

Untersuchung der magnetischen Struktur von ErAl_2 mit thermischen Neutronen

GEORG WILL

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule, Lehrstuhl für Strukturforschung, Darmstadt

(Z. Naturforsch. 23 a, 413—416 [1968]; eingegangen am 2. November 1967)

The magnetic properties of ErAl_2 have been investigated by neutron diffraction measurements at 300, 77, and 4.2 °K. ErAl_2 is ferromagnetic with an additional weak antiferromagnetic peak of unknown origin. The magnetic moment is $8.8 \mu_B$ per Er^{3+} .

Kernresonanzuntersuchungen an kubischen Laves-Phasen von intermetallischen Verbindungen zwischen Seltene Erden und Aluminium haben auf eine mögliche Polarisierung der Leitungselektronen durch die Seltene Erden-Ionen hingewiesen¹. Die Messungen ließen auf eine negative, d. h. antiferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen den lokalisierten 4f-Elektronen der Seltene Erden und den Leitungselektronen schließen, und es besteht die Möglichkeit, daß die Austauschwechselwirkung zwischen den Seltene Erden-Ionen zumindest teilweise über die Leitungselektronen erfolgt. Zur Klärung dieser Annahme ist der Ordnungszustand und der Betrag der magnetischen Momente an den Seltene Erden-Ionen von Interesse. Die bisher durchgeführten Bestimmungen der magnetischen Momente und die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von RAl_2 -Lavesphasen (R = Seltene Erden-Ion) haben eine ferromagnetische Kopplung der Momente an den Seltene Erden-Ionen bei tiefen Temperaturen aufgezeigt². Als Ergänzung zu diesen Messungen berichten wir hier über eine Neutronenbeugungsuntersuchung an ErAl_2 , die wir durchgeführt haben, um die Untergittermagnetisierung und die magnetischen Momente der Ionen zu bestimmen. Hierzu haben wir Neutronenbeugungsdiagramme von ErAl_2 -Pulver oberhalb (300 °K und 77 °K) und unterhalb (4,2 °K) des Curie-Punktes aufgenommen.

Die Ergebnisse der bisherigen magnetischen Untersuchungen an ErAl_2 sind widersprechend. So wurde von WILLIAMS u. a.² der Curie-Punkt bei 20 °K angegeben, während WIEDEMANN und ZINN³ $T_c = (12,5 \pm 0,5)^\circ\text{K}$ gemessen haben. Ähnliche Unsicherheiten bestehen für die gemessenen magnetischen Momente: Von WILLIAMS u. a.² werden $7 \mu_B$ pro Er^{3+} , von WIEDEMANN und ZINN³ $9 \mu_B$ aus Mößbauer-Messungen bestimmt.

Kristallographische Daten

ErAl_2 ist eine Laves-Phase vom Strukturtyp C15 (MgCu_2 -Struktur), die kubisch in der Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m} - \text{O}_h^7$ kristallisiert, mit Erbiumionen in den Punktlagen 8(a), $(0\ 0\ 0; \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$, und Aluminiumatomen in 16(d), $(\frac{5}{8}\ \frac{5}{8}\ \frac{5}{8}; \frac{5}{8}\ \frac{7}{8}\ \frac{7}{8}; \frac{7}{8}\ \frac{5}{8}\ \frac{5}{8}; \frac{7}{8}\ \frac{7}{8}\ \frac{7}{8})$. Hierzu kommt noch eine Wiederholung durch die 3 Flächenzentren (Abb. 1). Aus Röntgen-Pulveraufnahmen mit $\text{Co-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$) haben wir durch Ausgleichsrechnung die Gitterkonstante bei 25 °C zu $a_0 = (7,792 \pm 0,001) \text{ \AA}$ bestimmt.

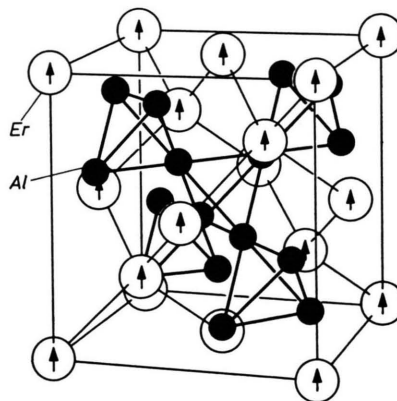


Abb. 1. Kristallstruktur von ferromagnetischem ErAl_2 .

In den Laves-Phasen vom Strukturtyp C15 besitzen die Erbiumionen vierfache Koordinationen zu benachbarten Erbiumionen im Abstand $0,4330 a_0$, und 12-fache Koordinationen zu Aluminiumatomen im Abstand $0,4146 a_0$ (Abb. 1). Die Aluminiumatome haben 6-fache Koordinationen zu Aluminium und Erbium im Abstand $0,3535 a_0$ bzw. $0,4146 a_0$. Mit der von uns bestimmten Gitterkonstanten erge-

¹ A. C. GOSSARD, V. JACCARINO u. J. H. WERNICK, J. Phys. Soc. Japan 17 (Suppl. B-1), 88 [1962].

² H. J. WILLIAMS, J. H. WERNICK, E. A. NESBITT u. R. C. SHERWOOD, J. Phys. Soc. Japan 17 (Suppl. B-1), 91 [1962].

³ W. WIEDEMANN u. W. ZINN, Phys. Lett. 24 A, 506 [1967].



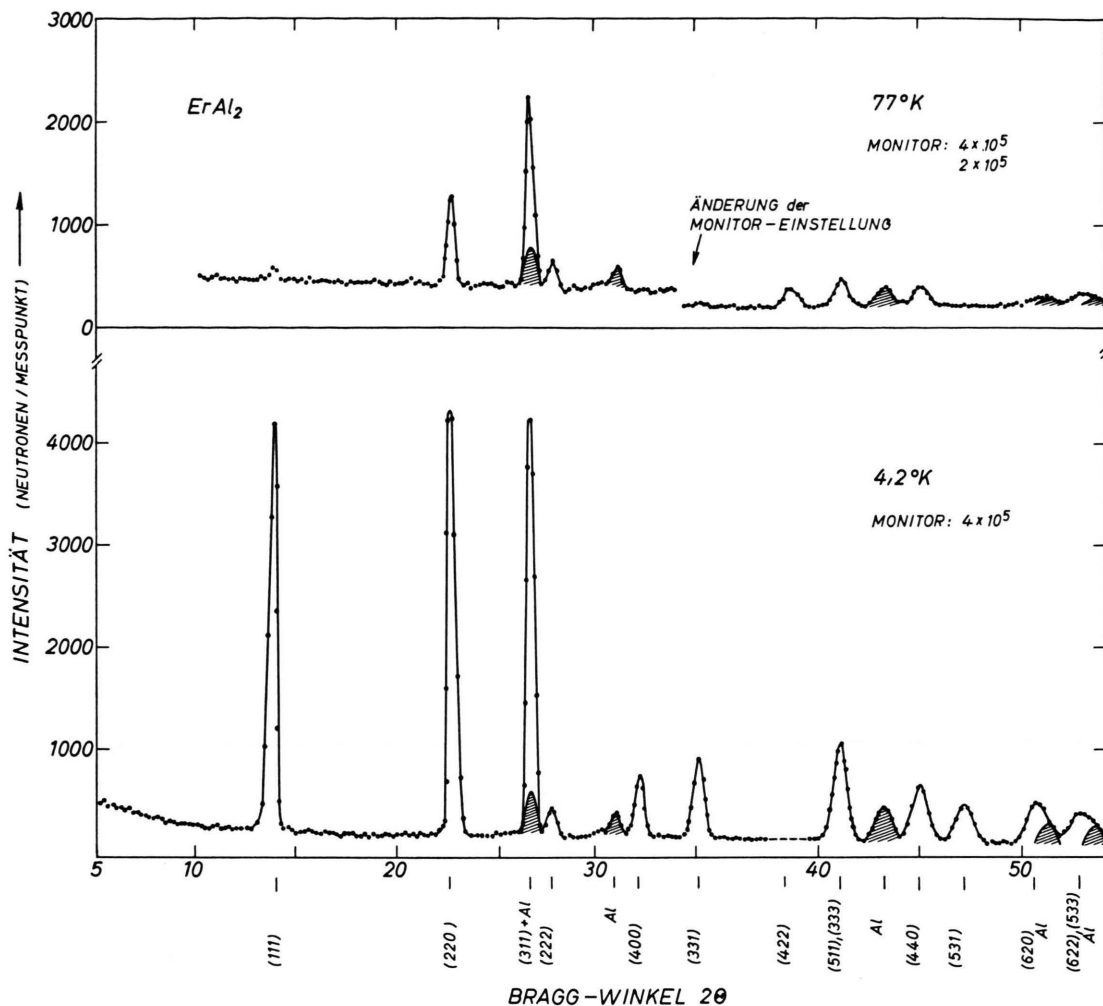


Abb. 2. Neutronenbeugungsdiagramme von ErAl_2 , aufgenommen bei 77°K und $4,2^\circ\text{K}$. Wellenlänge $\lambda = 1,05 \text{ \AA}$. Im 77°K -Diagramm wurde die Monitoreinstellung bei $2\theta = 32^\circ$ erniedrigt, um den Meßablauf zu beschleunigen. Als Monitor diente eine Uranspaltkammer im Primärstrahl; eine Monitorvorwahl von $4 \cdot 10^5$ Neutronen entspricht etwa 1° in 2θ pro Stunde. Im $4,2^\circ\text{K}$ -Diagramm erfolgte zwischen $2\theta = 38,5$ und $40,5^\circ$ eine mechanische Störung im Diffraktometerantrieb. Die vom Probenbehälter und von den Kryostatenwänden herrührenden Aluminiumreflexe sind schraffiert angedeutet.

ben sich hieraus die Abstände

$$\begin{aligned} \text{Er}^{3+} - \text{Er}^{3+} &= 3,374 \text{ \AA}, \\ \text{Al} - \text{Al} &= 2,754 \text{ \AA}, \\ \text{Er}^{3+} - \text{Al} &= 3,230 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Die Röntgen-Pulveraufnahmen zeigten noch einige zusätzliche schwache Linien, die als Er_2O_3 identifiziert werden konnten (ca. 1%). Diese geringe Verunreinigung der Substanz stört die Neutronenbeugungsexperimente nicht, in denen Er_2O_3 unterhalb der Nachweisgrenze lag. Eine Störung der magneti-

schen Streuung durch diese spurenweise Verunreinigung kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da Er_2O_3 erst unterhalb $3,40^\circ\text{K}$ ordnet⁴, während unsere Experimente bei $4,2^\circ\text{K}$ durchgeführt wurden.

Experimentelles

Wegen der hohen Absorption von Erbium für thermische Neutronen ($\lambda = 1,05 \text{ \AA}$) [$\sigma_{\text{total}}(\text{Er}) = 125 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$, $\sigma_{\text{total}}(\text{Al}) = 1,5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$] haben wir einen flachen Probenbehälter aus Aluminium verwendet, mit den inneren Abmessungen $(25 \times 40 \times 2) \text{ mm}^3$. Die Absorption der Probe wurde experi-

⁴ H. BONRATH, K. H. HELLWEGE, K. NICOLAY u. G. WEBER, Phys. kondens. Materie 4, 382 [1966].

mentell aus der Schwächung des direkten Strahles durch die Probe zu 26,3% bestimmt. Ein ca. 2-proz. Anteil von schnellen Neutronen wurde durch Cadmiumfilter gemessen und berücksichtigt. Für die gestreute Intensität gilt die Beziehung (mit den gebräuchlichen Bezeichnungen, siehe z. B. BACON⁵)

$$I = I_0 K \frac{e^{-\mu t / \cos \theta}}{\sin^2 2\theta} j F^2 \exp\{-2B(\sin \theta / \lambda)^2\}. \quad (1)$$

Dabei ist K eine apparative Konstante, die den Anschluß an eine absolute Intensitätsmessung herstellt. Wir bestimmten die absolute Skalierung der magnetischen Reflexe mit Hilfe der bekannten Kristallstruktur aus den Kernstreureflexen, die dem unter identischen Bedingungen bei 77 °K, d. h. oberhalb des Curie-Punktes registrierten Diagramm entnommen wurden (Abb. 2). ($b_{\text{Er}} = 0,79 \cdot 10^{-12}$ cm, $b_{\text{Al}} = 0,35 \cdot 10^{-12}$ cm).

$F = F_h$ ist der kristallographische Strukturfaktor, der sich bei Neutronenbeugung an magnetischen Substanzen aus einem Kernstreuteil und einem magnetischen Anteil zusammensetzt:

$$F^2 = F_{\text{nukl.}}^2 + \langle q \rangle^2 F_{\text{magn.}}^2. \quad (2)$$

mit $F_{\text{nukl.}} = \sum_i b_i \exp\{2\pi i(\mathbf{h}, \mathbf{r}_i)\}$,

$$F_{\text{magn.}} = \sum_i p_i \exp\{2\pi i(\mathbf{h}, \mathbf{r}_i)\}. \quad (3)$$

Die Summation i erfolgt über alle Atome der Elementarzelle mit den Lagekoordinaten \mathbf{r}_i (in Vektorschreibweise); \mathbf{h} ist der reziproke Gittervektor, b_i die Kernstreulänge und p_i die magnetische Streuamplitude:

$$p = \left(\frac{e^2 \gamma}{2 m c^2} \right) [L \mathfrak{J}_L + 2 S \mathfrak{J}_S] \quad (4)$$

$$= \frac{1}{2} \cdot 0,539 \cdot 10^{-12} \mu f.$$

Aus den Neutronenbeugungsexperimenten kann nur die Größe (μf) abgeleitet werden, wobei μ das atomare magnetische Moment und f den magnetischen Formfaktor darstellt. f_L und f_S sind individuelle Formfaktoren für Bahn- und Spin-Momente⁶, und $L\mathfrak{J}$ und $S\mathfrak{J}$ sind die Bahn- und Spin-Vektoren in Richtung des resultierenden Vektors \mathfrak{J} .

$\langle q \rangle^2$ folgt aus q , dem magnetischen Wechselwirkungsvektor

$$q = \mathbf{e} \cdot (\mathbf{e} \mathfrak{R}) - \mathfrak{R}, \quad (5)$$

wobei \mathbf{e} den kristallographischen Streuvektor und \mathfrak{R} den magnetischen Richtungs-Einheitsvektor be-

deutet. Für q^2 gilt die Beziehung

$$q^2 = \sin^2 \alpha. \quad (5a)$$

α ist der Winkel zwischen \mathbf{e} und \mathfrak{R} . Für Pulverproben mit beliebiger Orientierung der Einzelkristallite ist eine Mittelung über alle Orientierungen erforderlich, und für kubische Symmetrie ergibt sich für $\langle q \rangle^2$ der statistische Mittelwert 2/3.

Die kubische Laves-Phase ErAl₂ kristallisiert in einem Gitter ohne Symmetriezentrum, und der Strukturfaktor zerfällt dabei in einen Realteil A und einen Imaginärteil B :

$$F^2 = A^2 + B^2. \quad (6)$$

Für die magnetischen Erbiumionen ergeben sich aus der Symmetrie der Raumgruppe $O_h^7 - \text{Fd}3m$ zwei Reflexgruppen, für die sich folgende Intensitätsbeziehungen ableiten lassen:

$$\begin{aligned} h, k, l = \text{ungerade: } A &= \pm B; \quad F_{\text{magn.}}^2 \\ &= 2 A^2 = 32 p^2, \\ h, k, l = \text{gerade: } A &= 2 A; \quad B = 0; \quad F_{\text{magn.}}^2 \\ &= 4 A^2 = 64 p^2. \end{aligned} \quad (7)$$

$A = 4p$ folgt aus der Summation über die 4 Er-Ionen. Diese Beziehungen gelten für eine parallele Ausrichtung der Spins, d. h. für ferromagnetische Ordnung.

h	k	l	$I_{4,2^\circ\text{K}}$	$I_{77^\circ\text{K}}$	$I_{\text{magn. beobacht.}}$	$(j F^2)_{\text{magn.}}$	magnet. Formfaktor ⁷ für Er ³⁺	magnet. Moment μ
1	1	1	17455	515	16940	814	0,928	8,77
2	2	0	18868	3976	14892	1872	0,836	8,52
3	1	1	20981	10098	10883	1850	0,792	8,94
2	2	2	1612	1392	220	40	0,780	—
4	0	0	3386	0	3386	819	0,724	9,21
3	3	1	5309	735	4574	1297	0,688	8,62
4	2	2	—	2897	—	—	—	—
5	1	1	8055	4345	3710	1440	0,606	8,93
3	3	3						
4	4	0						
5	3	1	5194	3220	1974	887	0,556	8,82
5	3	1	3460	160	3300	1600	0,530	8,79
6	2	0	4985	2433	2552	1385	0,490	8,84
5	3	3	4505	3411	1094	632	0,464	8,92
6	2	2						

Tab. 1. Beobachtete Intensitäten der magnetischen Streuung und die daraus abgeleiteten magnetischen Momente. Die Intensitäten sind in relativen Einheiten, ($j F^2$) ist absolut. Der Übergang erfolgt durch die Skalierungskonstante ($I_0 K$) = 1/6,3.

⁵ G. E. BACON, Neutron Diffraction, At the Clarendon Press, Oxford 1962.

⁶ M. BLUME, A. J. FREEMAN u. R. E. WATSON, J. Chem. Phys. 37, 1245 [1962].

Ergebnisse und Diskussion

In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Messungen zusammengestellt. Die angegebene Intensität stellt die magnetische Streuung dar, wie sie sich als Differenz $I(4,2^\circ\text{K}) - I(77^\circ\text{K})$ aus den beiden Beugungsdiagrammen bei $4,2^\circ\text{K}$ und 77°K ergibt. Nach Gl. (1) folgt daraus (fF^2) und mit den Gln. (3) und (4) (μf). Um hieraus das magnetische Moment μ abzuleiten, muß man Annahmen über den magnetischen Formfaktor machen und wir haben zunächst für f die theoretischen Werte einer Arbeit von BLUME⁶ entnommen. Damit errechnen sich jedoch magnetische Momente μ , die mit steigendem Streuwinkel 2θ einen systematischen Abfall von ca. $8,25 \mu_B$ auf $7,25 \mu_B$ zeigen, so daß der Abfall der theoretischen Formfaktorkurve offensichtlich zu langsam erfolgt. Als Mittelwert aus den beobachteten Werten (ohne 222) ergibt sich ein mittleres magnetisches Moment pro Er^{3+} von $\mu = (7,77 \pm 0,12)$ Bohr-Magnetonen.

Im Gegensatz zu den Ionen der Eisen-Übergangselemente kann in den Seltenen Erden das Bahnmoment nicht als unterdrückt angenommen werden und zur Berechnung von magnetischen Formfaktorkurven muß daher entsprechend Gl. (4) ein Spin- und Bahnmomentanteil angesetzt werden. Dies führt zu Unsicherheiten und die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist nicht immer befriedigend⁶.

Für das Er^{3+} gibt es experimentelle Formfaktorbestimmungen, die an Er_2O_3 im paramagnetischen Bereich⁷ und an metallischem Erbium im ferromagnetischen Bereich bei $4,2^\circ\text{K}$ gemessen wurden. Beide Messungen führen zur gleichen Winkelabhängigkeit des Formfaktors, weichen jedoch deutlich von der theoretischen Kurve ab. Benutzt man für die Auswertung der Messungen an ErAl_2 die experimentellen f -Werte⁷, so erhält man die in Tab. 1 wiedergegebenen magnetischen Momente, die innerhalb der Meßgenauigkeit unseres Experimentes konstant sind. Als Mittelwert errechnet sich ein mittleres magnetisches Moment pro Er^{3+} von $\mu = (8,83 \pm 0,06)$ Bohr-Magnetonen.

Besondere Beachtung verlangt der Reflex (222). Für die Er^{3+} -Ionen in den Kristallpunktlagen 8(a) ergibt sich für kohärente ferromagnetische Streuung die Auslöschungsbedingung:

$$I = 0 \quad \text{für} \quad (h + k + l) = 4n + 2.$$

Im Beobachtungsbereich unseres Diagrammes sind dies die Reflexe (200), (222), (420), (600), (442) und (622). Der Reflex (622) wird durch (533) überdeckt und entzieht sich daher einer Analyse. Die übrigen Reflexe haben Intensitäten kleiner als der Minimumwert, mit Ausnahme von (222). Für diesen Reflex (222) beobachten wir im Differenzdiagramm $I(4,2^\circ\text{K}) - I(77^\circ\text{K})$ einen deutlichen, wenn auch schwachen Intensitätszuwachs (Tab. 1). Eine Interpretation dieser zusätzlichen magnetischen Streuung ist bisher nicht gelungen. Es ist auch bemerkenswert, daß in der isomorphen Verbindung⁹ NdAl_2 der gleiche Reflex gefunden wird, während im⁹ DyAl_2 ähnliche nichtinterpretierbare Reflexe mit anderer Indizierung auftreten.

Zusätzliche magnetische Reflexe, die die kristallographischen Auslöschungsbedingungen verletzen, deuten im allgemeinen auf eine antiferromagnetische Komponente oder auf einen ferrimagnetischen Beitrag zusätzlich zur ferromagnetischen Ordnung hin. Wir haben den Beitrag einer kleinen antiferromagnetischen Komponente für eine Reihe von Modellen mit verschiedenen Vorzeichenkombinationen getestet, ohne jedoch eine Verbesserung der Übereinstimmung mit den Meßwerten zu erreichen. Der Ursprung dieser zusätzlichen schwachen magnetischen Reflexe bleibt daher in ErAl_2 ebenso wie in DyAl_2 und NdAl_2 vorläufig ohne Erklärung. Es scheint jedoch sicher, daß eine ferromagnetische Ordnung der Er^{3+} -Ionen allein zur Beschreibung der magnetischen Ordnung in den intermetallischen Laves-Phasen von Seltenen Erden mit Aluminium nicht ausreicht. Ob die Momente Winkel miteinander bilden, oder eventuell auch eine schraubenförmige Modulierung überlagert ist, kann aus den bisher verfügbaren Pulverdaten nicht entschieden werden.

Ich danke Herrn Dr. ZINN und Herrn Dr. MEYER von der Siemens A.G., München, für die Überlassung der Probe und für wertvolle Diskussionen.

⁷ W. C. KOEHLER u. E. O. WOLLAN, Phys. Rev. **92**, 1380 [1953].

⁸ J. W. CABLE, E. O. WOLLAN, W. C. KOEHLER u. M. K. WILKINSON, Phys. Rev. **140**, A 1896 [1965].

⁹ N. NERESON, C. OLSEN u. G. ARNOLD, J. Appl. Phys. **37**, 4575 [1966].