3] i neutronograficzne [4] potwierdziły, że związki RMn_xGe_2 mają zdeformowaną strukturę krystaliczną typu CeNiSi_2 . Badania podatności magnetycznej i dyfrakcji neutronów pokazują, że związki z R = Nd, Gd – Ho są antyferromagnetykami z prostą kolinearną strukturą w niskich temperaturach [4].

Związek $\text{TbMn}_{0.33}\text{Ge}_2$ był wcześniej prezentowany jako kolinearny antyferromagnetyk (rys. 1) w temperaturze 4.2 K [4] w oparciu o badania wykonane przy użyciu dyfraktometru DN 500 w IEA w Swierku.



Rys. 1. Struktura magnetyczna $\text{TbMn}_{0.33}\text{Ge}_2$ w projekcji na płaszczyznę (100). Pogrubione kółka odpowiadają jonom Tb w $x=0$, a cienkie – $x=1/2$

Obecnie badania zostały powtórzone na wysokiej klasy dyfraktometrze E6 zainstalowanym przy reaktorze BER II w Instytucie im. O. Hahn i L. Meitner w Berlinie, który wyposażony jest w detektory wielokanałowe. Posiada również możliwość otrzymania pełnego widma dyfrakcyjnego w różnych temperaturach co umożliwia prześledzenie temperaturowej zmiany natężenia i pozycji refleksów magnetycznych.

WYNIKI POMIARÓW

Badania zostały przeprowadzone na tej samej próbce co poprzednio [4]. Długość fali wiązki neutronów wynosiła 2.44 Å. Wyniki zostały opracowane przy użyciu programu FULLPROF [5] bazującego na metodzie Rietvelda.

Strukturę krystaliczną analizowano w oparciu o wyniki badań neutronograficznych wykonanych w fazie paramagnetycznej w temperaturach 28 i 35 K (rys. 2). Analiza tych danych potwierdziła, że rozkład atomów w komórce związku $\text{TbMn}_{0.33}\text{Ge}_2$ opisuje grupa przestrzenna Cmcm . Poszczególne atomy zajmują pozycje 4 (c):

$0, y, \frac{1}{4}$; $0, -y, \frac{3}{4}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}$;

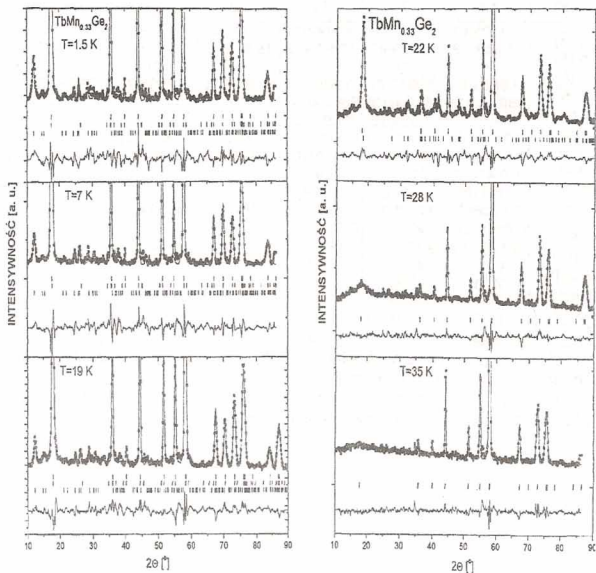
z różnymi wartościami parametru y (Tabela 1).

Tabela 1. Określone parametry struktury krystalicznej i magnetycznej TbMn_{0.33}Ge₂

T (K)	1.5	7	19	22	24	28	35
a (Å)	4.1105(6)	4.1177(6)	4.1144(5)	4.1146(5)	4.1149(8)	4.1145(13)	
b (Å)	15.8682(2)	15.8896(2)	15.8760(2)	15.8761(2)	15.8763(3)	15.8736(5)	4.1143(15)
c (Å)	9)	7)	2)	2)	0)	1)	15.8794(6)
V (Å ³)	3.9886(6)	3.9917(6)	3.9887(5)	3.9895(5)	3.9905(7)	3.9905(10)	0)
y _{Tb}	260.16(13)	261.14(13)	260.54(12)	260.61(12)	260.70(16)	260.63(25)	3.9907(12)
y _{Mn}	0.0987(12)	0.1004(12)	0.0997(8)	0.1003(9)	0.1015(9)	0.1053(7)	260.72(27)
y _{Ge1}	0.3178(15)	0.3046(15)	0.3170(69)	0.3125(37)	0.3001(42)	0.2997(7)	0.1042(9)
y _{Ge2}	0.4513(18)	0.4498(18)	0.4501(6)	0.4518(5)	0.4498(5)	0.4484(5)	0.2994(52)
μ ₁ (μ _B) ^a	0.7448(17)	0.7457(15)	0.7497(8)	0.7519(9)	0.7515(7)	0.7493(6)	0.4499(10)
k _x	6.95(10)	6.94(10)	4.93(4)				0.7480(8)
k _y	0.6885(6)	0.6905(6)	0.6891(7)	0.1097(4)	0.1134(6)		
k _z	0.0660(30)	0.0658(30)	0.0729(42)	0	0		
μ ₂ (μ _B) ^b	0.1701(8)	0.1722(8)	0.1693(11)	0	0		
R _{Bragg} (%)	4.5(2)	4.3(2)	3.03(13)	3.7(1)	3.1(1)		
R _{prof.} (%)	2.01	1.95	3.85	3.89	2.05	5.95	
R _{mag. 1} (%)	1.58	1.79	3.14	4.05	1.87	7.17	4.47
R _{mag. 2} (%)	3.67	4.97	6.75				7.41
	48.0	42.5	48.2	19.3	28.9		

^a μ₁, R_{mag. 1} (%) – moment magnetyczny Tb i czynnik dopasowania dla kolinearnej struktury magnetycznej

^b μ₂, R_{mag. 2} (%) – moment magnetyczny Tb i czynnik dopasowania dla struktury magnetycznej modulowanej sinusoidalnie



Rys. 2. Obserwowane, obliczone i różnicowe neutronogramy związku $\text{TbMn}_{0.33}\text{Ge}_2$ określające stan paramagnetyczny w temperaturze 28 i 35 K i magnetyczny w temperaturze 1.5 ; 7; 19 i 22 K

W temperaturze 28 K obserwuje się szeroki pik w pobliżu $2\theta = 18^\circ$ świadczący o pojawieniu się krótko-zasięgowego uporządkowania w tej temperaturze.

W niższych temperaturach (1.5 – 19 K) obserwuje się 2 rodzaje refleksów magnetycznych. Dominujący wkład do intensywności odpowiada sieci odwrotnej przestrzennie centrowanej z wektorem propagacji $k_1 = 0$. Momenty magnetyczne Tb są zlokalizowane w następujących pozycjach sieci krystalicznej:

$S_1 (0, y, \frac{1}{4})$; $S_2 (0, -y, \frac{3}{4})$; $S_3 (\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4})$; $S_4 (\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4})$.

Dla atomów Tb obsadzających pozycje 4(c) grupy przestrzennej C_{mcm} możliwe są trzy modele kolinearnych struktur antyferromagnetycznych:

$$G = S_1 - S_2 + S_3 - S_4$$

$$C = S_1 + S_2 - S_3 - S_4$$

$$A = S_1 - S_2 - S_3 + S_4$$

lecz analiza otrzymanych neutronogramów wskazuje na uporządkowanie typu G. Brak refleksu M001 świadczy o tym, że moment magnetyczny leży wzdłuż osi c. Moment magnetyczny Tb wynosi $6.95 \mu_B$ w temperaturze 1.5 K i w pozycjach $\pm(0, y, \frac{1}{4})$ ma przeciwne znaki [4].

Odpowiedź na pytanie, czy istnieje zlokalizowany moment magnetyczny na Mn jest niemożliwe na obecnym etapie badań.

Pojawiające się małe refleksy w otoczeniu refleksu 020 były analizowane przy pomocy programu FULLPROF dla następujących modeli uporządkowań magnetycznych w podsieci Tb lub Mn:

struktura sinusoidalnie modulowana,

struktura helikoidalna.

Najlepsze dopasowanie wyników eksperymentalnych i obliczeniowych uzyskano dla struktury modulowanej z wektorem falowym $k = (0.6885; 0.0660; 0.1701)$ i momentem magnetycznym zlokalizowanym na Tb.

Podsumowując, struktura magnetyczna $TbMn_{0.33}Ge_2$ składa się ze:

struktury kolinearnej antyferromagnetycznej typu G_z , z momentem magnetycznym równoległym do osi c i równym $6.95 \mu_B$,

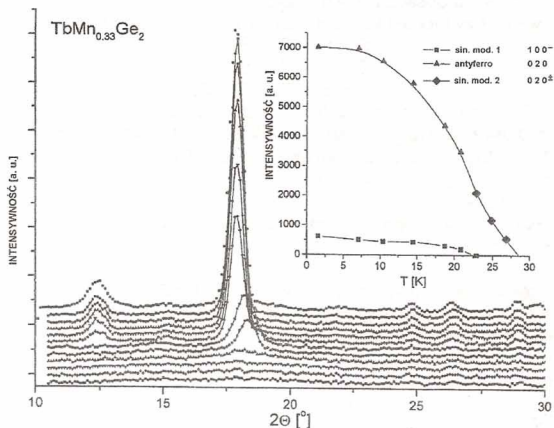
struktury modulowanej sinusoidalnie, z momentem równoległym do osi a i równym $4.5 \mu_B$.

Całkowity moment magnetyczny Tb wynosi $8.2 \mu_B$ i jest bliski momentowi dla swobodnego jonu Tb^{3+} ($9 \mu_B$).

Rys. 3 przedstawia fragmenty neutronogramów związku $TbMn_{0.33}Ge_2$ w zakresie kątów 10° – 30° i temperatur 15–35 K. Insert przedstawia zależność temperaturową intensywności refleksów magnetycznych. Widać wyraźną zmianę intensywności refleksów magnetycznych w pobliżu temperatury $T_i = 21$ K. W tej temperaturze intensywność satelity przy kącie $2\theta = 12.4^\circ$ maleje do 0 podczas gdy ostry refleks odpowiadający strukturze kolinearnej przy $2\theta = 17.6^\circ$ zmienia swoją pozycję kątową. Magnetyczne refleksy obserwowane w temperaturach 22 i 24 K zostały wywskaznikowane przy użyciu wektorów falowych odpowiednio:

$$k_{(22\text{ K})} = (0.1097; 0; 0)$$

$$k_{(24\text{ K})} = (0.1134; 0; 0).$$



Rys. 3. Neutronogramy związku $\text{TbMn}_{0.33}\text{Ge}_2$ w zakresie kątów $2\theta = 10\text{--}30^\circ$ i temperatur 1.5–35 K. Inset przedstawia zależność temperaturową intensywności refleksu 020 odpowiadającego kolinearnej strukturze magnetycznej i refleksu 100° i 020° odpowiadających strukturze modulowanej sinusoidalnie

Najlepsze dopasowanie obserwowanych i obliczonych intensywności uzyskuje się przy założeniu struktury modulowanej i antyferromagnetycznej typu G_z z momentem magnetycznym równym $3.7 \mu_B$ w 22 K i $3.1 \mu_B$ w 24 K.

Temperaturowa zależność intensywności refleksów magnetycznych 020 i 020° pozwoliła określić temperaturę Néela równą 28 K (inset rys. 3). Powyżej tej temperatury obserwuje się szeroki refleks odpowiadający efektowi krótko-zasięgowego uporządkowania.

DYSKUSJA WYNIKÓW

Wyniki pomiarów wykonanych na lepszym dyfraktometrze prezentowane w niniejszej pracy wskazują na bardziej złożoną strukturę magnetyczną związku $\text{TbMn}_{0.33}\text{Ge}_2$: kolinearna struktura antyferromagnetyczna w niskich temperaturach i modulowana sinusoidalnie w pobliżu temperatury Néela. Niskotemperaturowa struktura magnetyczna jest podobna do obserwowanej w izostrukturnalnym związku TbNi_xGe_2 ($x=0.6$ i 0.8) [9]. W pracy tej poniżej temperatury Néela uporządkowanie magnetyczne opisują dwa wektory

falowe $k_1 = 0$ i $k_2 = (0.237; 0; 0.2941)$ i autorzy sugerują złożoną strukturę magnetyczną w niskich temperaturach lub obecność jakiegoś ze znanych związków dwuskładnikowych Tb-Ge lub Tb-Ni lub trójskładnikowych Tb-Ni-Ge, które mają temperaturę uporządkowania bliską $T_1 = 21$ K. Występowanie kilku obcych faz w naszej próbce nie jest wykluczone.

Badania neutronograficzne przeprowadzone dla $\text{TbMn}_{0.33}\text{Ge}_2$ prezentowane w tej pracy pokazują również przejście fazowe do nowej sinusoidalnie modulowanej struktury magnetycznej w pobliżu T_N . Efekt ten został również zaobserwowany w innych międzymetalicznych związkach [10]. Może on być wynikiem zależności energii swobodnej od temperatury dla różnych wektorów falowych.

LITERATURA

- O.P. Bodak, E.I. Gładyshevskii, Sov. Phys. Crystallogr. 14 (1970) 859.
Szytuła, in: K.H.J. Buschow (Ed), Handbook of Magnetic Materials, Vol. 6, Elsevier, Amsterdam, 1991, p. 85.
M. Francois, G. Venturini, B. Malaman, B. Roques, J. Less-Common Metals 160 (1990) 197.
Gil, J. Leciejewicz, K. Maletka, A. Szytuła, Z. Tomkowicz, K. Wojciechowski, J. Magn. Magn. Mater. 129 (1994) L155.
J. Rodriguez-Carvajal, Physica B 192 (1993) 55.
V.G. Sears, Neutron News 3 (1992) 26.
A.J. Freeman, J.P. Desclaux, J. Magn. Magn. Mater. 12 (1979) 11.
E.F. Bertaut, Acta Crystallogr. A 24 (1968) 217.
P. Schobinger-Papamantellos, K.H.J. Buschow, C. Ritter, J. Alloys Comp. 287 (1999) 51.
D. Gignoux, D. Schmitt, Phys. Rev. B48 (1993) 12682.