



Doctoral Thesis

## **Struktur und Magnetismus in zwei RE Al-xGa-(2-x)-Systemen(RE = Nd, Er; 0 < x < 2)**

**Author(s):**

Martin, Otto-Ernst

**Publication Date:**

1982

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000290438> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 7132

STRUKTUR UND MAGNETISMUS IN ZWEI  
REAL  $x$  Ga<sub>2-x</sub>-SYSTEMEN (RE = Nd, Er;  $0 \leq x \leq 2$ )

ABHANDLUNG  
zur Erlangung des Titels eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
der  
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZUERICH

vorgelegt von

Otto-Ernst Martin  
Dipl. Natw. ETH

geboren am  
20. September 1952  
von Luzern

angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. A. Niggli, Referent  
Dr. K. Girgis, 1. Korreferent  
Prof. Dr. W. Epprecht, 2. Korreferent

1982

## 7. Zusammenfassung

In jüngster Zeit befassen sich viele Untersuchungen mit den Zusammenhängen zwischen Kristallstruktur und magnetischer Struktur. Diese werden in der vorliegenden Arbeit bei den  $\text{NdAl}_x\text{Ga}_{2-x}$ - und  $\text{ErAl}_x\text{Ga}_{2-x}$ -Mischkristallsystemen ( $0 \leq x \leq 2$ ) systematisch behandelt. Zu ihrer Beschreibung wurden Röntgenaufnahmen, Mikroelektronensonde-, DTA- sowie Suszeptibilitätsmessungen, aber auch elastische- und inelastische Neutronenbeugungsmessungen ausgeführt.

Kristallographische Daten und Phasendiagramme:

Die Proben wurden im Lichtbogenofen hergestellt und anschliessend in Quarzampullen unter Vakuum getempert. Die Messung der Gitterkonstanten bei  $600^\circ\text{C}$  wie auch bei Raumtemperatur erfolgte mit Jagodzinski-Röntgenaufnahmen. DTA-Untersuchungen der Phasenumwandlungstemperaturen wurden bis auf  $1500^\circ\text{C}$  ausgeführt. Die Verfeinerung der Neutronenbeugungsmessungen (mit Rietveld- und Fischerprogramm) führte zu folgenden Strukturen und deren Existenzbereichen:

Strukturtyp	$\text{NdAl}_x\text{Ga}_{2-x}$	$\text{ErAl}_x\text{Ga}_{2-x}$
$\text{MgCu}_2$ (kubisch)	$2.0 \geq x > 1.7$	$2.0 \geq x > 1.7$
$\text{MgCu}_2 + \text{"Tief } c/a\text{"-AlB}_2$ (hexagonal)	$1.7 \geq x > 1.4$	$1.7 \geq x > 1.2$
"Tief $c/a$ "- $\text{AlB}_2$	$1.4 \geq x \geq 1.0$	$1.2 \geq x > 0.5$
"Tief $c/a$ "- $\text{AlB}_2 + \text{CeCu}_2$ (orthorhomb.)		$0.5 \geq x > 0.3$
$\text{CeCu}_2 + \text{"Mittel } c/a\text{"-AlB}_2$ (hexagonal)		$0.3 > x > 0.0$
"Mittel $c/a$ "- $\text{AlB}_2$	$1.2 \geq x \geq 0.0$	$x = 0.0$

Magnetische Eigenschaften:

An einigen Proben von - im Hinblick auf die realisierten Strukturtypen - ausgesuchter Zusammensetzung wurden mit einem Induktionsmagnetometer die Suszeptibilitäten temperaturabhängig gemessen. Die Auswertung ergab kleinere magnetische Momente, als sie für "freie Atome" erwartet werden. Dementsprechend ergaben sich auch aus den gemessenen paramagnetischen Weiss-Temperaturen falsche Voraussagen bezüglich der zu erwartenden magnetischen Spinstrukturen (RKKY- und de Gennes-Theorie). Aus elastischen Neutronenbeugungsmessungen wurden

anschliessend die Umwandlungstemperaturen  $T_C$  (Curie) resp.  $T_N$  (Néel), die magnetischen Momente  $\rho_B^{\text{eff}}$  sowie die magnetischen Strukturen ermittelt:

Probe	$T_C; T_N$ [K]	$\rho_B^{\text{eff}}$ [ $\mu_B$ ]	magnetische Struktur
NdAl <sub>1.75</sub> Ga <sub>.25</sub>	71.4 $\pm$ .5	2.32 $\pm$ .07	ferromagnetisch
NdAl <sub>1.25</sub> Ga <sub>.75</sub>	6.0 $\pm$ .3	2.06 $\pm$ .06	antiferromagnetisch $\mu // [001]$ ; $\varphi = 180^\circ$ (1/2, 0, 1/2)
NdAlGa	2.5 $\pm$ .3	0.90 $\pm$ .10	antiferromagnetisch $\mu \perp [001]$ ; $\varphi = 62.7^\circ$ (0.174, 0, 0)
NdAl <sub>.5</sub> Ga <sub>1.5</sub>	4.8 $\pm$ .4	1.50 $\pm$ .10	antiferromagnetisch $\mu \perp [001]$ ; $\varphi = 55.9^\circ$ (0.155, 0, 0)
ErAl <sub>1.75</sub> Ga <sub>.25</sub>	14.0 $\pm$ .5	4.83 $\pm$ .00	ferromagnetisch
ErAlGa	2.8 $\pm$ .3	4.90 $\pm$ .10	antiferromagnetisch $\mu \perp [001]$ ; $\varphi = 169.9^\circ$ (1/3, 1/3, 0.472)
ErAl <sub>.5</sub> Ga <sub>1.5</sub>	2.5 $\pm$ .3	3.80 $\pm$ .10	antiferromagnetisch $\mu \perp [001]$ ; $\varphi = 162.4^\circ$ (1/3, 1/3, 0.451)

#### Kristallfeld:

An den Proben des Nd-Mischkristallsystems wurde mit inelastischer Neutronenbeugung die Aufspaltung der Energierterme im Kristallfeld gemessen. Diese entspricht qualitativ den Erwartungen, welche bezüglich der unterschiedlichen Strukturen gestellt wurden und wird in diesem Sinne diskutiert.

#### Polyederdarstellung:

Dieses Kapitel fasst alle bis heute bekannten binären Verbindungen von Seltenen Erden mit Aluminium und Gallium zusammen. Alle auftretenden Strukturtypen sind nach einer einheitlichen Methode (Polyedermodell) dargestellt.

8.

Summary

In recent years much effort has been devoted to the study of the relationship between crystal and magnetic structures. This work describes the results found for the  $\text{NdAl}_x\text{Ga}_{2-x}$  and  $\text{ErAl}_x\text{Ga}_{2-x}$  solid solutions ( $0 \leq x \leq 2$ ). Characterisation techniques include X-ray diffraction, electron microprobe analysis, DTA and susceptibility measurements together with elastic and inelastic neutron scattering.

Samples were synthesised in an arc furnace, and annealed in quartz ampoules, in vacuo. Lattice parameters at room temperature and  $600^\circ\text{C}$  were measured using a Jagodzinski camera. Phase diagrams were constructed using transition temperatures up to  $1500^\circ\text{C}$  determined by DTA techniques. The refinement of neutron measurements with the Rietveld program (profile method) and Fischer's Least squares program led to the following structures and their existence ranges:

structure type	$\text{NdAl}_x\text{Ga}_{2-x}$	$\text{ErAl}_x\text{Ga}_{2-x}$
$\text{MgCu}_2$ (cubic)	$2.0 \geq x > 1.7$	$2.0 \geq x > 1.7$
$\text{MgCu}_2$ + "low c/a"- $\text{AlB}_2$ (hexagonal)	$1.7 \geq x > 1.4$	$1.7 \geq x > 1.2$
"low c/a"- $\text{AlB}_2$	$1.4 \geq x \geq 1.0$	$1.2 \geq x > 0.5$
"low c/a"- $\text{AlB}_2$ + $\text{CeCu}_2$ (orthorhombic)		$0.5 \geq x > 0.3$
$\text{CeCu}_2$ + "intermediate c/a"- $\text{AlB}_2$		$0.3 > x > 0.0$
"intermediate c/a"- $\text{AlB}_2$ (hexagonal)	$1.2 \geq x \geq 0.0$	$x = 0.0$

The temperature dependence of the magnetic susceptibility for seven samples was measured with an induction magnetometer. The magnetic moments so obtained were lower than the theoretical values for "free" rare-earth ions. Consequently the magnetic spin structures were incorrectly predicted from the paramagnetic Weiss temperature (RKKY and de Gennes theory). The transition temperatures  $T_C$  (Curie) and  $T_N$  (Néel), magnetic moments  $\rho_B^{\text{eff}}$ , and spin structures were determined from neutron diffraction experiments, as follows:

sample	$T_C; T_N$ [K]	$\rho_B^{\text{eff}}$ [ $\mu_B$ ]	magnetic structure
NdAl <sub>1.75</sub> Ga <sub>.25</sub>	71.4 $\pm$ 5	2.32 $\pm$ 0.07	ferromagnetic
NdAl <sub>1.25</sub> Ga <sub>.75</sub>	6.0 $\pm$ 3	2.06 $\pm$ 0.06	antiferromagnetic $\mu$ // [001]; $\varphi=180^\circ$ (1/2, 0, 1/2)
NdAlGa	2.5 $\pm$ 3	0.90 $\pm$ 0.10	antiferromagnetic $\mu \perp$ [001]; $\varphi=62.7^\circ$ (0.174, 0, 0)
NdAl <sub>.5</sub> Ga <sub>1.5</sub>	4.8 $\pm$ 4	1.50 $\pm$ 0.10	antiferromagnetic $\mu \perp$ [001]; $\varphi=55.9^\circ$ (0.155, 0, 0)
ErAl <sub>1.75</sub> Ga <sub>.25</sub>	14.0 $\pm$ 5	4.83 $\pm$ 0.00	ferromagnetic
ErAlGa	2.8 $\pm$ 3	4.90 $\pm$ 0.10	antiferromagnetic $\mu \perp$ [001]; $\varphi=169.9^\circ$ (1/3, 1/3, 0.472)
ErAl <sub>.5</sub> Ga <sub>1.5</sub>	2.5 $\pm$ 3	3.80 $\pm$ 0.10	antiferromagnetic $\mu \perp$ [001]; $\varphi=162.4^\circ$ (1/3, 1/3, 0.451)

A splitting of the free-ion multiplets occurs due to the electrostatic crystal field. This was measured for Nd samples by inelastic neutron scattering techniques. The results were qualitatively discussed in terms of the various structures.

All known binary compounds of rare-earths and aluminium or gallium were collated. The structure types were described by the widely applicable polyhedra representation.