

PrMn_{1.6}Fe_{0.4}Ge₂ Alaşımının Curie Sıcaklığı Üzerindeki Antiferromanyetik Yapısı

İlker DİNÇER¹

Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Fizik Mühendisliği Bölümü, 06100 Beşevler-Ankara, Türkiye,

Özet: ThCr₂Si₂-tipi kristal yapılı PrMn_{1.6}Fe_{0.4}Ge₂ alaşımının manyetik özelliği ve manyetik yapısı zayıf alan mıknatıslanma ölçümü ve nötron toz kırınımı ile incelenmiştir. Düşük alan mıknatıslanma ölçümleri Curie sıcaklığının üzerinde antiferromagnetik düzenlenimin olduğunu göstermektedir. Bu antiferromagnetik düzenlenimin manyetik yapısı, Curie sıcaklığı $T_C^{inter} = 230$ K' in üzerinde değişik sıcaklıklarda nötron toz kırınımı ile belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Manyetik ölçümler; Manyetik yapı; Nötron toz kırınımı

Antiferromagnetic Structure of the PrMn_{1.6}Fe_{0.4}Ge₂ Compound above Curie Temperature

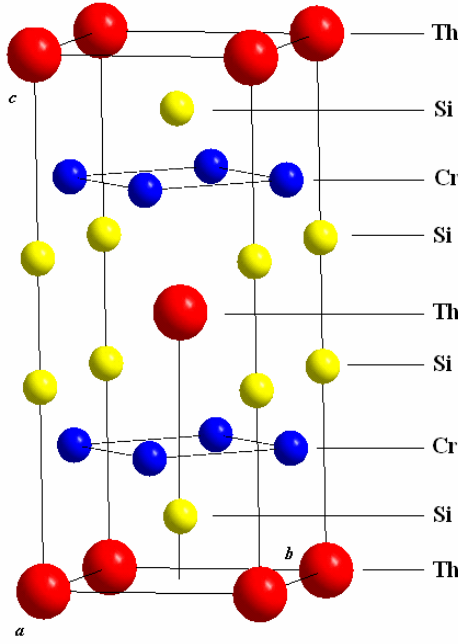
Abstract: The magnetic properties and structure of PrMn_{1.6}Fe_{0.4}Ge₂ compound that crystallize in ThCr₂Si₂-type tetragonal structure (space group: *I4/mmm*) have been investigated by magnetic measurements and neutron diffraction experiments. The result of magnetic measurements in a weak external field shows that there is an antiferromagnetic ordering above Curie temperature. The magnetic structure of this antiferromagnetic ordering has been determined by powder neutron diffraction at the different temperature above Curie temperature $T_C^{inter} = 230$ K.

Key words: Magnetic measurements; Magnetic structure; Neutron powder diffraction

1. Giriş

Son yıllarda RT₂X₂ (R: Y, La ve nadir yer elementi; T: 3d, 4d ve 5d geçiş metali; X: Si ya da Ge) alaşımları yoğun olarak çalışılmaktadır [1-2 ve içindeki kaynaklar]. Bu alaşımlar ThCr₂Si₂-tipi hacim merkezli tetragonal (uzay grubu: *I4/mmm*) kristal yapısına sahiptirler (Şekil 1). Bu kristal yapıda R, T, ve X atomları c-ekseni boyunca R-X-T-X-R şeklinde sıralanmışlardır. Bu atomlar sırasıyla 2a (0, 0, 0), 4d (0, 1/2, 1/4) ve 4e (0, 0, z_{Ge}) konumlarında bulunurlar. z_{Ge} parametresi birim hücrenin a ve c değerine bağlıdır ve yaklaşık olarak 0.38 değerindedir [3].

¹ E-mail: idincer@eng.ankara.edu.tr



Şekil 1. Doğal tabakalı ThCr₂Si₂-tipi kristal yapı.

RMn₂X₂ alaşımları Mn altörgüsünün ferromagnetik ya da antiferromagnetik olarak düzenlenmesinden dolayı, diğer geçiş metal alaşımlardan farklı bir grupta incelenir. Bu alaşımların manyetik özellikleri ve yapıları, mıknatıslanma ölçümleri, Mössbauer spektroskopi ve nötron toz kırınım yöntemleri ile incelenmiştir [4-8]. Bu çalışmalara göre, bu alaşımlardaki Mn alt örgüsünün manyetik düzenleniminin, tabaka içi Mn-Mn uzaklığına, yani birim hücre parametresi a' ya çok duyarlı olduğu bulunmuştur. $d_{Mn-Mn}^a > 2.87 \text{ \AA}$ ($a > 4.06 \text{ \AA}$) ise, Mn manyetik düzenlenimi c -ekseni boyuca ferromanyetik (Curie sıcaklığı T_C^{inter}) olmakta ve tersi durumda $d_{Mn-Mn}^a < 2.87 \text{ \AA}$ ($a < 4.06 \text{ \AA}$) ise, antiferromanyetik olmaktadır (Néel sıcaklığı T_N^{inter}). Ancak 1990'lı yıllardaki nötron toz kırınım ve Mössbauer çalışmalara göre, bu alaşımların manyetik yapılarının oldukça karışık olduğu görülmüştür [5-8]. Bu çalışmalara göre d_{Mn-Mn}^a uzaklığına bağlı olarak, ferromanyetik yapı eğik ve antiferromanyetik yapılar ise eğik ve çizgiseldir. Ayrıca Curie sıcaklığı T_C^{inter} , in üzerinde manyetik yapı tabaka içi antiferromanyetiktir. Bu antiferromanyetizmanın Néel sıcaklığı ise, T_N^{intera} , dir. Bu alaşımlardaki ferromanyetik (ya da antiferromanyetik) düzenlenim eğik ya da konik ferromanyetik (ya da antiferromanyetik) düzenlenim olabilmektedir.

Son yıllarda yapılan RMn₂X₂ ve R_{1-x}R'_xMn₂X₂ alaşımlarının manyetik özellikleri üzerine yapılan çalışmlar, bu alaşımlardaki Mn manyetik düzenlenimi için řu koşulları ortaya koymuştur.

1. $d_{Mn-Mn}^a > 2.87 \text{ \AA}$ ($a > 4.06 \text{ \AA}$): tabaka içi ab düzleminde antiferromanyetik düzenlenim; tabakalar arası ferromanyetik düzenlenim,
2. $84 \text{ \AA} < d_{Mn-Mn}^a < 2.87 \text{ \AA}$ ($4.02 \text{ \AA} < a < 4.06 \text{ \AA}$): tabaka içi ab düzleminde antiferromanyetik düzenlenim; tabakalar arası antiferromanyetik düzenlenim,
3. $d_{Mn-Mn}^a < 2.84 \text{ \AA}$ ($a < 4.02 \text{ \AA}$): tabakalar arası antiferromanyetik düzenlenim,

RMn₂X₂ ve R_{1-x}R'_xMn₂X₂ alaşımlarında, R nadir yer elementi manyetik momentleri düşük sıcaklıklarda yaklaşık 100 K'in altında düzenlenmektedir. Eğer R hafif nadir yer elementi (R: La, Ce-Sm) ise nadir yer elementinin manyetik düzenlenimi ferromanyetiktir. Nadir yer elementi alt örgüsünün manyetik momentleri Mn momentlerine paraleldir ve Mn manyetik düzenlenimi de tabakalar arası ferromanyetiktir. Nadir yer elementi ağır nadir yer elementi (R: Y,

Gd-Lu) ise, nadir yer elementinin manyetik düzenlenimi ferromanyetik ve Mn manyetik düzenlenimine zıt paraleldir. Bu durumda Mn manyetik düzenlenimi, komşu Mn tabakaları arasında ferromanyetik olmaktadır [1-8].

Bu çalışmada, ThCr_2Si_2 -tipi kristal yapıya sahip $\text{PrMn}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Ge}_2$ alaşımının Curie sıcaklığı üzerindeki antiferromanyetik yapısının varlığı zayıf alan mıknatıslanma ve nötron toz kırınımı ile incelendi.

2. Deneysel Bilgi

$\text{PrMn}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Ge}_2$ alaşımı ark ergitme fırınında su soğutmalı Cu pota içinde Ar atmosferinde elde edilmiştir. Alaşımı oluşturan elementlerin saflıkları sırasıyla Pr için 99.9%, Mn ve Fe için 99.98% ve Ge için 99.9999%'dur. Ergitme işlemi sırasında kütle kaybını dengelemek için 3% fazla Mn kullanılmış ve ergitme işlemi homojenliği sağlamak için 4 kez yapılmıştır.

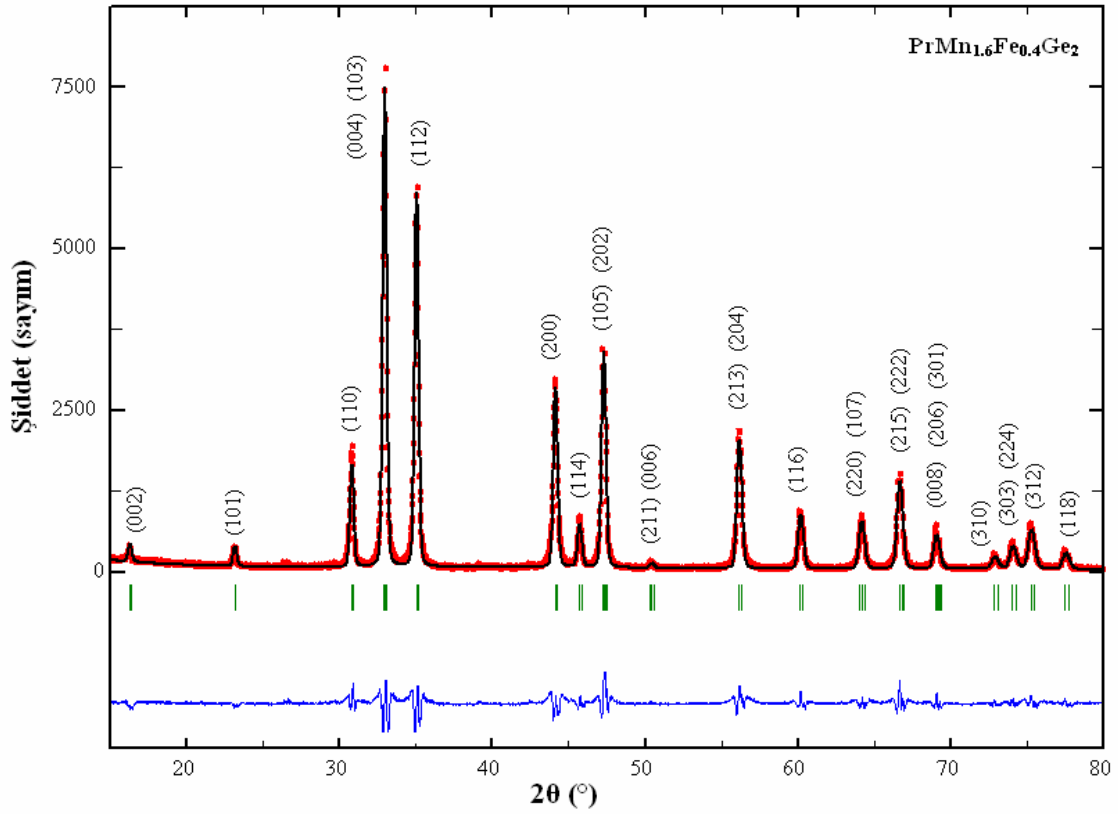
Alaşımın kristal yapısını belirlemek için x-ışını toz kırınım deneyi ikincil monokromatörlü *Rigaku D-max 2200* toz kırınım kırınım metresinde Cu-K α ışınımı kullanılarak, oda sıcaklığında yapılmıştır. Bu alaşımın manyetik özelliklerini belirlemek için, manyetik ölçümler 300-550 K sıcaklık aralığında *VSM (Vibrating Sample Magnetometer)* ve 5-350 K sıcaklık aralığında *PPMS (Physical Properties Measurement System)*'de yapılmıştır. 5-350 K sıcaklık aralığındaki manyetik ölçümler sıfır alan soğutmalı (SAS) ve alan soğutmalı (AS) olmak üzere iki farklı şekilde yapılmıştır.

Manyetik yapıları belirlemek için, nötron toz kırınım deneyleri 235-308 K sıcaklık aralığında değişik sıcaklıklarda yapılmıştır. Nötron kırınım desenleri Fransa'nın Saclay-Paris şehrindeki Laboratoire Léon Brillouin-LLB araştırma merkezinde çift eksenli çok sayıcılı G4.1 kırınım metresinde $15^\circ \leq 2\theta \leq 95^\circ$ (2θ adım aralığı 0.1°) aralığında, $\lambda = 2.42 \text{ \AA}$ dalga boylu nötronlar kullanılarak alınmıştır. Nötron toz kırınım deneylerinde standart vanadyum (V) örnek tutucu kullanıldı. Nötron toz kırınım desenleri, aynı anda hem kristal hem de manyetik yapının arıtımının yapılabildiği *Rietveld* yönteminin kullanıldığı *FullProf* [9] bilgisayar programı ile incelenmiştir. Skala faktörü, taban sayımı, birim hücre parametreleri a ve c, Z_{Ge} değeri, ısıl titreşim parametresi ve Mn atomunun manyetik momenti arıtılmıştır.

3. Sonuç ve Tartışma

$\text{PrMn}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Ge}_2$ alaşımının x-ışını toz kırınım deseninin *FullProf* arıtımına göre, bu alaşım ThCr_2Si_2 -tipi hacim merkezli tetragonal (uzay grubu $I 4/mmm$) yapıda kristallenmiştir ve ikinci bir faz tespit edilmemiştir. Bu alaşım için arıtılmış x-ışını toz deseni Şekil 2' de verilmiştir. *Rietveld* arıtımı sonucunda oda sıcaklığında bu alaşımın birim hücre parametreleri $a = 4.101(1) \text{ \AA}$ ve $c = 10.872(2) \text{ \AA}$, c/a oranı $c/a = 2.651$, tabaka içi Mn-Mn uzaklığı $d_{\text{Mn-Mn}}^a = 2.900 \text{ \AA}$ ve birim hücre hacmi $V = 182.85 \text{ \AA}^3$ olarak bulunmuştur. PrMn_2Ge_2 alaşımının birim hücre parametreleri $a = 4.123(1) \text{ \AA}$ ve $c = 10.920(2) \text{ \AA}$ 'dir [2]. $\text{PrMn}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Ge}_2$ alaşımının birim hücre parametreleri PrMn_2Ge_2 alaşımınıninkinden küçük olmasının nedeni, Fe' in atomik yarı çapının Mn' in atomik çapından küçük olmasıdır.

RMn_2X_2 sistemlerinde 50 Oe gibi zayıf dış manyetik alan altındaki mıknatıslanma ölçümleri ile bu sistemlerdeki manyetik faz geçişleri hakkında daha fazla bilgi elde edilmiştir [1-2]. Bu nedenle $\text{PrMn}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Ge}_2$ alaşımının 350 K' in altındaki mıknatıslanma ölçümleri hem 5 kOe hem de 50 Oe' lik dış alan altında incelenmiştir. Bu alaşımın Curie sıcaklığı 230 K olduğu için, ilk önce alaşım 230 K' in üzerindeki bir sıcaklıktan alansız olarak soğutulmuştur. Daha sonra alan uygulanarak, 5-350 K (SAS) ve 350-5 K (AS) sıcaklık aralığında mıknatıslanmalar ölçülmüştür. $\text{PrMn}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Ge}_2$ alaşımının, iki farklı dış alan altında mıknatıslanmasının sıcaklığa bağımlılığı Şekil 3'deki gibidir. 5 kOe' lik dış alan altındaki SAS ve AS mıknatıslanma eğrileri hemen hemen aynı iken 50 Oe' lik dış manyetik alan altındaki SAS ve AS eğrileri birbirinden oldukça farklıdır. SAS ve AS modları arasında büyük fark kilitlenme olduğunu göstermektedir.

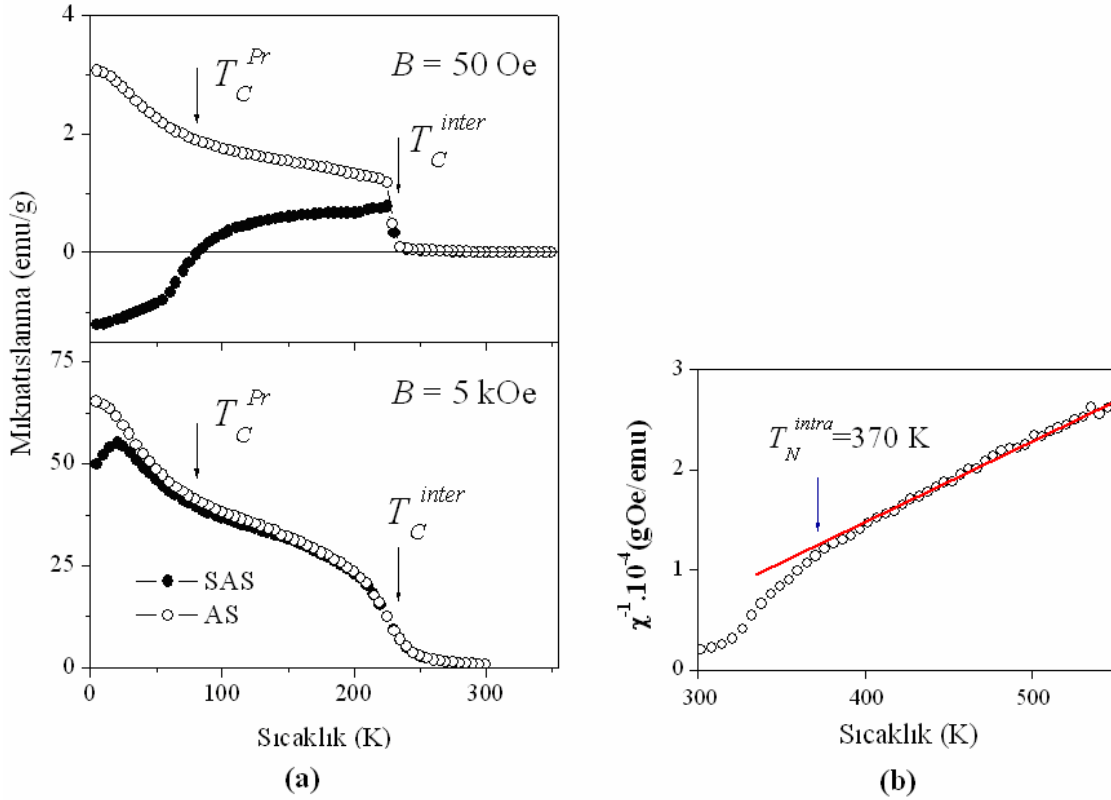


Şekil 2. PrMn_{1.6}Fe_{0.4}Ge₂ alaşımının x-ışını toz kırınım deseninin FullProf arıtımı. (○: gözlenen desen, —: hesaplanan desen, —: gözlenen ve hesaplanan desenin farkı ve | Bragg kırınım konumları).

Herhangi bir alaşım Curie sıcaklığının üzerindeki antiferromanyetik fazdan Curie sıcaklığının altına doğru alansız ve alanlı soğutulduğunda, ferromanyetik bileşen, antiferromanyetik bileşenin anizotropisi tarafından farklı şekilde kilitlenir. Bu kilitlenmeden dolayı SAS ve AS mıknatıslanma eğrileri birbirinden tam olarak Curie sıcaklığında ayrılır. Böylece, Curie sıcaklığının tam değeri SAS ve AS ölçümlerinden belirlenebilir.

PrMn_{1.6}Fe_{0.4}Ge₂ alaşımının 50 Oe' deki SAS ve AS eğrilerinin ayrımı, Curie sıcaklığını 230 K olarak vermiştir. Bu alaşımın AS eğrisinde yaklaşık 68 K' de başlayan artış ise, Pr manyetik momentlerinin ferromanyetik olarak düzenlenmesinden kaynaklanmaktadır. Bu artışın başladığı sıcaklık T_C^{Pr} olarak isimlendirilmektedir.

Curie sıcaklığını tespit etmenin ikinci yolu ise, mıknatıslanmanın sıcaklığa göre türevinin sıcaklığa göre değişim eğrisine bakmaktır [10]. Bu eğride bir minimum olacaktır. Bu minimumda manyetik faz geçiş sıcaklığı olan Curie sıcaklığını verecektir. Bu yöntemle her iki alan altında alınan eğriler için Curie sıcaklığı 230 K olarak bulunmuştur.



Şekil 3. . (a) PrMn_{1.6}Fe_{0.4}Ge₂ alaşımının SAS ve AS modunda mıknatıslanma eğrileri ve (b) bu alaşımın manyetik alınganlığının tersinin sıcaklığa göre değişimi.

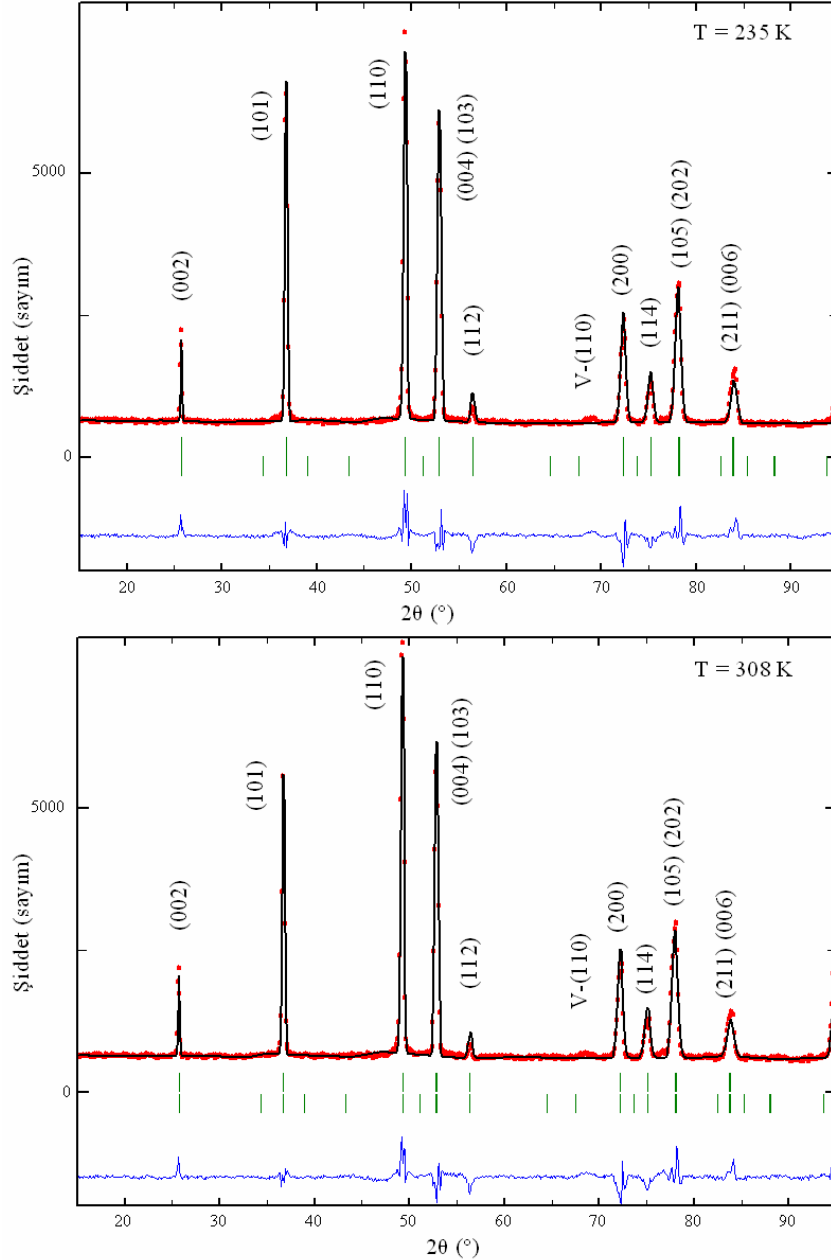
50 Oe'lik dış alan altında alınan mıknatıslanma ölçümlerindeki SAS ve AS eğrileri arasındaki ayırım bu alaşımın Curie sıcaklığının üzerinde antiferromagnetik düzenlenimde olduğunu göstermektedir. Bu antiferromagnetik düzenlenimin geçiş sıcaklığını bulmak için 1 kOe' lik bir dış manyetik alan altında 300-550 K sıcaklık aralığında VSM kullanılarak mıknatıslanma ölçümü yapılmıştır. Şekil 3 (b) bu alaşımın ters alınganlığının sıcaklığa göre değişimini göstermektedir. Ters alınganlık eğrisindeki ok ile gösterilen anormallik bu alaşımın antiferromagnetik düzenleniminin geçiş sıcaklığını vermektedir. Bu alaşımın Néel sıcaklığı T_N^{intra} 370 K olarak bulunmuştur. Bu sıcaklığın üzerinde alaşım paramanyetiktir.

PrMn₂Ge₂ alaşımının geçiş sıcaklıkları sırasıyla $T_N^{intra} = 420$ K, $T_C^{inter} = 330$ K ve $T_C^{Pr} = 100$ K olarak bulunmuştur [2]. PrMn₂Ge₂ alaşımında Mn' in yerine Fe girmesiyle manyetik faz geçiş sıcaklıklarında bir azalma gözlenmiştir. Bunun nedeni ThCr₂Si₂-tipi alaşımlarda manyetik olarak düzenlenmeyen Fe' in, alaşıma girdikçe, manyetik moment taşıyan Mn atomlarının sayısının azalmasıdır. *Moleküler alan teorisine* [11] göre, manyetik faz geçiş sıcaklıkları manyetik moment taşıyan atomların sayısı ile orantılı olduğu için Mn atomlarındaki azalma, manyetik faz geçiş sıcaklıklarında azalmaya neden olacaktır.

Bu alaşımın Curie sıcaklığı üzerindeki antiferromagnetik yapısını belirlemek için nötron toz kırınım deneyleri 235-308 K sıcaklık aralığında değişik sıcaklıklarda yapılmıştır. Her sıcaklıkta elde edilen nötron toz kırınım desenleri, *Rietveld* methodunun kullanıldığı *FullProf* programı ile analiz edilmiştir. Bu pogram ile hem kristal yapı hem de manyetik yapı aynı anda arıtılmıştır. Nötron toz kırınım sonuçlarına gelmeden önce ThCr₂Si₂-tipi kristal yapı için olası çekirdek ve manyetik saçılmaları bakalım. Bu kristal yapıda, Pr atomu 2a (0, 0, 0), Mn (ve Fe) atomu 4d (0, 1/2, 1/4) ve Ge atomu 4e (0, 0, z_{Ge}) (z_{Ge} ≈ 0.38) konumlarında bulunmaktadır. Mn atomunun bu özel konumuna göre, çekirdek ve manyetik saçılmalar:

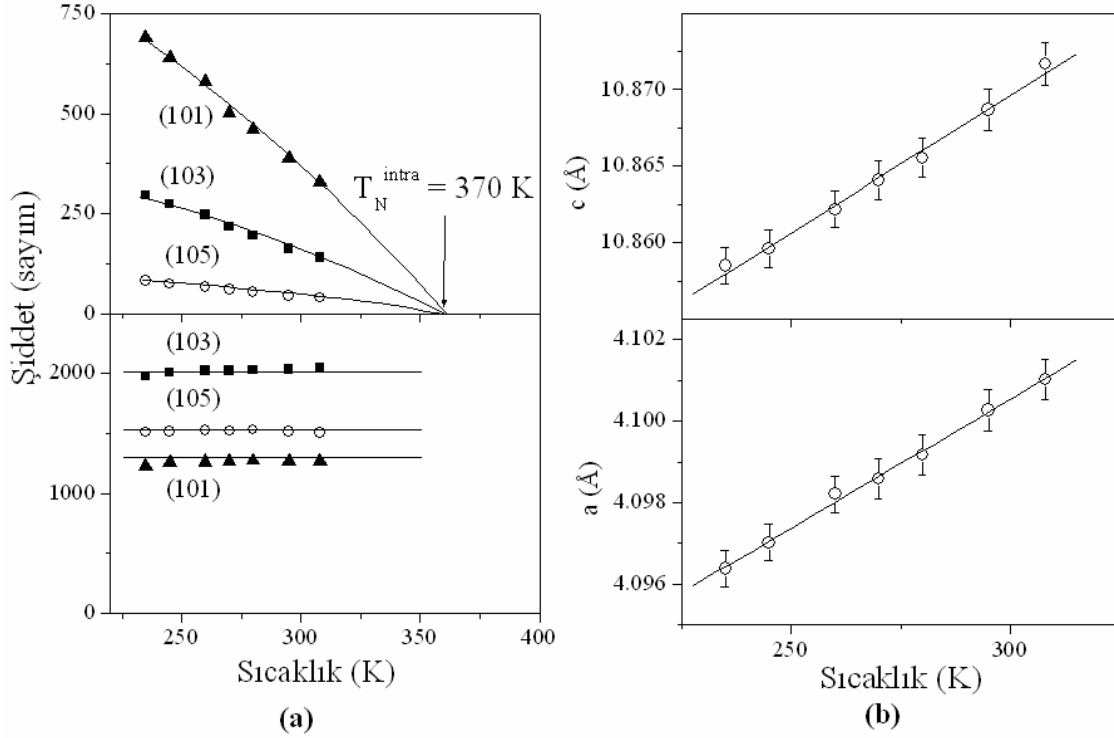
1. $h+k+l = 2n$ ise (hkl) yansıma şiddetine katkı çekirdekten,
2. $h+k = 2n$ ise (hkl) yansıma şiddetine katkı Mn manyetik momentlerinin tabakalar arası ferromanyetik düzenleniminden,
3. $h+k = 2n+1$ ise (hkl) yansıma şiddetine katkı Mn manyetik momentlerinin tabaka içi (yani *ab* düzleminde) antiferromanyetik düzenleniminden,
4. $h+k+l = 2n+1$ ise (hkl) yansıma şiddetine katkı Mn manyetik momentlerinin tabakalar arası antiferromanyetik düzenleniminden,

dir. Bu kurallara ek olarak, (002) yansıma şiddetine manyetik saçılmadan katkı yok ise, 2 ve 4 numaralı kurala uyan Mn manyetik momentlerinin ferromanyetik ve antiferromanyetik düzenlenimi c-ekseni boyunca dır.

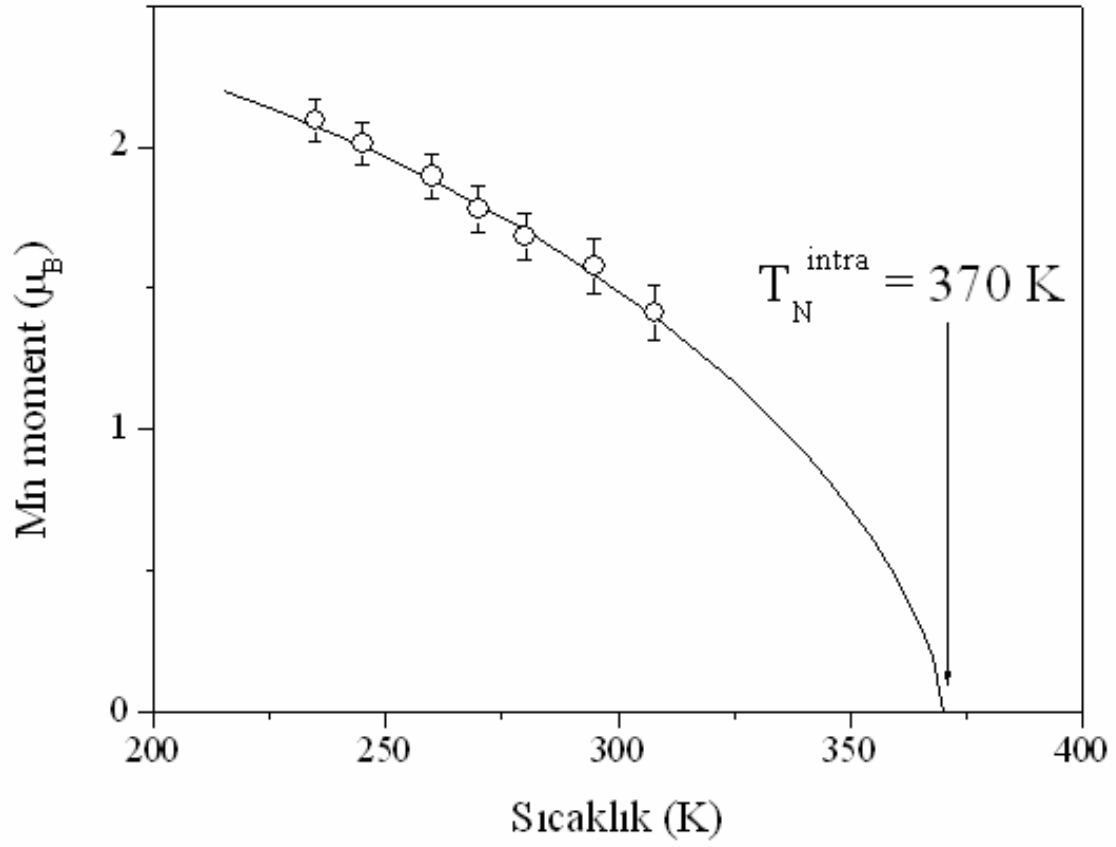


Şekil 4. PrMn_{1.6}Fe_{0.4}Ge₂ alaşımının 235 K (üstteki) ve 308 K (alttaki)'deki nötron toz kırınım deseninin Rietveld artıtımı. (○): gözlenen desen, (—): hesaplanan desen, (—): gözlenen ve hesaplanan desenin farkı ve | Bragg kırınım konumları (üstteki kristal ve alttaki

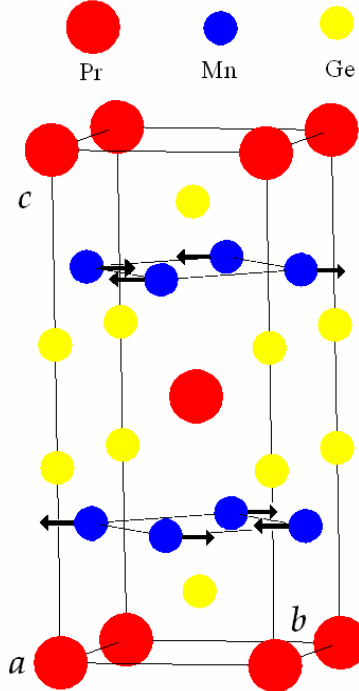
Curie sıcaklığının üzerindeki farklı sıcaklıklarda alınan nötron toz kırınım deseninin *FullProf* arıtımına göre çekirdekten yani kristal yapıdan gelen yansıma şiddetleri (1) numaralı kurala uyar. Manyetik yapıdan gelen yansıma şiddetleri ise (2) numaralı kurala uyar. Şekil 4' de $T = 235$ ve 308 K' deki nötron toz kırınım desenlerinin *FullProf* arıtımları görülmektedir. (2) numaralı kurala göre antiferromanyetik fazdan gelen yansıma şiddetleri (101), (103) ve (105) katkıların sıcaklığa göre değişimi Şekil 5 (a)' da verildiği gibidir. Bu üç yansıma şiddetine aynı zamanda çekirdekten yani kristal yapıdan da katkı gelmektedir. Şekil 6' de ise arıtım sonucunda elde edilen Mn manyetik momentlerinin sıcaklığa göre değişimi görülmektedir. Birim hücre parametreleri a ve c değerlerinde sıcaklık azaldıkça azalma olmuştur (Şekil 5 (b)). *Rietveld* arıtımı manyetik ölçümlerden elde edilen sonucu doğrulamıştır. Yani *Curie* sıcaklığının üzerinde antiferromanyetik fazın varlığı ve Fe atomlarının manyetik olarak düzenlenmediği doğrulanmıştır. Arıtım sonucunda bu alaşımın *Curie* sıcaklığı üzerindeki manyetik yapısı Şekil 7' deki gibidir.



Şekil 5. (a) (101), (103) ve (105) yansıma şiddetlerine manyetik (üstteki) ve kristal (alttaki) yapıdan gelen katkıların sıcaklığa göre değişimleri ve (b) $\text{PrMn}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Ge}_2$ alaşımının birim hücre parametreleri a ve c ' nin sıcaklığa göre değişimi.



Şekil 6. Curie sıcaklığı üzerinde PrMn_{1.6}Fe_{0.4}Ge₂ alaşımının Mn manyetik momentinin sıcaklığa göre değişimi.



Şekil 7. Curie sıcaklığı üzerinde PrMn_{1.6}Fe_{0.4}Ge₂ alaşımının manyetik yapısı.

Teşekkür

Nötron toz kırınım deney olanakları için Laboratoire Léon Brillouin-LLB'ye teşekkür ediyorum.

Kaynaklar

1. Duman E, Acet M, Elerman Y, Elmali A, Wassermann E F. Magnetic interactions in $Pr_{1-x}Tb_xMn_2Ge_2$, J. Magn. Magn. Mater. 238, 11-21 (2002).
2. Elerman Y, Dincer I, Elmali A, Ehrenberg H, Fuess H, Duman E, Acet M. Magnetic properties of $Pr_{1-x}Gd_xMn_2Ge_2$, J. Phys: Condens. Matter. 16, 405-414 (2004).
3. Ban Z, Sikirica M. The Crystal Structure of Ternary Silicides ThM_2Si_2 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu), Acta Crystallogr. 18, 594-599 (1965).
4. Szytula A, Leciejewicz J, in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, edited by K. A. Gschneider, Jr. and L. Erwin, Elsevier, Amsterdam, Vol. 12, pp. 133, (1989).
5. Nowik I, Levi Y, Felner I, Bauminger E R. New multiple magnetic phase transitions and structures, J. Magn. Magn. Mater. 147, 373-384, (1995).
6. Welter R, Venturini G, Ressouche E, Malaman B. Neutron diffraction study of $CeMn_2Ge_2$, $PrMn_2Ge_2$ and $NdMn_2Ge_2$: evidence of dominant antiferromagnetic components within (001) Mn planes in ferromagnetic $ThCr_2Si_2$ -type manganese ternary compounds, J. Alloys Compounds, 218, 204-215, (1995).
7. Venturini G, Welter R, Ressouche E, Malaman B. Neutron diffraction study of $Nd_{0.35}La_{0.65}Mn_2Si_2$: A $SmMn_2Ge_2$ -like magnetic behaviour compound, J. Magn. Magn. Mater. 150, 197-212, (1995).
8. Ijjaali I, Venturini G, Malaman B, Ressouche E. Neutron diffraction study of the $La_{1-x}Y_xMn_2Si_2$ solid solution ($0 \leq x \leq 1$), J. Alloys Compounds, 266, 61-70, (1998).
9. Rodriguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, Physica B. 192, 55-69, (1993).
10. Lange R J, Fisher I R, Canfield PC, Antropov V P, Lee S J, Harmon B N, Lynch D W. Observation of a metamagnetic phase transition in an itinerant 4f system via the magneto-optic Kerr effect: $Ce(Fe_{1-x}Co_x)_2$, Phys. Rev B, 62, 7084-7092, (2000).
11. Cullity B D, Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley, Massachusetts, (1972).

