

Magnetische Eigenschaften ungekoppelter Ionen der dreiwertigen Seltenen Erden im kubischen Kristallfeld

Autor(en): **Vogt, O.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **41 (1968)**

Heft 6-7

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113997>

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.

Magnetische Eigenschaften ungekoppelter Ionen der dreiwertigen Seltenen Erden im kubischen Kristallfeld

von O. Vogt

Laboratorium für Festkörperphysik, ETH Zürich

(6. V. 68)

Zusammenfassung. Dreiwertige Ionen der Seltenen Erden werden in YSb Einkristalle eingebaut. Es wird an solchen Verbindungen der Einfluss des kubischen Kristallfeldes auf die magnetischen Eigenschaften der Ionen untersucht.

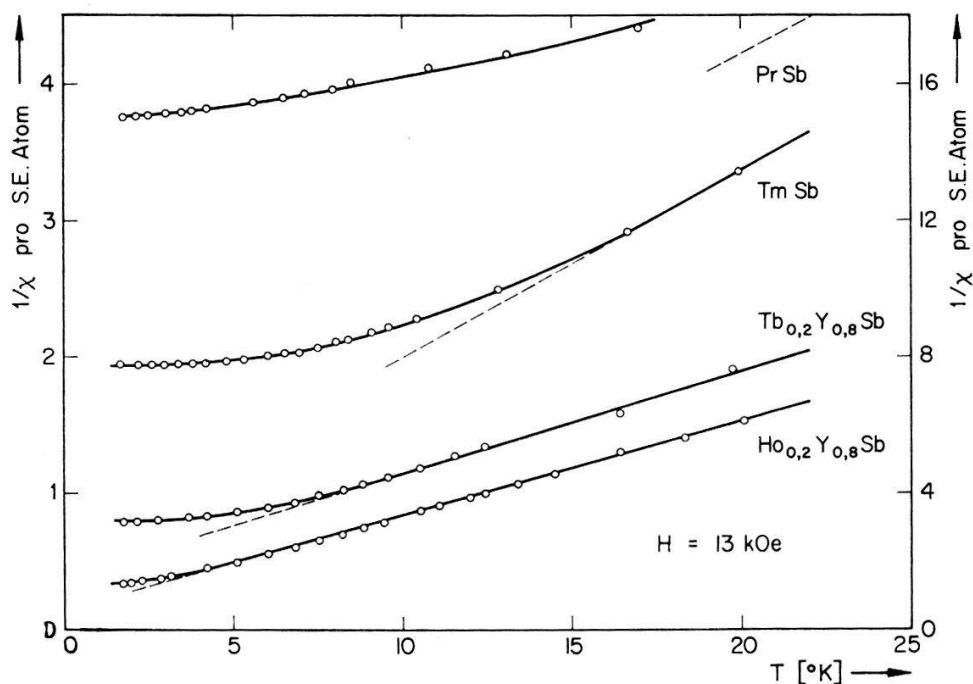
An unserem Laboratorium sind die magnetischen Eigenschaften der Pniktide fast aller Seltenen Erden untersucht worden. Diese Verbindungen kristallisieren in der NaCl-Struktur. Es zeigte sich, dass bei tiefen Temperaturen der Einfluss des kubischen oktaedrischen Kristallfeldes dominant wird. TRAMMELL [1] stellte mit Hilfe der Kristallfeldtheorie eine Systematik der magnetischen Eigenschaften der Pniktide auf. Insbesondere sagte er voraus, welche Verbindungen bei tiefen Temperaturen magnetische Ordnung zeigen, und erklärte, warum bei tiefen Temperaturen ein spontanes magnetisches Moment gemessen wird, dessen Stärke beträchtlich unterhalb dem Wert der freien Ionen liegen kann. Es wird auch darauf hingewiesen, dass bei tiefen Temperaturen die magnetischen Eigenschaften stark anisotrop werden können.

Nachdem es uns gelungen war, Einkristalle der Seltenen Erd-Antimonide zu züchten [2-4], konnten experimentell an diesen Verbindungen zum Teil extrem grosse Anisotropiekräfte nachgewiesen werden. COOPER [5, 6] hat die nur qualitativen Arbeiten durch quantitative Berechnungen ergänzt.

Es ist ihm gelungen, auf Grund der Kristallfeldtheorie die magnetische Suszeptibilität von TmSb zu berechnen; die Übereinstimmung mit dem Experiment ist erstaunlich gut. Es gelang ihm aber auch, die beobachteten Magnetisierungskurven, welche sehr stark von der Richtung des angelegten Magnetfeldes abhängen, mit seinem theoretischen Ansatz zu erklären. Austauschkräfte können im Falle von TmSb vernachlässigt werden. JUNOD und MENTH [7] haben analoge Rechnungen für Tb, Dy, Ho und Er veröffentlicht. Leider war es bisher nicht möglich, ihre Ergebnisse mit Magnetisierungsmessungen an den Antimoniden zu vergleichen. Bei tiefen Temperaturen ordnen die magnetischen Momente der Antimonide, was die Bestimmung des ionischen Individualmomentes mit einer makroskopischen Messung verunmöglicht. Zudem sind auch in den Berechnungen von Junod und Menth die Austauschkräfte vernachlässigt.

Aus diesen Gründen haben wir nach einem System gesucht, welches uns erlaubt, die Konzentration der magnetischen Ionen so stark zu senken, dass die Austauschkräfte nicht mehr stark ins Gewicht fallen, ohne jedoch das kubische Kristallfeld wesentlich zu verändern. COOPER [8] hat vorgeschlagen, TbSb mit Y zu verdünnen.

Dieser Vorschlag hat sich als sehr fruchtbar erwiesen, denn wir haben gefunden, dass die Antimonide aller dreiwertigen Seltenen Erden mit YSb lückenlose Mischkristallreihen bilden. Die NaCl-Struktur bleibt in allen Fällen erhalten. Auch die Arsenide und Phosphide lassen sich mit Yttrium magnetisch verdünnen. Durch Sublimation in geschlossenen Molybdäntiegeln erhält man verhältnismässig einfach Einkristalle in Form von Kuben mit ca. 3 mm Kantenlänge. Für die vorliegenden Untersuchungen haben wir Einkristalle der Zusammensetzung $X_{0,2}Y_{0,8}Sb$ ($X = Ce, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) gezüchtet. Die Konzentration der Seltenen Erden ist einerseits schwach genug, magnetische Ordnung zu unterdrücken, andererseits sind die magnetischen Momente noch mit genügender Genauigkeit messbar. Aus dem Temperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilitäten sieht man sofort, dass in der Tat bis zu Temperaturen von $1,7^\circ K$ bei keinem der Einkristalle magnetische Ordnung auftritt.

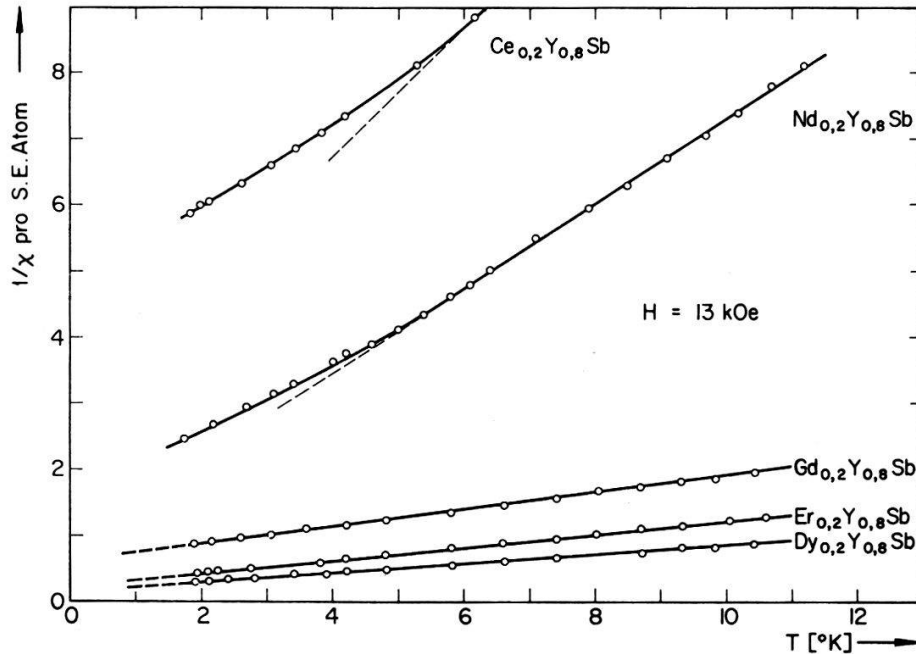


Figur 1

Inverse Suszeptibilitäten in cgs-Einheiten berechnet pro Mol der Seltenen Erde von PrSb, TmSb, $Ho_{0,2}Y_{0,8}Sb$ und $Tb_{0,2}Y_{0,8}Sb$ als Funktion der Temperatur. (Die Skala auf der rechten Seite gilt für PrSb.)

In Figur 1 ist die inverse Suszeptibilität der Ionen mit gerader Anzahl den 4 f -Elektronen aufgetragen. Die Grundzustände im Kristallfeld sind Singulett. Man beobachtet bei allen Verbindungen eine gleichartige Abweichung von der Curie-Weiss-Geraden: Unterhalb einer kritischen Temperatur T^* wird die Suszeptibilität allmählich temperaturunabhängig (Van-Vleck-Paramagnetismus), in Übereinstimmung mit dem theoretisch gedeuteten Verhalten der Suszeptibilität von TmSb. Die Temperatur T^* erweist sich gleichzeitig auch als Mass der «magnetischen Härte», d. h. Verbindungen, die bei hohen Temperaturen vom Curie-Weiss-Gesetz abweichen, lassen sich auch bei tiefsten Temperaturen nur mit extrem hohen Magnetfeldern sättigen. Austauschkräfte verschieben (im Sinne der Molekularfeldtheorie) die gemessenen Kurven in der vertikalen Achse. Um also den Effektivwert des Van-Vleck-Paramagnetismus der un-

gekoppelten Ionen zu erhalten, müsste man für jede Seltene Erde einzeln die Tieftemperatursuszeptibilität als Funktion der Yttrium-Konzentration messen und auf unendliche Verdünnung extrapolieren. Entsprechende Mischkristalle von TbSb mit YSb haben wir hergestellt. Es zeigt sich, dass auch bei einer Verdünnung von 80% antiferromagnetische Austauschkräfte immer noch schwach wirksam sind.



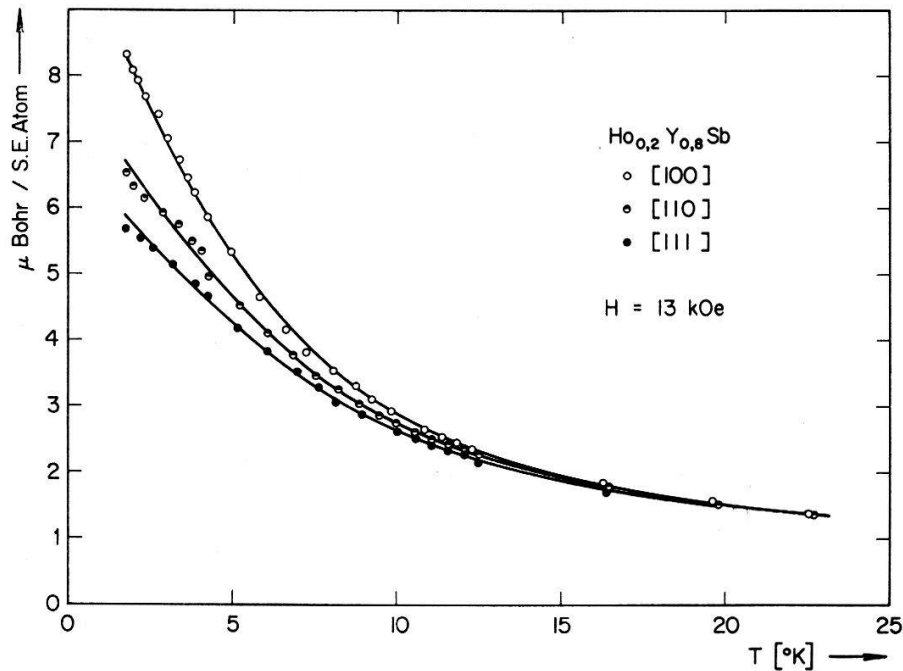
Figur 2

Inverse Suszeptibilitäten in cgs-Einheiten berechnet pro Mol der Seltenen Erde von $\text{Ce}_{0,2}\text{Y}_{0,8}\text{Sb}$, $\text{Nd}_{0,2}\text{Y}_{0,8}\text{Sb}$, $\text{Er}_{0,2}\text{Y}_{0,8}\text{Sb}$, $\text{Dy}_{0,2}\text{Y}_{0,8}\text{Sb}$ und $\text{Gd}_{0,2}\text{Y}_{0,8}\text{Sb}$ als Funktion der Temperatur.

Figur 2 zeigt die inversen Suszeptibilitäten der Ionen mit ungerader Anzahl der 4-*f*-Elektronen. In keinem Falle kann man eine temperaturunabhängige Tieftemperatursuszeptibilität beobachten. Bei sehr tiefen Temperaturen muss zwangsläufig magnetische Ordnung einsetzen (Kramers Theorem). Der monotone Verlauf der Suszeptibilität von Ce^{+++} mit der Temperatur fällt besonders auf, im Gegensatz zu der höchst komplexen Suszeptibilität von CeSb [9], deren Minima und Maxima somit eindeutig auf Umordnungsphänomene zurückzuführen sind und nicht etwa auf den Einfluss des Kristallfeldes. Eine auffällige Unstetigkeit der Suszeptibilität des Nd-Ions bei 45°K wurde, wenn auch bei anderen Temperaturen, von ADAMYAN und LOGINOV [10] bei Nd-Chalkogeniden ebenfalls gefunden.

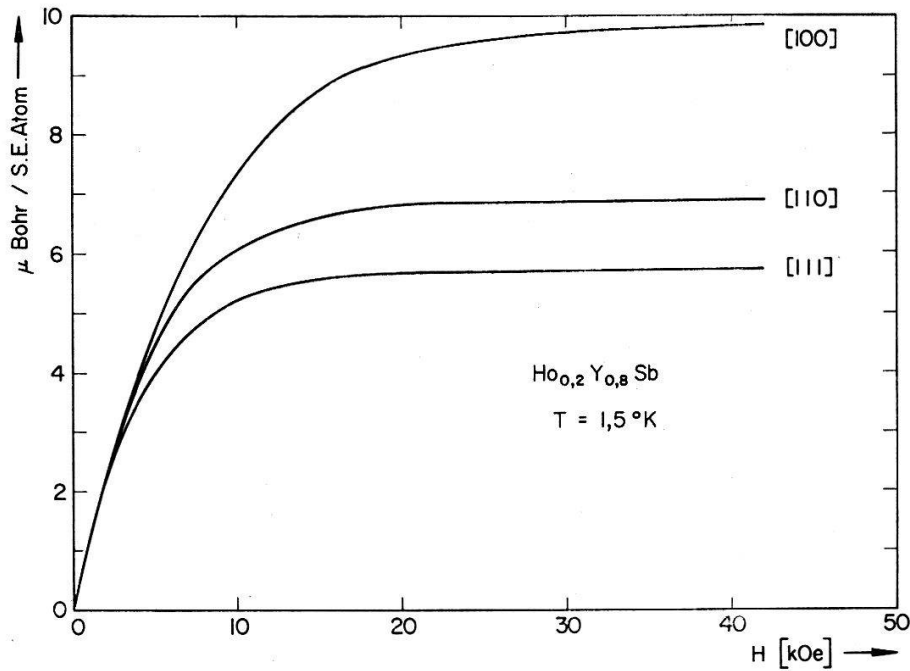
Die Suszeptibilität von $\text{Gd}_{0,2}\text{Y}_{0,8}\text{Sb}$ folgt dem Curie-Weiss-Gesetz mit einer paramagnetischen Curietemperatur von -7°K . Bis zu einer Temperatur von $1,5^\circ\text{K}$ konnte aber kein Néelpunkt gefunden werden. Auf Grund der Molekularfeldtheorie muss man schliessen, dass die Austauschkräfte zwischen nächsten Nachbarn negativ (antiferromagnetisch) sind. Es ist leicht zu verstehen, dass sich kein Einfluss des Kristallfeldes bemerkbar macht, da das Gd^{+++} -Ion, als S-Zustand, nicht aufgespalten wird. Auch die Suszeptibilitäten der Dy- und Er-Ionen folgen bis zu den tiefsten erreichten Temperaturen dem Curie-Weiss-Gesetz. Im Falle von Er erstaunt diese Tatsache nicht sonderlich, denn schon beim unverdünnten ErSb [4] haben wir nur

schwache Anisotropie und schwachen Austausch gefunden, im Gegensatz zu Messungen an DySb [4]. Nur eine detaillierte Rechnung könnte den Suszeptibilitätsverlauf des Dy^{+++} -Ions erklären und würde wahrscheinlich ergeben, dass die scheinbare Gültigkeit des Curie-Weiss-Gesetzes auf einem Zufall beruht.



Figur 3

Magnetisches Moment pro Ho-Ion als Funktion der Richtung des angelegten Feldes und der Temperatur, gemessen bei 13 kOe an der Verbindung $\text{Ho}_{0,2}\text{Y}_{0,8}\text{Sb}$.

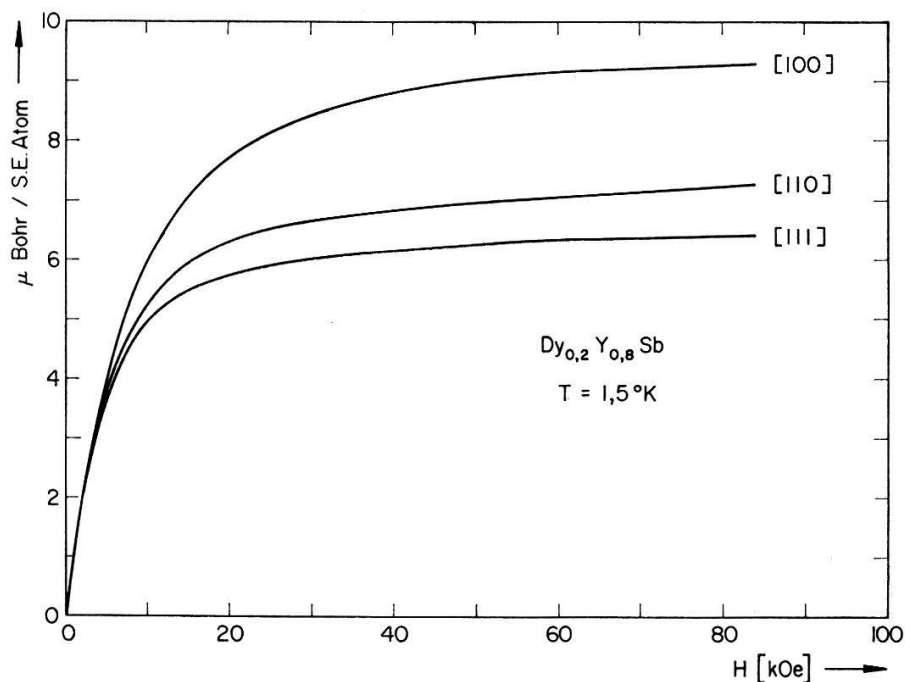


Figur 4

Magnetisches Moment pro Ho-Ion als Funktion der Grösse und Richtung eines äusseren Magnetfeldes gemessen an der Verbindung $\text{Ho}_{0,2}\text{Y}_{0,8}\text{Sb}$.

Figur 3 zeigt uns, dass, am Beispiel von Ho^{+++} erläutert, magnetische Anisotropie bei tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern einsetzt. Die Momente, die in Figur 3 aufgetragen sind, wurden in einem Magnetfeld von 13 kOe gemessen. Bei 3 kOe dagegen ist auch bei $1,5^\circ\text{K}$ keine Anisotropie zu beobachten. Man könnte also in einem T-H-Diagramm Existenzbereiche der magnetischen Anisotropie einzeichnen. Wir wollten uns auf den auch theoretisch einfachsten Fall beschränken und haben deshalb alle nun folgenden Magnetisierungskurven bei fester, möglichst tiefer, Temperatur gemessen.

Figur 4 zeigt die bei $1,5^\circ\text{K}$ gemessene Magnetisierungskurve des Ho^{+++} -Ions. Man sieht, dass «Sättigung» schon bei relativ schwachen angelegten Feldern auftritt. Dieses Resultat steht im Widerspruch zu den Berechnungen von JUNOD und MENTH [7]. Offenbar dürfen auch bei grosser Verdünnung Austauschkräfte nicht vernachlässigt werden. Bei hohen Magnetfeldern beobachtet man extrem starke Anisotropie: Die Momente, gemessen entlang der [110]- und [111]-Achse entsprechen dem Moment, gemessen entlang der [100]-Achse dividiert durch $\sqrt{2}$ bzw. $\sqrt{3}$. Mit anderen Worten: Wir finden entlang einer beliebigen Achse immer nur die Projektion des in der [100]-Achse induzierten Momentes. Dies lässt die einfache Hypothese zu, dass das magnetische Moment immer an die [100]-Richtung gebunden sei. Dieses Ising-Modell hat sich sehr gut bewährt zur Erklärung der magnetischen Eigenschaften von HoP, HoAs und HoSb [2].

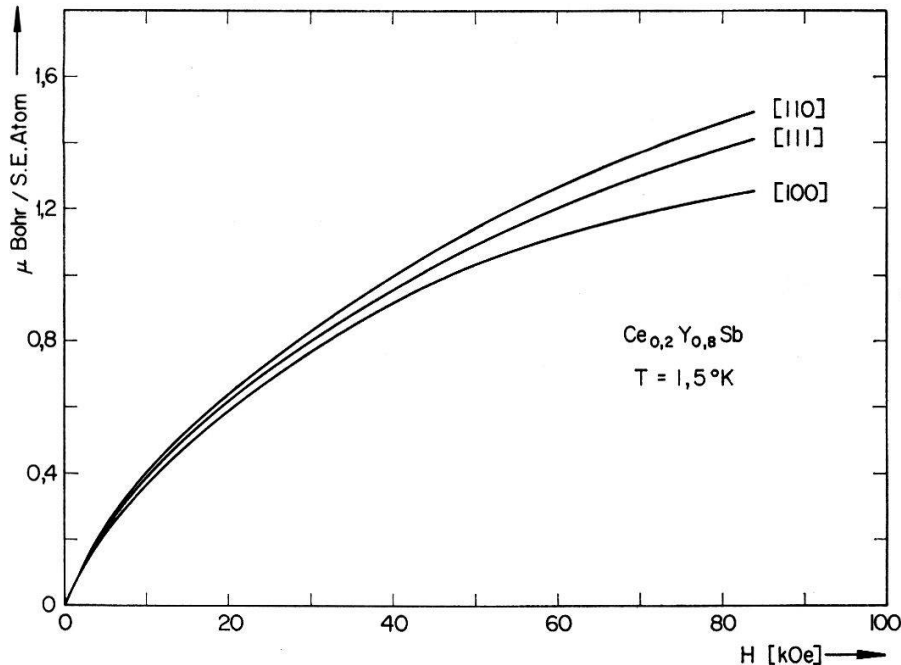


Figur 5

Magnetisches Moment pro Dy-Ion als Funktion der Grösse und Richtung eines äusseren Magnetfeldes gemessen an der Verbindung $\text{Dy}_{0,2}\text{Y}_{0,8}\text{Sb}$.

Aus Figur 5 ersehen wir, dass sich das Dy-Ion im Magnetfeld fast gleich wie das Ho-Ion verhält, eine Tatsache, die sich auch in den sehr ähnlichen Eigenschaften von DySb und HoSb widerspiegelt. Man erkennt, dass Magnetisierungskurven von Ionen mit gerader Anzahl der $4f$ -Elektronen nicht typisch verschieden sind von denjenigen mit ungerader Zahl der $4f$ -Elektronen.

Aus Figur 6 folgt, dass infolge der starken Kristallfeldaufspaltung die Magnetisierungskurven des Ce^{+++} -Ions ausserordentlich hart sind. Auch bei 120 kOe ist noch keine Sättigung erreicht. Starke Anisotropien, wie sie an CeSb beobachtet wurden, treten beim Ce^{+++} -Ion erst bei sehr hohen Magnetfeldern in Erscheinung. Die Austauschkräfte müssen also in CeSb sehr stark sein und entsprechend starke Molekularfelder induzieren.



Figur 6

Magnetisches Moment pro Ce-Ion als Funktion der Grösse und Richtung eines äusseren Magnetfeldes gemessen an der Verbindung $\text{Ce}_{0,2}\text{Y}_{0,8}\text{Sb}$.

Die Magnetisierung von PrSb steigt mit angelegtem Felde streng linear an und erreicht bei 150 kOe erst den Wert von 0,19 Magnetonen pro Pr-Ion. Die Magnetisierungskurven der Nd-Verbindung sind sehr ähnlich denjenigen des Dy-Ions. Zwischen ErSb und $\text{Er}_{0,2}\text{Y}_{0,8}\text{Sb}$ besteht bei hohen Magnetfeldern ebenfalls kein wesentlicher Unterschied. (Bei kleinen Feldern verschwindet der metamagnetische Übergang, welcher bei ErSb beobachtet wird.) Wir haben schon früher gezeigt [4], dass die Magnetisierungskurve von ErSb (schwacher Austausch) einigermassen mit den theoretischen Resultaten übereinstimmt. Die Magnetisierungskurve von $\text{Gd}_{0,2}\text{Y}_{0,8}\text{Sb}$ erhält man aus der Brillouin-Funktion mit dem Molekularfeldansatz. Das Weissche Feld trägt dabei dem negativen Curiepunkt Rechnung.

Wir glauben gezeigt zu haben, dass es tatsächlich möglich ist, isoliert die Wirkung des kubischen Kristallfeldes auf die Ionen der Seltenen Erden zu studieren, indem man sie in YSb als Wirtgitter einbaut. Durch Variation der Konzentration kann man in beliebiger Weise die relative Grösse von Kristallfeldeinwirkung und Austausch ändern. Die an den ungekoppelten Ionen beobachteten Anisotropien lassen ohne weiteres Schlüsse auch auf das Verhalten geordneter Systeme zu. Wir sind somit in der Lage, die früher bei den Antimoniden beobachteten Anisotropien in einfacher Weise auf die Kristallfeldaufspaltung zurückzuführen.

Frl. I. SCHNEIDER hat mit ausserordentlicher Sorgfalt die Kristalle hergestellt und auch die magnetischen Messungen ausgeführt. Ich möchte ihr an dieser Stelle dafür herzlich danken.

Die magnetischen Messungen an den Pniktiden der Seltenen Erden gehören zu einem generellen Programm unseres Laboratoriums, das die Erforschung der Wechselwirkung von Elektronen mit magnetischen Ionen zum Gegenstand hat. Noch nicht abgeklärt ist die Frage, ob die Pniktide eventuelle Halbleiter sind, welche es uns gestatten würden, die Elektronenkonzentration in weitem Masse zu variieren, eine Grundidee, die Prof. BUSCH seit einigen Jahren konsequent verfolgt. Es scheint mir typisch zu sein für seine wissenschaftlich kompromisslose Gründlichkeit, dass er bereit war, den Rahmen des oben erwähnten Projektes zu sprengen und die vorliegenden rein magnetischen Untersuchungen mit allen Mittel zu fördern. Vielleicht werden die Erkenntnisse, die wir an einfachen Systemen gewonnen haben, einmal nützlich sein, um kompliziertere Fälle zu verstehen. Es bleibt mir die schöne Pflicht, meinem verehrten Lehrer für seine immerwährende Unterstützung und für zahlreiche Anregungen zu danken und mich gleichzeitig den besten Wünschen der Festkörperphysiker aus aller Welt anzuschliessen.

Literaturverzeichnis

- [1] G. T. TRAMMELL, Phys. Rev. *131*, 932 (1963).
- [2] G. BUSCH, P. SCHWOB und O. VOGT, Phys. Lett. *23*, 636 (1966).
- [3] G. BUSCH und O. VOGT, Phys. Lett. *25 A*, 449 (1967).
- [4] G. BUSCH und O. VOGT, J. appl. Phys. *39*, 1334 (1968).
- [5] B. R. COOPER, Phys. Lett. *22*, 24 (1966).
- [6] O. VOGT und B. R. COOPER, J. appl. Phys. *39*, 1202 (1968).
- [7] P. JUNOD und A. MENTH, Phys. Lett. *25 A*, 602 (1967).
- [8] B. R. COOPER, Phys. Rev. *163*, 444 (1967).
- [9] G. BUSCH und O. VOGT, Phys. Lett. *20*, 152 (1966).
- [10] V. E. ADAMYAN und G. M. LOGINOV, Sov. Phys. JETP *24*, 696 (1967).

Spontane elektrische Polarisation im kristallisierten Schwefeldioxid (vorläufige Mitteilung)

von **G. A. von Salis, D. M. von Brüning** und **H. Labhart**

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(6. V. 68)

Abstract. It is found that SO₂ shows reversible changes of spontaneous electric polarization with temperature. Sign and magnitude of this effect are strongly influenced by an external electric field applied during cristallization.

Einleitung

Herr Dr. H. WYLER machte uns auf folgende Beobachtung aufmerksam: Sobald in ein Glasröhrchen gefülltes, flüssiges Schwefeldioxid (es wird häufig als Lösungsmittel verwendet) in der Nähe der versilberten Wand eines Dewargefässes durch