

Magnetic properties of the rare earth borocarbides RNi_2B_2C

A neutron scattering study

Doctoral Thesis

Author(s):

Gasser, Urs

Publication date:

1999

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-003823271>

Rights / license:

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

Diss. ETH Nr. 13380

Magnetic properties of the
rare earth borocarbides
 RNi_2B_2C
A neutron scattering study

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH

for the degree of
Doctor of Natural Science

presented by
URS GASSER
Dipl. Phys. ETH
born December 28, 1970
citizen of Laupersdorf (SO)

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. A. Furrer, examiner
Prof. Dr. P. Wachter, co-examiner

1999

Abstract

This thesis provides a thorough study of the magnetic properties of the borocarbides $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ ($R = \text{Y}$, rare earth) that have been discovered in 1994. Some of these compounds are magnetic superconductors ($R = \text{Dy}$, Ho , Er , and Tm) and give the unique opportunity to study the interplay of both phenomena in a temperature range that is experimentally easily accessible. Furthermore, the critical temperatures of magnetic ordering and superconductivity are of the same order of magnitude (typically ~ 5 K). $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, and other non-magnetic compounds of the series show critical temperatures of superconductivity T_c that are very high for conventional superconductors. For this work, extensive use of both, elastic and inelastic, neutron scattering has been made. But results from susceptibility, specific heat and other techniques are taken into account whenever appropriate. The aim of this work is the determination of the magnetic properties and the understanding of the systematics that underlies the differences between the compounds of the borocarbide series.

After the introduction, the experimental methods, the neutron scattering instruments as well as the parts of the theory of neutron scattering that are most relevant in this context are presented in chapter 2.

A widely used technique for preparing intermetallic materials is presented in chapter 3 together with the characterization of the samples that have been produced for these studies. The connection between the variation of the chemical structure with the size of the rare earth and the electronic density of states at the Fermi-level [$DOS(E_F)$] is discussed.

The great variety of magnetic structures that is observed in the borocarbides is one of the major motivations for studying them in detail. In chapter 4 the $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ compounds are discussed from the point of view of the magnetic structure. In $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$, ($\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$), and $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ the magnetic structure is found to be determined by strong Fermi-surface nesting. The results from pure $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ and doped samples with the composition $R\text{Ni}_{1-x}M_x\text{B}_2\text{C}$ ($M = \text{Co}$ or Cu) evidence the importance of the RKKY

interaction in these compounds.

The determination of the crystalline electric field (CEF) at the R^{3+} -site is given in chapter 5. This study concentrates on the magnetic superconductors $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$, and $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$. It will be demonstrated that the magnetic ground states and virtually all other magnetic properties of the borocarbide compounds are determined by the CEF. Furthermore the parameters describing the CEF Hamiltonian are extrapolated in order to study the magnetic behavior of the compounds containing light rare earths. It will be shown by mean field calculations that the $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ compounds displaying magnetic order can be characterized by a single consistent parameter-set that determines the CEF Hamiltonian: the presented CEF model predicts with unprecedented consistency and accuracy the magnetic properties throughout the $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ series. At the end of chapter 5 some mechanisms that lead to the high values of T_c , the influence of magnetic pair-breaking, and the effect of the CEF on superconductivity are discussed.

μ^+ SR and Mössbauer experiments that have established the existence of small magnetic moments ($\sim 0.1 \mu_B$) and that contradict results from neutron scattering at first sight are summarized and discussed in chapter 6. A model based on the CEF study in chapter 5 is presented in order to explain the connection between vacancies and other kinds of disorder on the magnetism of the Tm^{3+} -ions. It will be shown that, compared to $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ and $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$, disorder in the chemical lattice has a detrimental influence on the magnetism in $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Neutron scattering measurements on samples with initial composition $\text{TmNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}_x$ ($0.75 \leq x \leq 1.2$) will be presented in order to learn more about the connection of small magnetic moments in $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$ and vacancies in the chemical structure.

A topic for which very few quantitative results have become available up to date is the exchange interaction in $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$. In chapter 7 quantitative results for the exchange couplings in dimers contained in samples with the composition $R_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ ($R = \text{Ho}$ or Er) are presented. The results are consistent for $R = \text{Ho}$ and Er and are also compatible with the magnetic orders that are observed in the pure compounds. Quantitative results are given for the in-plane components (\mathcal{J}_\perp) of the exchange couplings for first, second, and third nearest neighbors in the R -sublattice.

Zusammenfassung

In dieser Doktorarbeit wird eine eingehende Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Borokarbide $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ ($R = \text{Y}$, seltene Erde), die 1994 entdeckt worden sind, unternommen. Einige dieser Verbindungen sind magnetische Supraleiter ($R = \text{Dy}$, Ho , Er und Tm) und geben die einmalige Möglichkeit, das Zusammenspiel beider Phänomene in einem experimentell leicht zugänglichen Temperaturbereich zu untersuchen. Die kritischen Temperaturen der magnetischen Ordnung und der Supraleitung (T_c) sind von gleicher Grössenordnung (typisch ~ 5 K). $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und andere nicht magnetische Verbindungen dieser Serie haben T_c -Werte, die für konventionelle Supraleiter sehr hoch sind. Für diese Arbeit wurde ausführlicher Gebrauch von inelastischer und elastischer Neutronenstreuung gemacht. Wann immer es angebracht ist, werden aber auch Resultate von Messungen der Suszeptibilität, der spezifischen Wärme und anderer Techniken mit einbezogen. Das Ziel dieser Arbeit ist die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften und ein tieferes Verständnis der Systematik, die den Unterschieden zwischen den verschiedenen Borokarbidern zugrundeliegt.

Nach der Einleitung werden in Kapitel 2 die experimentellen Methoden, die Neutronen-Instrumente sowie einige relevante Themen der Theorie der Neutronenstreuung vorgestellt.

Eine Probenpräparationstechnik, die für intermetallische Materialien oft angewendet wird, und die Charakterisierung der Proben, die für diese Arbeit hergestellt wurden, werden in Kapitel 3 dargestellt. Der Zusammenhang der Grösse der seltenen Erde mit der Variation der chemischen Struktur und der elektronischen Zustandsdichte am Fermi-Niveau wird diskutiert.

Die Vielfalt an magnetischen Strukturen, die in den Borokarbidern beobachtet wird, ist eine der Hauptmotivationen für die detaillierte Untersuchung der Borokarbide. Im Kapitel 4 werden die magnetischen Strukturen der $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen diskutiert. In $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$, ($\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$) und $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ist die Ordnung durch starkes Fermi-surface nesting bestimmt. Die Bedeutung der RKKY-Wechselwirkung wird anhand von Resultaten von

den reinen $R\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen und dotierten Proben mit der Zusammensetzung $R\text{Ni}_{1-x}M_x^{11}\text{B}_2\text{C}$ ($M = \text{Co}$ oder Cu) aufgezeigt.

Die Bestimmung des Kristall-elektrischen Feldes (CEF) am R^{3+} -Platz wird in Kapitel 5 behandelt. Diese Studie konzentriert sich hauptsächlich auf die magnetischen Supraleiter $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Der magnetische Grundzustand und praktisch alle anderen magnetischen Eigenschaften der Borokarbide sind durch das CEF bestimmt. Ausserdem werden die Parameter, die den CEF-Hamiltonian beschreiben, extrapoliert, um das magnetische Verhalten der Borokarbide mit leichten seltenen Erden zu untersuchen. Mittels Molekularfeldrechnungen wird gezeigt, dass die $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen, die magnetisch ordnen, mit einem einzigen konsistenten Parametersatz, der den CEF-Hamiltonian beschreibt, charakterisiert werden können. Das präsentierte CEF-Modell beschreibt die magnetischen Eigenschaften der Borokarbid-Serie mit einer für metallische Verbindungen bisher unerreichten Konsistenz und Genauigkeit. Am Ende des Kapitels 5 werden Mechanismen, die zu den hohen T_c -Werten führen, der Einfluss der magnetischen Paar-Brechung und der Einfluss des CEF auf die Supraleitung diskutiert.

$\mu^+\text{SR}$ - und Mössbauer-Experimente, die die Existenz von kleinen magnetischen Momenten ($\sim 0.1 \mu_B$) bewiesen haben und die auf den ersten Blick Resultaten aus Neutronenexperimenten widersprechen, werden im Kapitel 6 besprochen. Es wird ein Modell eingeführt, das auf der CEF-Studie in Kapitel 5 aufbaut, um den Zusammenhang von Leerstellen und anderen Fehlern im chemischen Gitter mit dem magnetischen Verhalten der Tm^{3+} -Ionen zu erklären. Es stellt sich heraus, dass im Gegensatz zu $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ Unordnung im chemischen Gitter einen starken Einfluss auf das magnetische Verhalten von $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$ hat. Neutronenmessungen an Proben mit der nominellen Zusammensetzung $\text{TmNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}_x$ ($0.75 \leq x \leq 1.2$), mit denen die Verknüpfung von Gitterfehlern mit kleinen magnetischen Momenten auf dem Tm-Platz näher untersucht wird, werden vorgestellt.

Nur wenige quantitative Informationen sind bisher über die magnetische Austauschwechselwirkung in $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ verfügbar. In Kapitel 7 wird eine Studie über die Austauschkopplungen in Dimeren, die in Proben mit der Zusammensetzung $R_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ ($R = \text{Ho}$ oder Er) enthalten sind, vorgestellt. Die Resultate für $R = \text{Ho}$ und Er sind konsistent und kompatibel mit den magnetischen Ordnungen in den unverdünnten Substanzen. Werte für die (a, b) -Komponenten (\mathcal{J}_\perp) der Austauschkopplungen zwischen erst-, zweit- und drittnächsten Nachbarn im R -Untergitter werden angegeben.