

- ⁹ W. E. BLUMBERG, J. EISINGER, and M. P. KLEIN, Phys. Rev. **124**, 206 [1961].
¹⁰ C. DEVERELL and R. E. RICHARDS, Mol. Phys. **10**, 551 [1966].
¹¹ A. LOEWENSTEIN, M. SHPORER, P. C. LAUTERBUR, and J. E. RAMIREZ, Chem. Comm. **1968**, 214.
¹² B. SMALLER, Phys. Rev. **83**, 812 [1951].
¹³ B. N. TAYLOR, W. H. PARKER, and D. N. LANGENBERG, Rev. Mod. Phys. **41**, 375 [1969].
¹⁴ G. MALLI and C. FROESE, Intern. Sympos. Quantum Theory of Atoms, Molecules and Solid-State, Sanibel Island, Florida, January 16th–21th, 1967.
¹⁵ C. FISCHER-FROESE, private communication.
¹⁶ E. B. D. LAMBE, Ph. D. Thesis, Princeton University, 1959 (unpublished), see e. g. Ref. ¹³.
¹⁷ L. C. BALLING, Phys. Rev. **163**, 114 [1967].
¹⁸ D. IKENBERRY and T. P. DAS, J. Chem. Phys. **43**, 2199 [1965].
¹⁹ J. KONDO and J. YAMASHITA, J. Phys. Chem. Sol. **10**, 245 [1959].
²⁰ C. DEVERELL, Mol. Phys. **16**, 491 [1969].
²¹ Y. YAMAGATA, J. Phys. Soc. Japan **19**, 10 [1964].
²² L. TTERLIKIS, S. D. MAHANTI, and T. P. DAS, Phys. Rev. **178**, 630 [1969].

Neutronenbeugungsuntersuchungen an der Mischkristallreihe $Er_x Y_{1-x} Al_2$

G. WILL und M. O. BARGOUTH

Mineralogisches Institut der Universität Bonn
Abteilung für Kristallstrukturlehre und Neutronenbeugung, Bonn

(Z. Naturforsch. **27 a**, 1581–1585 [1972]; eingegangen am 20. September 1972)

Neutron Diffraction Measurements on $Er_x Y_{1-x} Al_2$

The magnetic properties of $Er_x Y_{1-x} Al_2$ have been studied by neutron diffraction measurements. The compounds exhibit ferromagnetic ordering for $x > 0.3$ with a linear dependence of the Curie temperature on x . $ErAl_2$ orders at $12.5\text{ }^{\circ}\text{K}$.

Einleitung

Im Rahmen eines Forschungsprogramms zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften und der Austauschmechanismen in Intermetallischen Verbindungen zwischen 3d-Ubergangselementen und Seltenen Erden haben wir bisher über die magnetischen Strukturen und das magnetische Verhalten von $ErAl_2$ ¹, $ErFe_2$ ² und $ErAl_3$ ^{3, 4} berichtet. In Fortführung dieser Arbeiten berichten wir hier über Neutronenbeugungsuntersuchungen an Mischkristallen der Zusammensetzung $Er_x Y_{1-x} Al_2$.

Diese Kristalle ordnen sich ein in eine Gruppe von Verbindungen, die eine systematische Variation sowohl wichtiger kristallographischer Faktoren als auch der Austauschparameter enthält:

$Er_x Y_{1-x} Al_2$		
$ErAl_2$		
$ErFe_2$		
ferro- bzw. ferri-magnetisch Kristalfeld = klein Austauschwechselwirkung positiv		antiferromagnetisch Kristalfeld = groß Austauschwechselwirkung negativ

Experimentelles

Gemessen wurde an polykristallinen, zylindrischen Proben von 7 mm Durchmesser und 20 mm Höhe mit

einer Neutronenwellenlänge von 0,971 Å. Die Absorption der Probe in der Zylindermitte wurde experimentell zu 18% bestimmt (Transmission = 82%). Bei der Auswertung der Kernstreuung zur Bestimmung der absoluten Skala für die Berechnung der magnetischen Momente wurden die Kernstreuamplituden $b_{Er} = 7,9\text{ f}$, $b_{Al} = 3,5\text{ f}$ und $b_Y = 7,85\text{ f}$ eingesetzt (1 f = 1 Fermi = 10^{-13} cm). Die Streulänge von Yttrium wurde aus einer Neutronenbeugungsmessung von YAl_2 durch Ausgleichsrechnung neu bestimmt.

Messungen wurden im Temperaturbereich $1,85\text{ }^{\circ}\text{K}$ bis Zimmertemperatur durchgeführt. Die Übersichtsdiagramme wurden in einem Bad-Kryostaten aufgenommen. Die Curie-Punkte wurden aus der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Streuung des (111)-Reflexes mit einem Verdampferkryostaten gemessen. Die Meßgenauigkeit im Verdampferkryostaten beträgt unter Berücksichtigung der Temperaturgradienten in der Probe etwa 5%.

Kristallstrukturdaten

Die $Er_x Y_{1-x} Al_2$ -Mischkristalle sind Laves-Phasen vom Stukturtyp C 15 (= $MgCu_2$). Sie kristallisieren in der Raumgruppe $O_h^7-F\bar{d}3m$ mit den Ionen in den folgenden Punktlagen

Er, Y 8(a) $\bar{4} 3 m$ 0 0 0, 1 1 1

Al 16(d) $\bar{3} m$ $\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{7}{8} \frac{7}{8} \frac{7}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{7}{8} \frac{7}{8} \frac{7}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8}$

Für Erbium und Yttrium nehmen wir statistische Besetzung der Punktlage 8(a) an. Die Kernstreudaten allein erlauben keine Differenzierung von Er und Y



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

wegen der vergleichbaren Streulängen der beiden Elemente. Im magnetisch geordneten Bereich, wo nur Erbium zur magnetischen Streuung beiträgt, sind die Diagramme jedoch nur mit einer solchen statistischen Besetzung verträglich.

Eine Darstellung der Kristallstruktur und der ferromagnetischen Struktur ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Erbiumionen haben 12 nächste Aluminium-Nachbarn und 4 übernächste Erbium- bzw. Yttrium-Nachbarn.

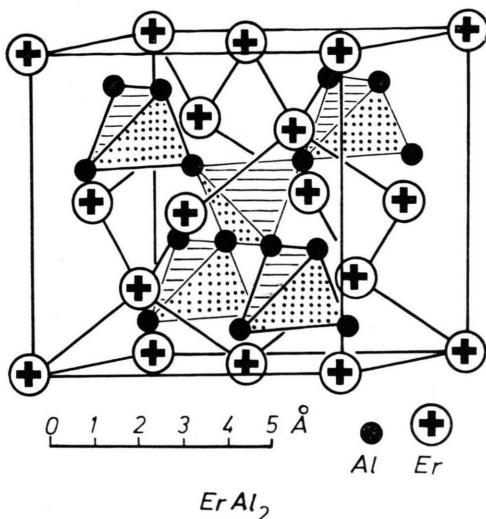


Abb. 1. Kristallstruktur und magnetische Struktur von ErAl_2 .

Die Gitterkonstanten der untersuchten Verbindungen wurden aus den Neutronenbeugungsdiagrammen durch Ausgleichsrechnung bestimmt. Sie sind in Tab. 1 zusammengefaßt und in Abb. 2 wiedergegeben. Wir beobachten eine lineare Aufweitung des Gitters mit steigendem Yttriumgehalt auf Grund des größeren Ionenradius von Yttrium [$r(\text{Y}^{3+}) = 0,92 \text{ \AA}$, $r(\text{Er}^{3+}) = 0,89 \text{ \AA}$]. Unsere Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit röntgenographischen Untersuchungen von MEYER⁵.

Ergebnisse

Untersucht wurden Proben der Zusammensetzung YAl_2 und $\text{Er}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_2$ mit $x = 0,2; 0,5$ und $0,8$. Über ErAl_2 wurde bereits früher berichtet¹. Jetzt

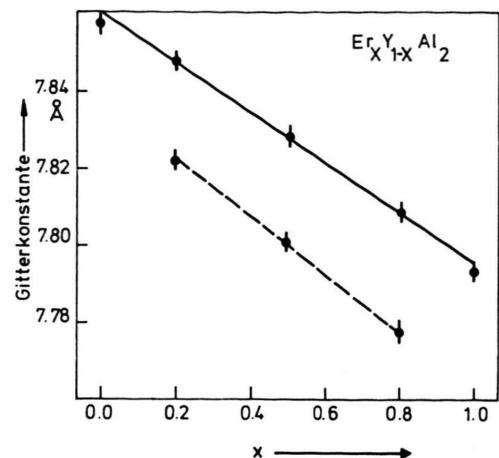


Abb. 2. Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Erbiumgehalt x . Ausgezogen = Zimmertemperatur, strichliert = $4,2 \text{ K}$.

haben wir zusätzlich den Curie-Punkt und die Temperaturabhängigkeit der Magnteisierung von ErAl_2 aus Neutronenbeugungsmessungen neu bestimmt.

1. $\text{Er}_{0,2}\text{Y}_{0,8}\text{Al}_2$

Neutronenbeugungsdiagramme wurden bei Zimmertemperatur und bei $1,85 \text{ K}$ aufgenommen. Beide Diagramme sind identisch, damit ist magnetische Ordnung bis $1,85 \text{ K}$ auszuschließen. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der in Abb. 4 dargestellten Abhängigkeit der magnetischen Ordnung von der Erbiumkonzentration.

2. $\text{Er}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Al}_2$

Hier wurden Neutronenbeugungsdiagramme bei 300 K und bei $3,5 \text{ K}$ aufgenommen. Bei $3,5 \text{ K}$ wird eine Intensitätszunahme und damit ferromagnetische Ordnung beobachtet. Die Curie-Temperatur wurde aus der Temperaturabhängigkeit des magnetischen (111)-Reflexes zu $T_c = 4,0 \pm 0,1 \text{ K}$ bestimmt (Abb. 3).

Durch die Auswertung der beobachteten magnetischen Intensitäten bei $3,5 \text{ K}$ haben wir durch Aus-

Tab. 1. Gitterkonstanten und Magnetisierungsdaten von $\text{Er}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_2$.

Zusammensetzung	Gitterkonstante bei 300 K	Gitterkonstante bei $4,2 \text{ K}$	Curie-Punkt $T_c \text{ K}$	Sättigungsmoment $\mu_0 \mu_B$
ErAl_2	$7,792 \pm 0,001$		13,5	8,8
$\text{Er}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Al}_2$	$7,81 \pm 0,01$	$7,78 \pm 0,01$	9,5	8,7
$\text{Er}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Al}_2$	$7,83 \pm 0,01$	$7,80 \pm 0,01$	4,0	8,0 (?)
$\text{Er}_{0,2}\text{Y}_{0,8}\text{Al}_2$	$7,85 \pm 0,01$	$7,82 \pm 0,01$	—	—
YAl_2	$7,85 \pm 0,01$		—	—

Tab. 2. Beobachtete und berechnete Intensitäten, bzw. $j F^2$ -Werte.

Probe Temperatur $h \ k \ l$	$Er_{0.5}Y_{0.5}Al_2$			$Er_{0.8}Y_{0.2}Al_2$		
	3.5 °K	$I_{\text{beob.}}$	$j F^2_{\text{beob.}}$	4.2 °K	$I_{\text{beob.}}$	$j F^2_{\text{beob.}}$
1 1 1	2672	62	62	19290	445	425
2 2 0	2770	169	157	16349	980	1080
3 1 1	1442	129	144	12068	1000	1005
2 2 2	30	1	0	95	10	0
4 0 0				3869	465	445
3 3 1				6317	890	818
4 2 2				8246	1450	1457

gleichsrechnung mit allen Reflexen für $T/T_c = 0,875$ ein magnetisches Moment von $4,35 \pm 0,5 \mu_B$ pro Er^{3+} berechnet. Die beobachteten und berechneten Werte $j F^2 = I/\sin \Theta \cdot \sin 2\Theta$ sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

3. $Er_{0.8}Y_{0.2}Al_2$

Auch hier beobachten wir beim Abkühlen auf 4,2 °K ferromagnetische Ordnung. Die Curie-Temperatur wurde wiederum aus der Temperaturabhängigkeit des magnetischen (111)-Reflexes zu $T_c = 9,5 \pm 0,5$ °K bestimmt (Abb. 3). Das magnetische Moment bei 4,2 °K, d. h. $T/T_N = 0,442$, beträgt $7,9 \pm 0,5 \mu_B/Er^{3+}$. Die beobachteten und berechneten reduzierten Intensitäten sind in Tab. 2 angegeben.

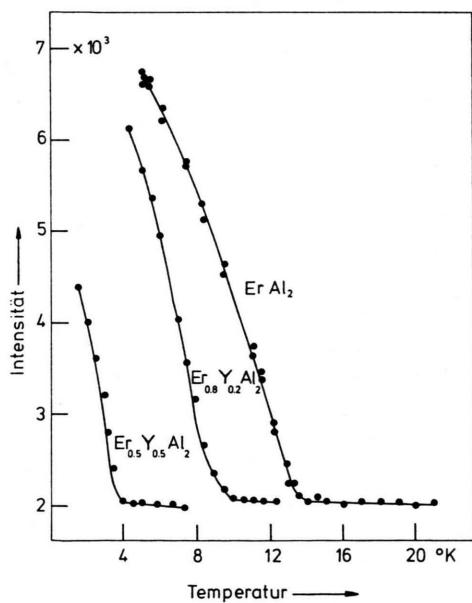


Abb. 3. Neutronenstreuintensitäten der (111)-Reflexe als Funktion der Temperatur zur Bestimmung der Curie-Temperaturen.

4. $ErAl_2$

Als Ergänzung zu unseren früheren Messungen¹ haben wir aus der Temperaturabhängigkeit des (111)-Reflexes den Curie-Punkt von $ErAl_2$ zu $T_c = 13,5 \pm 0,2$ °K bestimmt (Abb. 3). Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit Mössbauer-Messungen von WIEDEMANN und ZINN⁶ an $ErAl_2$, die $T_c = 12,5 \pm 0,5$ °K gefunden hatten, und auch mit einer unabhängigen Neutronenbeugungsuntersuchung aus dem Jahre 1968⁷ ($T_c = 14 \pm 1$ °K). Sie steht jedoch in Widerspruch zu den Ergebnissen von WILLIAMS u. a.⁸, die T_c zu 20 °K bestimmten.

Abbildung 4 zeigt zusammenfassend die lineare Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der Yttrium-

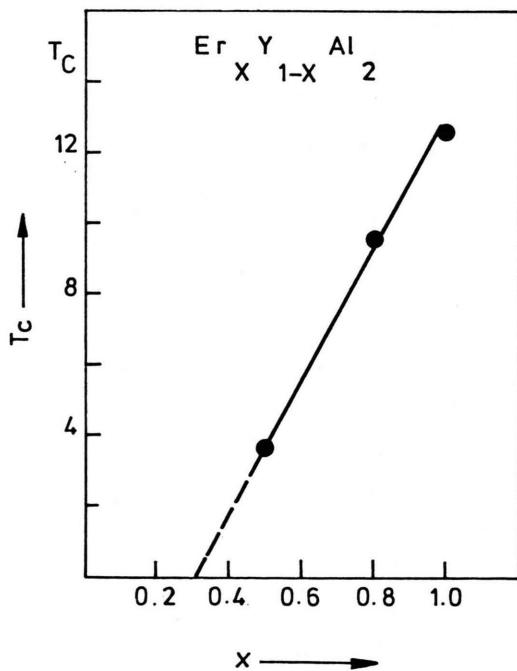


Abb. 4. Ferromagnetische Curie-Temperaturen als Funktion des Erbiumgehalts x .

konzentration (für ErAl_2 ergibt sich daraus ein Wert $T_c = 13,5 \text{ }^\circ\text{K}$). Bei Erbiumkonzentrationen $x < 0,3$ erwarten wir keine magnetische Ordnung mehr, in Übereinstimmung mit unseren Messungen.

Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung und Sättigungsmomente

Zur Ermittlung der ferromagnetischen Übergangstemperaturen haben wir von allen Proben die Temperaturabhängigkeit des stärksten magnetischen Reflexes, (111), verfolgt (Abb. 3). Um hieraus die Sättigungsmomente zu bestimmen, ist es erforderlich die gemessene Temperaturabhängigkeit auf $T = 0 \text{ }^\circ\text{K}$ zu extrapolieren. Dies lässt sich sicherlich für ErAl_2 durchführen, wo wir ein Sättigungsmoment von $(8,8 \pm 0,2) \mu_B$ erhalten. Abbildung 5 zeigt diese

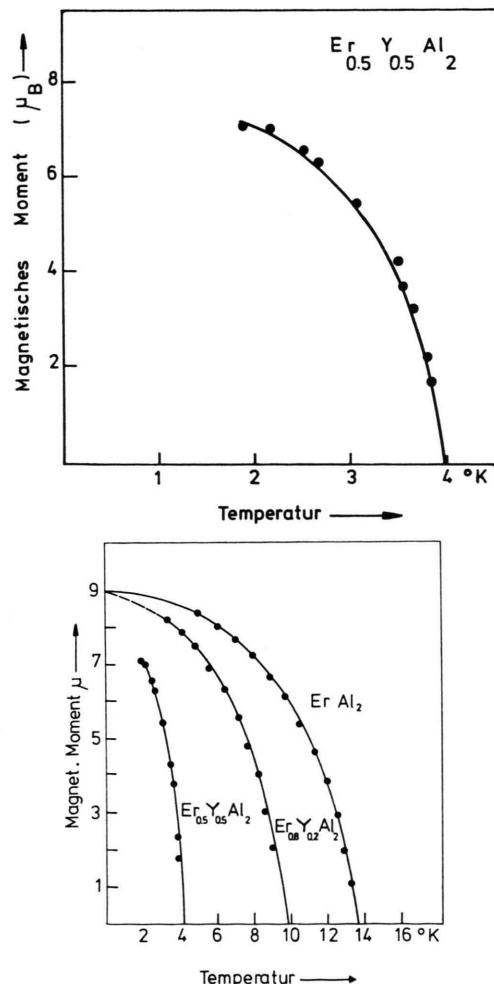


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Momente μ berechnet aus den Intensitäten der (111)-Reflexe.

Temperaturabhängigkeit zusammen mit einer Anpassung an eine Brillouin-Funktion für $B(15/2)$. Für die beiden mit Yttrium verdünnten Phasen ist eine Extrapolation auf $0 \text{ }^\circ\text{K}$ nur mit Vorbehalt möglich. Nimmt man im Falle von $\text{Er}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Al}_2$ versuchsweise die gleiche Temperaturabhängigkeit nach einer

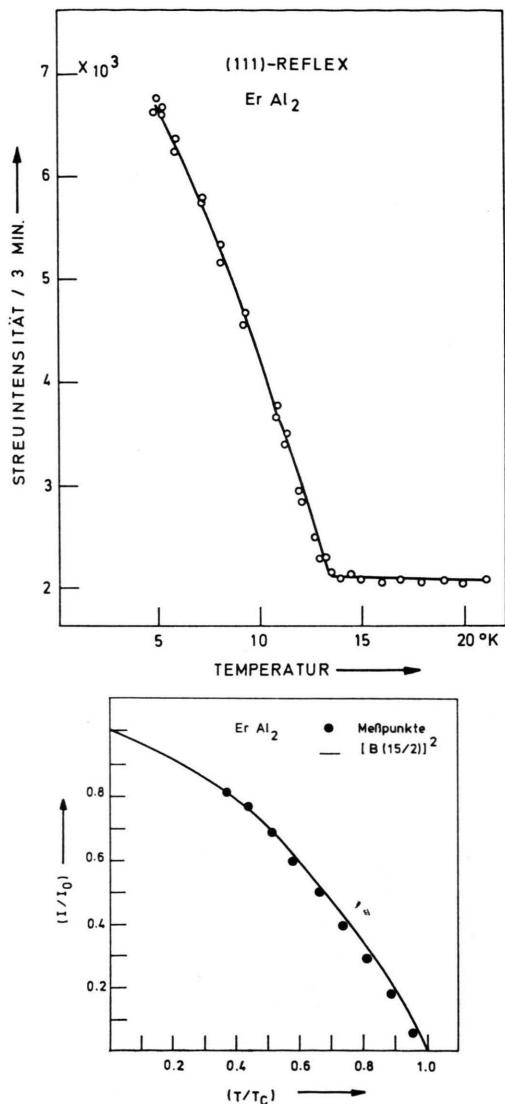


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit von ErAl_2 und Anpassung an eine Brillouin-Funktion.

Brillouin-Funktion mit $J = 15/2$ wie bei ErAl_2 an, so erhält man ebenfalls ein Sättigungsmoment von $8,7 \mu_B$. Diese Werte entsprechen dem magnetischen Moment des freien Ions von Er^{3+} , $\langle \mu \rangle = g \cdot J = 9 \mu_B$, und weisen auf eine vernachlässigbare Kristallfeldaufspaltung hin.

Bei der Verbindung mit 50% Yttrium dagegen scheint eine Extrapolation, soweit dies unsere bisherigen Daten zulassen, auf nur $8 \mu_B$ hinzuführen, auf alle Fälle aber auf ein kleineres Moment als das des freien Ions. Diese Beobachtung wäre in Übereinstimmung mit Mössbauer-Experimenten an den verdünnten Phasen, wonach bei steigender Verdünnung mit diamagnetischem Yttrium das Kristallfeld in zunehmendem Maße das Bahnmoment unterdrückt und damit zu einem reduzierten magnetischen Moment führt⁹. Zur Klärung dieser Frage beabsichtigen wir zusätzliche Messungen bis $0,3 \text{ }^\circ\text{K}$, sobald ein dafür vorgesehener ^3He -Kryostat einsatzbereit ist.

Zusammenfassung und Diskussion

Unsere Messungen ergeben eine lineare Abnahme der Curie-Temperatur mit abnehmender Erbiumkonzentration, in Übereinstimmung mit Magnetisierungsmessungen von BUSCHOW u. a.¹⁰. Diese lineare Abhängigkeit von T_c mit x kann aus der Austauschwechselwirkung über die Leitungselektronen nach der Theorie von RUDERMAN und KITTEL¹¹, KASUYA¹² und YOSIDA¹³ verstanden werden (RKKY-Theorie).

Durch die Wechselwirkung zwischen einem Leitungselektron mit Spin \mathbf{s} und dem gut lokalisierten Erbiumion mit dem 4f-Elektronenspin \mathbf{S} wird das Leitungselektron von einem Impulszustand \mathbf{k} in einem anderen Impulszustand \mathbf{k}' gestreut. Dieser Austausch wird durch ein Austauschintegral $\Gamma(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$

zwischen der Wellenfunkiton des Leitungselektrons und der Wellenfunktion des gut lokalisierten Erbiumions beschrieben und wir erhalten eine Austauschwechselwirkung von der Art

$$\mathcal{H} = -\Gamma \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{S}. \quad (1)$$

Diese Kopplung führt zu einer oszillierenden Polarisierung der Leitungselektronen, die damit eine langreichweitige Wechselwirkung zwischen weit entfernten 4f-Ionen herstellt.

In der Formulierung der Molekularfeldtheorie ist die Curie-Temperatur T_c proportional zur durchschnittlichen Wechselwirkung eines Selten-Erd-Ions mit allen anderen Selten-Erd-Ionen^{14, 15}:

$$T_c = \Gamma^2(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (g-1)^2 J(J+1) \sum_{n \neq m} F(2 k_F R_{nm}). \quad (2)$$

R_{nm} ist der Abstand zwischen zwei Selten-Erd-Ionen n und m ; k_F = Fermi-Wellenvektor.

Da jede diamagnetische Verdünnung eine Leerstelle in der Summation bedeutet, folgt aus der Summation über alle Nachbarn direkt eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration x . Wir erhalten somit

$$T_c \sim x. \quad (3)$$

Da der Abstand R_{nm} zweier Selten-Erd-Ionen nur als Produkt mit dem Fermi-Wellenvektor k_F auftritt, ist die Summation unabhängig von der in Abb. 2 gezeigten Änderung der Gitterparameter mit x .

Wir danken Herrn Dr. MEYER, Siemens-Forschungslabor München, für die Herstellung der Proben.

¹ G. WILL, Z. Naturforsch. **23a**, 413 [1968].
² M. O. BARGOUTH u. G. WILL, J. de Physique **32**, C1-675 [1971]. — G. WILL u. M. O. BARGOUTH, Phys. kondens. Materie **13**, 137 [1971].

³ M. O. BARGOUTH u. G. WILL, Phys. Lett. **36 A**, 50 [1971].
⁴ G. WILL u. M. O. BARGOUTH, Int. J. Magnetism **3**, 87 [1972].

⁵ A. MEYER, J. Less-Common Metals **15**, 235 [1968].
⁶ W. WIEDEMANN u. W. ZINN, Phys. Lett. **24 A**, 506 [1967].

⁷ N. NERESON, C. OLSEN u. G. ARNOLD, J. Appl. Phys. **39**, 4605 [1968].
⁸ H. J. WILLIAMS, J. H. WERNICK, E. A. NESBITT u. R. C. SHERWOOD, J. Phys. Soc. Japan **17** (Suppl. B-1), 91 [1962].
⁹ W. ZINN, J. de Physique **32**, C1-724 [1971].

¹⁰ K. H. BUSCHOW, J. F. FAST, A. M. VAN DIEPEN u. H. W. DE WIJN, Phys. Stat. Sol. **24**, 715 [1967].

¹¹ M. A. RUDERMAN u. C. KITTEL, Phys. Rev. **96**, 99 [1954].

¹² T. KASUYA, Progr. theor. Phys. (Kyoto) **16**, 45 [1956].

¹³ K. YOSIDA, Phys. Rev. **106**, 893 [1957].

¹⁴ P. G. DE GENNES, J. Phys. Radium **23**, 510 [1962].

¹⁵ Y. A. ROCHER, Adv. Phys. **11**, 233 [1962].