Ferromagnetismus von Nd_3S_4

Autor(en): **Schobinger-Papamantellos, P. / Fischer, P. / Kaldis, E.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **50 (1977)**

Heft 4

PDF erstellt am: **24.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-114873

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Ferromagnetismus von Nd_3S_4

von **P. Schobinger-Papamantellos**

Institut für Kristallographie und Petrographie ETHZ, CH-8092 Zürich

P. Fischer

Institut für Reaktortechnik ETHZ, CH-5303 Würenlingen

und **E. Kaldis**

Laboratorium für Festkörperphysik ETHZ, CH-8093 Zürich

(5. V. 1977)

Abstract. Chemical and magnetic structures of metallic Nd_3S_4 were determined by means of neutron diffraction. Ferromagnetic long-range order exists in Nd_3S_4 with Th_3P_4 structure at temperatures below $T_C = 47$ K (ordered Nd-moment $\mu_{4.2\,K} = 2.08\ \mu_B$).

1. Einleitung

Chalkogenide Seltener Erden mit kubischer Th_3P_4-Struktur [1] sind hinsichtlich Magnetismus, Supraleitung und als Systeme mit Metall-Isolator-Uebergang von besonderem Interesse [2, 3]. Bis zu hohen Leerstellenkonzentrationen im Th-Untergitter (Th_2P_3 resp. $3Th_{8/3}P_4$) bleibt diese Struktur stabil, wobei Nichtstöchiometrie wesentliche Aenderungen der elektrischen Leitfähigkeit bedingt. So ist z.B. Gd_2Se_3 ein antiferromagnetischer Isolator (Néel-Temperatur $T_N = 6$ K), $Gd_{2.1}Se_{2.9}$ ein ferromagnetisches Metall (Curie-Temperatur $T_C = 80$ K), und La_3S_4 sowie La_3Se_4 sind Supraleiter ($T_c < 9$ K).

Die magnetischen Eigenschaften von R_3S_4-Verbindungen leichter Seltener Erden sind entsprechend makroskopischen magnetischen Messungen [4 ÷ 6] teilweise ungenügend erforscht. Starovoĭtov et al. schliessen aus Magnetisierungsmessungen [4] auf Ferromagnetismus von Nd_3S_4 (spontanes Moment 1.27 μ_B) in Magnetfeldern > 10 kOe bei 4.2 K ($T_C = 50$ K, paramagnetische Curie-Temperatur $\theta = 40$ K), während Pr_3S_4 vermutlich infolge eines Singulett-Grundzustandes magnetisch nicht ordnet ($\theta = 0$ K). Der Magnetismus von Nd_3S_4 entspricht dem $4f^3$ ($^4I_{9/2}$)-Grundzustand von Nd^{3+}. Trotz negativer paramagnetischer Curie-Temperatur $\theta = -46.6$ K könnte Ce_3S_4 nach Logunov und Sergeeva [5] bei Temperaturen unterhalb von 10 K ferromagnetisch sein ($\theta_{Pr_3S_4} = 0.57$ K, $\theta_{Nd_3S_4} = 32.7$ K). Schliesslich vermuten Novikov und Shalyt aufgrund gemessener Transporteigenschaften [6] Antiferromagnetismus von Nd_3S_4 bei 45 K und Ferromagnetismus im Temperaturbereich $4.2 < T < 45$ K.

Diese Sachlage veranlasste uns zu Neutronenbeugungsmessungen an polykristallinem Nd_3S_4, um die Art der magnetischen Ordnung sowie die Kristallstruktur zu bestimmen. Einen weiteren interessanten Aspekt bildet die mögliche Stöchiometrieabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften in diesem metallischen [6] System.

2. Kristallstruktur und magnetische Ordnung

Nd_3S_4 kristallisiert [4 ÷ 6] entsprechend der kubisch raumzentrierten Th_3P_4-Struktur (Raumgruppe $I\bar{4}3d$) mit der Gitterkonstanten $a = 8.524$ Å [7] und 4 Formeleinheiten pro Einheitszelle. Nd besetzt die Positionen 12a ($\frac{3}{8}\,0\,\frac{1}{4}$) und S die Punktlagen 16c ($x_S x_S x_S$) mit dem einzigen Parameter $x_S \sim 1/12$. Dies entspricht 8 nächsten S-Nachbarn eines Nd-Ions (Punktsymmetrie $\bar{4}$).

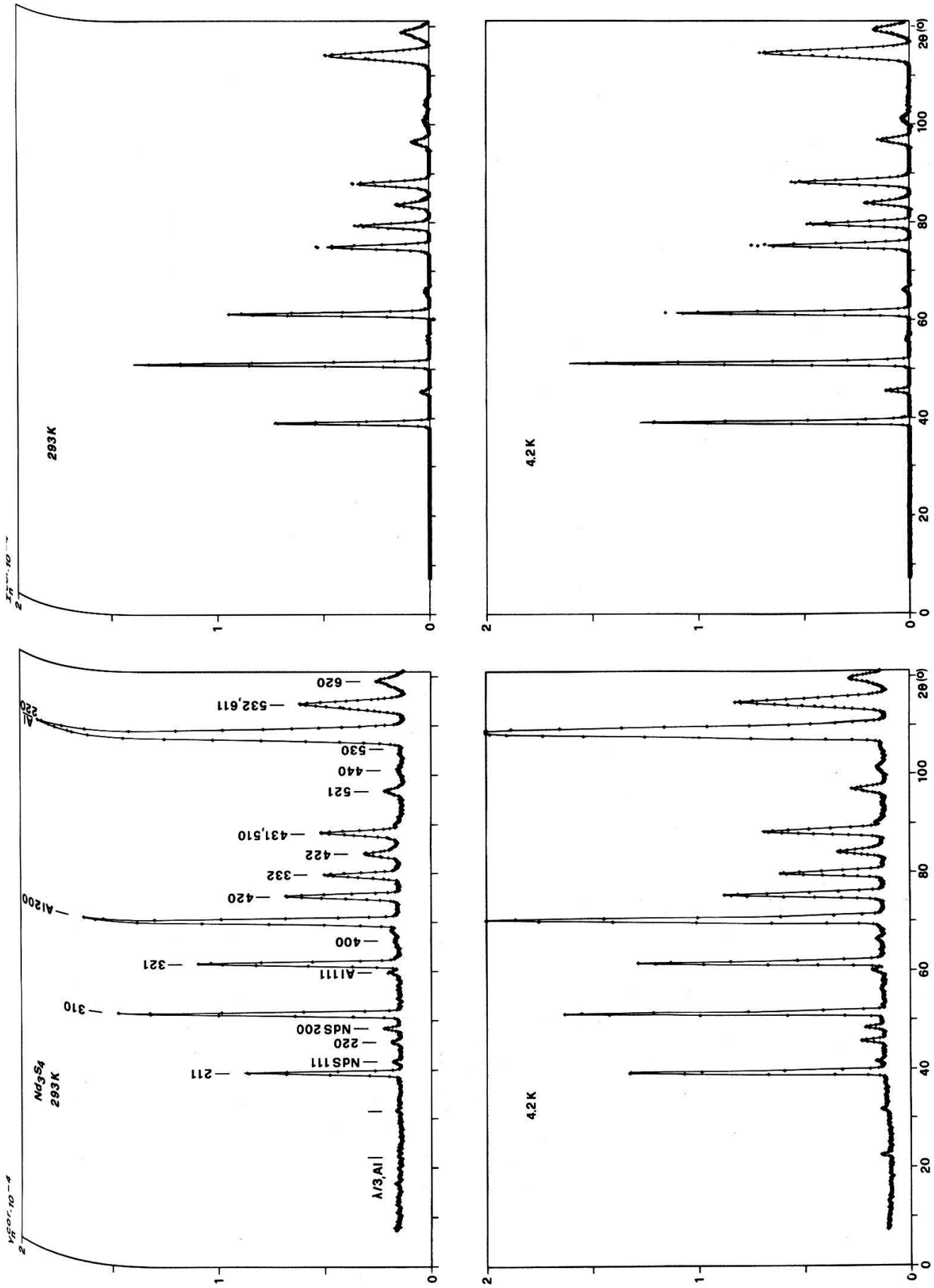
Neutronenbeugungsmessungen wurden an pulverförmigem Nd_3S_4 (zylindrischer Aluminiumbehälter von 1 cm Durchmesser) in Abhängigkeit von der Temperatur mittels Neutronenspektrometern am Reaktor Diorit durchgeführt. Diagramme sind bei Zimmertemperatur (paramagnetischer Zustand) und 4.2 K (Heliumbad-Kryostat, magnetische Fernordnung) in Figur 1 dargestellt (Neutronenwellenlänge $\lambda = 2.319$ Å). Messungen als Funktion der Temperatur (vgl. Fig. 2) wurden hauptsächlich mittels eines Helium-Kryostaten vom Verdampfertyp ($\lambda = 2.344$ Å) durchgeführt. Entsprechend der gemessenen Transmission wurden die Intensitäten betr. Absorption korrigiert. Die Auswertung erfolgte durch Profilanalyse [8]. Die Neutronenstreuamplituden $b_{Nd} = 7.5$ F und $b_S = 2.8$ F wurden hierzu verwendet.

Die Ergebnisse sind aus Tabelle 1 und Figur 1 ersichtlich. Die nuklearen Intensitäten entsprechen stöchiometrischem Nd_3S_4 (abgesehen von schwachen Linien infolge von NdS mit NaCl-Struktur). Der Strukturparameter $x_S = 0.075$ stimmt mit dem von La_3Se_4 und La_2Te_3 [7] überein.

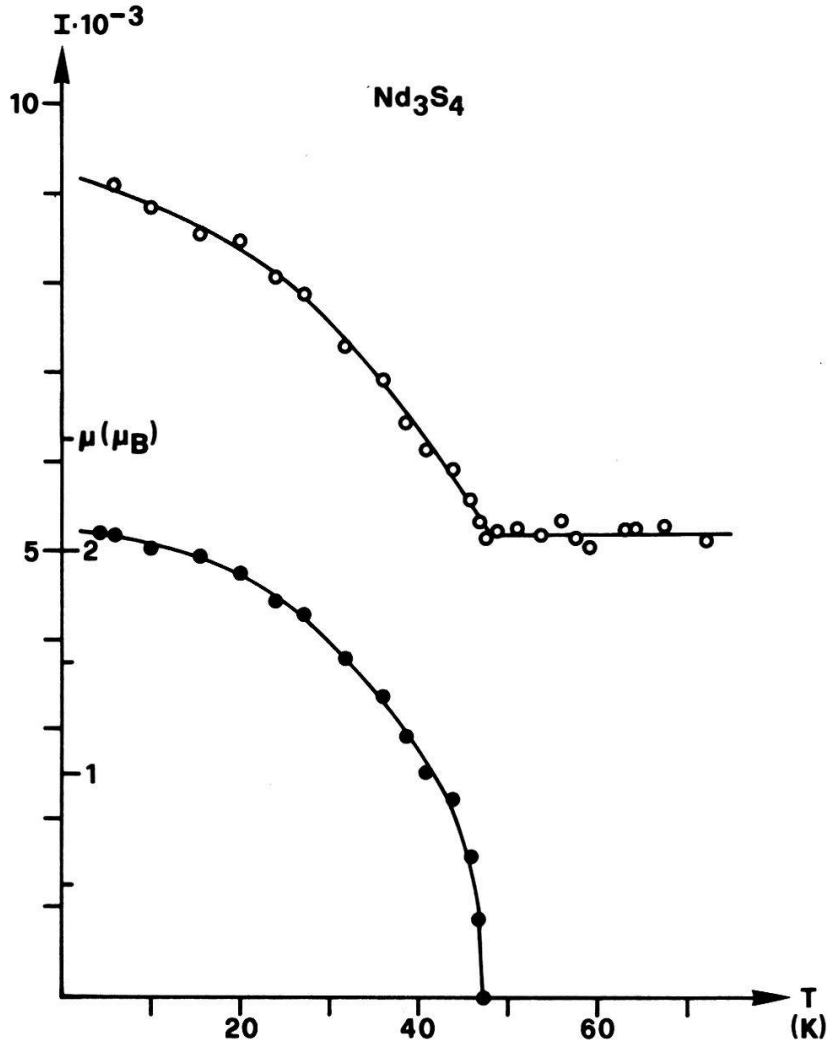
Wie aus Figur 1 ersichtlich ist, ordnet Nd_3S_4 bei 4.2 K ferromagnetisch, ähnlich U_3P_4 [9]. Aus der Temperaturabhängigkeit des 211-Reflexes (Fig. 2) wurde

Tabelle 1
Kristallstruktur-Parameter und geordnetes magnetisches Moment μ von Nd_3S_4. B = Debye–Waller–Parameter (Intensität $\sim e^{-2W}$, $W = B(\sin\lambda/\theta)^2$), R_n, R_m, RW_p = Uebereinstimmungswerte betr. integrierter nuklearer, magnetischer bzw. Profil-Intensitäten [8].

T(K)	293	4.2
a (Å)	8.524 ±0.005	8.496 ±0.005
x_S	0.0749 ±0.0006	0.0747 ±0.0007
B (Å^2)	1.44 ±0.08	0.49 ±0.08
μ (μ_3)		2.08 ±0.06
R_n	0.078	0.078
R_m		0.096
RW_p	0.111	0.107



Figur 1
Gemessene, absorptionskorrigierte Neutronenbeugungsdiagramme Y_n^{cor} von pulverförmigem Nd_3S_4. Rechts (I_n^{cor}) sind gemessene (Punkte, absorptionskorrigiert. Untergrund subtrahiert) und berechnete Profilintensitäten (Linie) verglichen.



Figur 2
Temperaturabhängigkeit der integrierten Neutronenintensität I_n des 211-Reflexes (o) sowie des geordneten magnetischen Nd-Momentes μ (•) von Nd_3S_4.

die Curie-Temperatur $T_C = (47 \pm 1)$ K bestimmt, ähnlich den aus makroskopischen magnetischen Messungen bestimmten Werten [4 ÷ 6]. Die Messungen ergaben im gesamten Temperaturbereich keinerlei Anzeichen für antiferromagnetische Reflexe. Das geordnete magnetische Nd-Moment $\mu_{4.2K} = (2.08 \pm 0.06)\ \mu_B$ ist wahrscheinlich infolge von Kristallfeldeffekten unter den Wert $(gJ = 3.27)\ \mu_B$ von Nd^{3+} reduziert, ähnlich wie bei NdS [10]. Andererseits ist es wesentlich grösser als das aus Magnetisierungsmessungen bestimmte spontane Moment von 1.27 μ_B [4]. Der Temperaturverlauf des geordneten magnetischen Momentes deutet einen Phasenübergang zweiter Art bei T_C an. Somit lässt sich aus den gegenwärtigen Neutronenmessungen eindeutig schliessen, dass Nd_3S_4 im gesamten Temperaturbereich $T \leq T_C$ einfache ferromagnetische Ordnung besitzt.

Verdankungen

Wir danken vor allem Prof. W. Hälg sowie Prof. G. Busch und Prof. A. Niggli, ETHZ, für die Unterstützung und ihr Interesse an dieser Arbeit.

LITERATUR

[1] K. MEISEL, Z. Anorg. Allg. Chem. *240*, 300 (1939).
[2] F. HOLTZBERG und S. METHFESSEL, J. Appl. Phys. *37*, 1433 (1966).
[3] F. HOLTZBERG, T. R. MCGUIRE, S. METHFESSEL und J. C. SUITS, J. Appl. Phys. *35*, 1033 (1964).
[4] A. T. STAROVOĬTOV, V. I. OZHOGIN, G. M. LOGINOV und V. M. SERGEEVA, Sov. Phys. JETP *30*, 433 (1970).
[5] G. M. LOGUNOV und V. M. SERGEEVA, Sov. Phys.—Solid State *11*, 3061 (1970).
[6] V. I. NOVIKOV und S. S. SHALYT, Sov. Phys.—Solid State *12*, 2628 (1971).
[7] J. FLAHAUT und P. LARUELLE, *Progress in the Science and Technology of the Rare Earths* Vol. 3 (Ed. Le Roy Eyring), (Pergamon Press, London, 1968), p. 149.
[8] H. M. RIETVELD, RCN Bericht (Petten, Holland) *104*, (1969); W. VON WARTBURG, AF-SSP-*46* (IRT, Würenlingen) (1970).
[9] R. CISZEWSKI, A. MURASIK und R. TROĆ, Phys. Stat. Sol. *10*, K85 (1965).
[10] P. SCHOBINGER-PAPAMANTELLOS, P. FISCHER, A. NIGGLI, E. KALDIS und V. HILDEBRANDT, J. Phys. C: Solid State Phys. *7*, 2023 (1974).