

---

# Kapitel 2

## Der Metamagnet $\text{FeBr}_2$

---

Bevor die Substanz  $\text{FeBr}_2$  konkret vorgestellt wird, soll über zwei unterschiedliche Zugänge die Frage nach dem „Warum eigentlich  $\text{FeBr}_2$  ?“ beantwortet werden. Diese zwei Zugänge führen, zum einen, über die Begriffswelt des Magnetismus und, zum anderen, über die Theorie der Phasenübergänge. In Kapitel 2.1 wird der Begriff des Metamagneten aus dem Oberthema Magnetismus abgeleitet werden, während in 2.2 ein völlig anderer Weg eingeschlagen wird. Die Theorie der Phasenübergänge wird motiviert, wo ein besonders interessanter Bereich der Aspekt des multikritischen Verhaltens ist. Beide Wege führen zum eigentlichen Thema dieses Kapitels, nämlich  $\text{FeBr}_2$ .

### 2.1 Magnetismus

Die Physikgeschichte nennt das als erstes für den Menschen bekannte magnetische Material das Mineral Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Jahrhunderte v. Chr. war es bekannt für seine anziehende Kraft [8]. Das Hauptvorkommen dieses Minerals soll in einem Gebiet des damaligen „Magnesia“ gelegen haben, das sich wahrscheinlich in der heutigen Türkei befindet. Speziell unser Wort „Magnet“ leitet sich aus einem ähnlich lautendem griechischen Wort ab, das ausdrückt, daß der Stoff aus eben jenem Land Magnesia stammt. Eine andere Variante ist die Legende von dem griechischen Hirtenjungen „Magnes“, der eines Tages durch Zufall bemerkte, wie ein Stein eine unerklärliche Kraft auf seinen Hirtenstab ausübte, welcher an seinem Ende eine Eisenspitze trug. Ebenso in den Bereich von Legenden fällt die Geschichte von jenen Wikingern, die mit ihren Schiffen in die Nähe eines mysteriösen Berges im Norden gekommen sein sollen und wo geheimnisvolle Kräfte die Eisennägel aus den Schiffsrümpfen gezogen hätten.

Wie auch immer, für die Griechen war es damals schon bekannt, daß ein Stück Eisen selber „magnetisch“ wird, wenn es in Berührung mit jenem Mineral kommt. Zu einem leider nicht genau bekannten Zeitpunkt entstand in China auch die erste sinnvolle Anwendung: der Kompaß.

Erste wirklich wissenschaftliche Untersuchungen über Magnetismus wurden von William Gilbert (1540-1603) unternommen. Von ihm stammt auch ein Buch mit dem Titel: *De Magnete* [9] über Kompaßnadeln, Eisenmagnete und das Erdmagnetfeld.

Heutzutage ist das Thema Magnetismus innerhalb der Physik zu einem weitläufigen Feld von verschiedensten Bereichen geworden. So weiß man längst, daß es verschiedene Arten von makroskopischem Magnetismus gibt: Ferro-, Antiferro-, Ferri-, Para-, Superpara-, Helimagnetismus und Spin-Gläser. Diese Teilbereiche gliedern sich in viele einzelne Forschungsdomänen, wobei wir uns in diesem Kapitel auf den folgenden Zweig beschränken werden:

Magnetismus  $\supset$  Antiferromagnetismus  $\supset$  Metamagnetismus.

Einen guten Zugang zum mikroskopischen Verständnis dieser Phänomene erhält man über das sogenannte anisotrope Heisenberg-Modell. Für Systeme mit lokalisierten magnetischen Momenten und ohne Berücksichtigung des Dipolfeldes kann man als Hamiltonoperator schreiben:

$$H = -J_{ij} \sum_{i>j} \left\{ \frac{1}{\hbar} S_i^z S_j^z + S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y \right\} - D \sum_i (S_i^z)^2 - g \mathbf{m}_B \mathbf{m}_0 \sum_i \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_i \quad (2.1)$$

Streng genommen stellt Gl. 2.1 einen quantenmechanischen Operator dar. Häufig sind für endliche Temperaturen die Quanteneigenschaften des Drehimpulse jedoch nicht mehr relevant und man kann die Spinoperatoren durch klassische Vektoren ersetzen. Dieser Ausdruck liefert eine direkte Verknüpfung zwischen der Orientierung der einzelnen magnetischen Momente  $\mathbf{m}_i$  mit der Gesamtenergie  $E$  des Systems, wobei  $E = \langle H \rangle$ . Dabei gilt:  $\mathbf{m}_i = -g_J \mu_B \mathbf{J}_i$ , wobei  $\mathbf{J}_i = \mathbf{S}_i + \mathbf{L}_i$  der Gesamtdrehimpuls und  $g_J$  der entsprechende Landé-Faktor ist [10]. Häufig sind in den realen, untersuchten Systemen die Bahndrehimpulse „gelöscht“ und nur ein effektiver Spin  $\mathbf{S}_{\text{eff}, i}$  wird betrachtet. Zum Beispiel gibt es in  $\text{FeBr}_2$  eine effektive Spinquantenzahl  $S_{\text{eff}} = 1$  und  $g_J = 3,85$ .

Im Prinzip können nun aus der Minimierung der freien Energie  $F = E - TS$  und unter Kenntnis aller Parameter Mittelwerte, wie z.B.  $\langle \mathbf{S}_i \rangle$  analytisch oder numerisch ermittelt werden. Im Hamiltonoperator (Gl. 2.1) tauchen dabei folgende Größen auf:

$\mathbf{S}_i = (S^x, S^y, S^z)_i$   $i$ -ter Spin-Vektor. Im Allgemeinen ist es wichtig zu wissen, welche Dimension,  $d$ , und welche Anzahl der Freiheitsgrade,  $f$ , das System besitzt. Man unterscheidet hierbei drei Fälle:

$$f = 1 : \text{Ising-Modell } (S^x = 0 = S^y ; S^z = \pm 1/2),$$

$$f = 2 : \text{XY - Modell } (S^x \neq 0 \neq S^y ; S^z = 0) \text{ und}$$

$$f = 3 : \text{Heisenberg - Modell } (S^x, S^y \text{ und } S^z \neq 0).$$

$J_{ij}$  Wechselwirkungskonstanten. Aus dem Ausdruck (2.1) geht hervor, daß  $J_{ij} > 0$  eine paralleles Orientieren der Spins bewirkt, während  $J_{ij} < 0$  ein antiparalleles Anordnen der beteiligten Wechselwirkungs-partner bewirkt,

$\mathbf{h}$  Anisotropie-Parameter ( $\mathbf{h} = g_{\perp} / g_{\parallel}$ ). Durch einen Wert  $\mathbf{h} \neq 1$  trägt man einer Anisotropie der Spin-Wechselwirkung Rechnung. In  $\text{FeBr}_2$  findet man einen Wert  $\mathbf{h} = 0,78$  [11].

$D$  Einzelionen-Anisotropiekonstante. Durch diese Konstante wird der Einfluß des Kristallfeldes berücksichtigt. Ein Wert  $D > 0$  bedeutet eine Bevorzugung der Spin-Richtung auf die  $z$ -Achse. Für  $D \rightarrow \infty$  erhält man das Ising-Modell,

$\mathbf{H}$  Magnetfeld  $\mathbf{H} = (H^x, H^y, H^z)$ .

Eine wichtige Größe ist die Magnetisierung

$$\mathbf{M} = -g\mathbf{m}_B \sum_i \mathbf{S}_i / V, \quad (2.2)$$

wobei  $V$  das Volumen der Probe ist. Die Summation in Gl. 2.1 und 2.2 erstreckt sich entweder über alle Spins (Summe über  $i$ ) oder über jeweils wechselwirkende Nachbarn  $i$  und  $j$ ; dabei kann es sein, daß man über einzelne Untergitter mit unterschiedlichen  $J$ 's zu summieren hat.

In der Modellvorstellung ist ein *Ferromagnet* eine Abbildung,  $f$ , eines jeden Gitterplatzes  $i$  auf einen Spin  $\mathbf{S}_i$ , welche vermittelt einer positiven Kopplungskonstante,  $J > 0$ , wechselwirken. In seinem energetischen Grundzustand bei  $T = 0$  und  $H = 0$  ergibt sich dann eine parallele Orientierung aller magnetischen Momente.

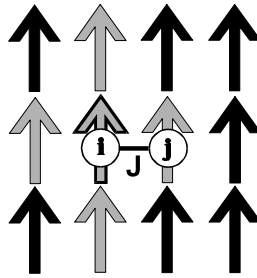


Abb. 2.1 Beispiel für eine 2-dimensionale Spin-Anordnung. Der Spin  $i$  wechselwirkt über eine Kopplung mit der Stärke  $J > 0$  mit seinen vier nächsten Nachbarn. Der Grundzustand dieses Systems ist die parallele Anordnung aller Spins. Es handelt sich hier um einen Ferromagneten.

Zu einem *Antiferromagneten* gelangt man durch Hinzunahme einer weiteren, jedoch negativen Kopplung,  $J_{AF} < 0$ , nachdem man das System in zwei magnetische Untergitter A und B aufgeteilt hat. Die Spins seien innerhalb A und B über  $J_{FM} \geq 0$  gekoppelt, während die Spins aus A mit solchen aus B über  $J_{AF} < 0$  wechselwirken (siehe Abb. 2.2). Im Grundzustand sind dann die Untergittermagnetisierungen gerade entgegengesetzt und das Gesamtmoment ist Null.

Im Allgemeinen darf ein Antiferromagnet mehr als zwei Untergitter und mehr als zwei Kopplungskonstanten besitzen. Die entscheidende Bedingung ist die verschwindende Magnetisierung bei  $H = 0$ , während für kleine Felder die Magnetisierung bei steigender Temperatur zunächst anwächst, um dann bei  $T > T_N$  (Néel-Temperatur) entsprechend einem Curie-Weiss-Gesetz wieder zu abzunehmen.

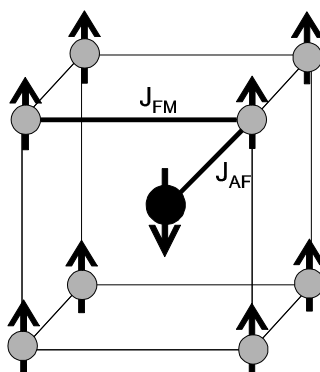


Abb. 2.2 Beispiel einer Realisierung eines Antiferromagneten. Zwischen den nächsten Nachbarn existiert eine „ferromagnetische“ Wechselwirkung ( $J_{FM} > 0$ ) und zwischen den zweitnächsten Nachbarn eine „antiferromagnetische“ Wechselwirkung ( $J_{AF} < 0$ ). Die Spins an den Eckpositionen gehören zu dem Untergitter A, während der zentrale Spin zu dem Untergitter B zählt. Eine solche Konfiguration findet man z.B. in  $\text{MnF}_2$ .

Die *Metamagnete* bilden eine Untergruppe der Antiferromagnete. Die makroskopische Definition lautet: Metamagnete sind Antiferromagnete, die beim Anlegen von Magnetfeldern einen Phasenübergang 1. Ordnung, in einen Zustand relativ hoher Magnetisierung vollziehen können [1].

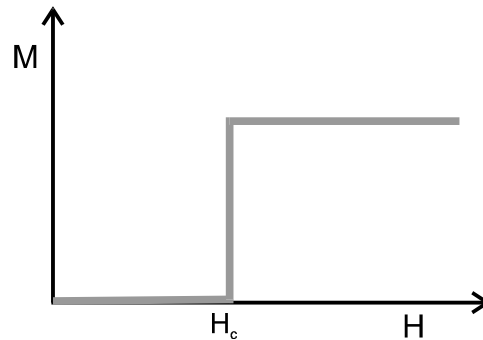


Abb. 2.3 Metamagnetischer Phasenübergang für  $T = 0$  (ohne Dipolfelder).

Die mikroskopische Realisierung erhält man aus dem allgemeinen Antiferromagneten, indem man die Einzelionen-Anisotropiekonstante  $D$  groß wählt. Im Grenzfalle von  $D \rightarrow \infty$  hat man einen Ising-Metamagneten. Noch einfacher ist der Fall in einem geschichteten Ising-Metamagneten, wo die Untergitter A und B sogar räumlich getrennt sind (Abb. 2.4).

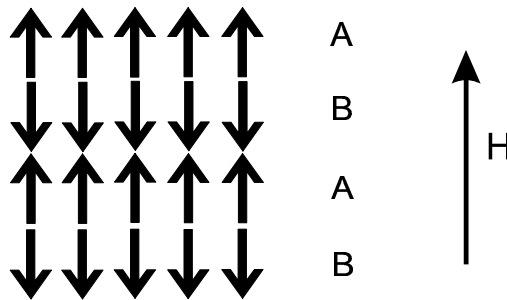


Abb. 2.4 Geschichteter Ising-Metamagnet. Die  $z$ -Achse liegt entlang der Spin-Achse. Innerhalb der Ebenen existiert eine effektive ferromagnetische Wechselwirkung, während die Ebenen untereinander antiferromagnetisch koppeln.

In erster Näherung sind  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{FeBr}_2$  Vertreter von solchen geschichteten Metamagneten, wobei  $D$  von endlicher Größe ist ( $D \sim 2 \cdot J_{\text{FM}}$ ).

## 2.2 Phasenübergänge

Noch viel mehr als der Magnetismus zeichnen sich Phasenübergänge dadurch aus, daß sie in unserer Erfahrungswelt sehr konkrete und alltägliche Erscheinungen sind. Es ist eine faszinierende Eigenschaft der Natur, daß einzelne Substanzen in verschiedenen Phasen vorliegen können. Und nicht nur die Elemente des Periodensystems, sondern auch Molekül-Substanzen, wie z.B. Wasser, das entweder fest, flüssig oder gasförmig ist. Noch faszinierender ist die Tatsache, daß es weitaus mehr Varianten von Phasen und Phasenübergängen gibt, als nur die fest-flüssig-gasförmig-Übergänge. Beispiele wären:

ferromagnetisch  $\leftrightarrow$  paramagnetisch,  
 ferroelektrisch  $\leftrightarrow$  paraelektrisch,  
 supraleitend  $\leftrightarrow$  normalleitend,  
 suprafluid  $\leftrightarrow$  normalfluid, usw.

Bei allen Phasenübergängen ist man in der Lage einen sogenannten Ordnungsparameter,  $f$ , zu definieren, der - wie der Name schon sagt - ein quantitatives Maß für die Ordnung des Systems darstellt. Dieser muß für jedes System individuell gewählt werden, hat aber allgemein die Definition:  $f \neq 0$  in der Phase höherer Ordnung und ansonsten  $f = 0$ .

Anhand des Verhaltens des Ordnungsparameters können nun Phasenübergänge entweder in diskontinuierliche oder kontinuierliche Phasenübergänge eingeteilt werden, also solche, wo  $f$  am Phasenübergang unstetig oder stetig verläuft [12]. Man spricht auch von Phasenübergängen erster und zweiter Ordnung. Von besonderem Interesse sind die Phasenübergänge zweiter Ordnung, da es hier möglich wird, Universalitäten zu entdecken. Solche Phasenübergänge zeigen kritisches Verhalten, d.h. daß dort einige thermodynamische Größen divergieren, also „kritisch“ werden. Dies wird durch ein Verhalten der Form:  $X \propto t^{-w}$  ausgedrückt.

Dabei ist  $t = (T - T_c) / T_c$  die reduzierte Temperatur und  $w$  ein Exponent, der positiv oder negativ sein kann.  $T_c$  ist die kritische Temperatur. Für die Größen wie Wärmekapazität,  $C$ , den Ordnungsparameter,  $f$ , die Ordnungsparameter-Suszeptibilität,  $c$ , und die Korrelationslänge,  $\chi$ , kann geschrieben werden [2]:

$$\begin{aligned} C \propto t^{-a}, \quad f \propto t^b, \quad c \propto t^{-g}, \quad \chi \propto t^{-n}, & \quad (H_i = 0) \\ f \propto H_i^{1/d}, \quad c \propto k^{-(2-h)} & \quad (T = T_c) \end{aligned} \quad (2.3)$$

Hier steht  $H_i$  (als Beispiel für magnetische Systeme) für das innere magnetische Feld, und  $k$  ist die Wellenzahl. Die Exponenten  $a$ ,  $b$ ,  $g$ ,  $d$ ,  $n$  und  $h$  bilden den Satz von charakteristischen Größen, die das System klassifizieren.

Eine bemerkenswerte Eigenschaft der Natur ist, daß die Art der Kritikalität keineswegs zufällig und von System zu System unterschiedlich ist, sondern vielmehr sind nur wenige Parameter wie Dimension,  $d$ , Anzahl der Freiheitsgrade,  $f$ , und Reichweite der Wechselwirkung entscheidend. Das heißt, daß völlig unterschiedliche Systeme, wenn sie nur in der gleichen Universalitätsklasse sind, die gleichen kritischen Exponenten besitzen.

Bei konkreten Untersuchungen von Substanzen oder theoretischen Modellen ist die Analyse des kritischen Verhaltens am Phasenübergang sicherlich ein wichtiger Teilaspekt. Was dem jedoch vorangehen muß, ist die Konstruktion eines *Phasendiagramms*. Bei magnetischen Systemen ist dies in der Regel ein  $H$ - $T$ -Phasendiagramm, d.h. ein System von Linien in einem Koordinatensystem, das vom Magnetfeld,  $H$ , und der Temperatur,  $T$ , aufgespannt wird.

In Anlehnung an den Aufbau des Unterkapitels 2.1 kann man zunächst, als einfachste Variante, das Phasendiagramm eines 3D-Ising-Ferromagneten mit nur einem Untergitter und einer Kopplungskonstanten konstruieren. Solche Phasendiagramme erhält man entweder aus dem Experiment an realen Substanzen, oder bei theoretischen Modellen aus analytischen Rechnungen (z.B. Molekularfeld-Theorie [2, 13, 14]) oder Simulationen.

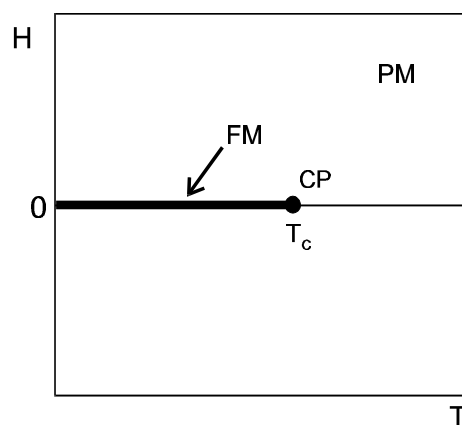


Abb. 2.5 Schematisches  $H$ - $T$ -Phasendiagramm eines Ferromagneten. Im Experiment müßte  $H$  durch das innere Feld  $H_i$  substituiert werden. Eine geordnete ferromagnetische Phase (FM) existiert nur auf der Phasenlinie 1. Ordnung ( $H=0$ ). Das System vollzieht am kritischen Punkt (CP) einen Phasenübergang 2. Ordnung in die ungeordnete paramagnetische Phase (PM).

Der Schritt zu einem komplexeren System ist der von einem Ising-Ferromagneten zu einem Ising-Metamagneten (vgl. Abb. 2.4), welcher nun zwei Untergitter und zwei verschiedene Kopplungsparameter besitzt ( $J_{\text{FM}} > 0$  und  $J_{\text{AF}} < 0$ ). Das angelegte Magnetfeld  $H$  verliert seine Rolle als ordnendes Feld und wird zu einem symmetriebrechenden Feld, welches je nach seiner Orientierung relativ zu einem Untergitter ordnend oder unordnend wirkt.

Die so entstehenden Systeme nennt man auch *multikritisch*, da das kritische Verhalten entlang der Phasenlinie 2. Ordnung nicht gleich bleibt, sondern ein sogenannter Crossover von einer Universalitätsklasse zu einer anderen stattfindet [2]. In Abb. 2.6 ist ein System mit einem trikritischen Punkt (TCP) dargestellt. Diese Bezeichnung kommt von der Tatsache, daß in einem 3-dimensionalen  $H$ - $H^+$ - $T$ -Phasendiagramm an diesem Punkt drei Phasenlinien zweiter Ordnung münden.  $H^+$  ist dabei das „staggered-field“ [2, 3].

In der Realität finden sich viele Substanzen mit einem trikritischen Punkt und einem ähnlichen Phasendiagramm wie in Abb. 2.6, wobei Metamagnete wie z.B.  $\text{FeCl}_2$  und DAG zu den bekanntesten Vertretern gehören [1]. Aber auch außerhalb des Bereichs der Magnete gibt es einige Beispiele:

- $\text{He}^3$ - $\text{He}^4$ -Gemische [3],
- dynamische Phasenübergänge in Ising-Ferromagneten [16],

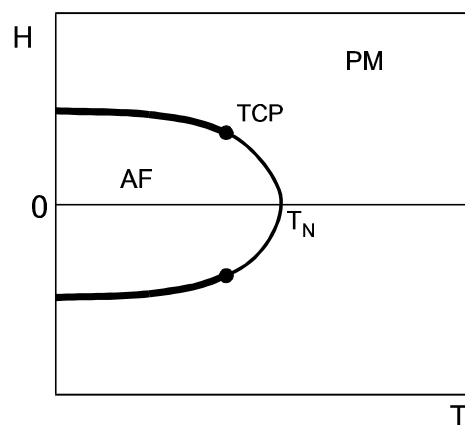


Abb. 2.6 Schematisches Phasendiagramm eines Ising-Metamagneten mit zwei Kopplungsparametern  $J_{\text{AF}} < 0$  und  $J_{\text{FM}} > 0$ . Die antiferromagnetische Phase (AF) ist von der paramagnetischen Phase (PM) durch eine Phasenlinie erster Ordnung (dicke Linie) und einer zweiten Ordnung (dünne Linie) getrennt. Die Phasenlinien treffen sich in einem trikritischen Punkt (TCP). Die Phasenlinie 2. Ordnung schneidet die  $T$ -Achse bei der sogenannten Néel-Temperatur  $T_N$ .



Beschränkt man sich zunächst nur auf geschichtete Ising-Metamagnete, so kommt man zu einer bemerkenswerten Entdeckung: Je nach Wahl der Kopplungsparameter erhält man zwei deutlich unterschiedliche Typen von Phasendiagrammen. Entscheidend sind dabei nur zwei Werte, nämlich das Verhältnis der Kopplungsstärken  $r = zJ / z\mathcal{C}$  [3] und insbesondere  $z\mathcal{C}$  [4]. Hierbei ist  $J$  die ferromagnetische Kopplungsstärke zwischen zwei Spins innerhalb der Untergitter und  $J\mathcal{C}$  die antiferromagnetische Kopplungsstärke zwischen zwei Spins von unterschiedlichen Untergittern;  $z$  und  $z\mathcal{C}$  sind die Koordinationszahlen der einzelnen Wechselwirkungen. In Abb. 2.7 sind die beiden Grenzfälle schematisch abgebildet. Solche Phasendiagramme erhält man tatsächlich aus Mean-Field-Rechnungen [4]. Wichtig ist zu erwähnen, daß die beiden Fälle fließend ineinander übergehen, d.h. es ist nicht möglich genaue Zahlenwerte zur Abgrenzung anzugeben.

Qualitativ kann aber gesagt werden, daß der erste Fall (Abb. 2.7 (a)) erhalten wird, wenn das Verhältnis  $|r|$  groß genug ist ( $|r| > 0,6$ ) und die Anzahl von antiferromagnetisch wechselwirkenden Spins  $z\mathcal{C}$  klein ist ( $z\mathcal{C} \sim 2$ ). Den zweiten Fall (Abb. 2.7 (b)) findet man für relativ kleine Werte für  $|r|$  und große Werte für  $z\mathcal{C}$  (z.B.  $|r| < 0,6$  und  $z\mathcal{C} \approx 20$ ).

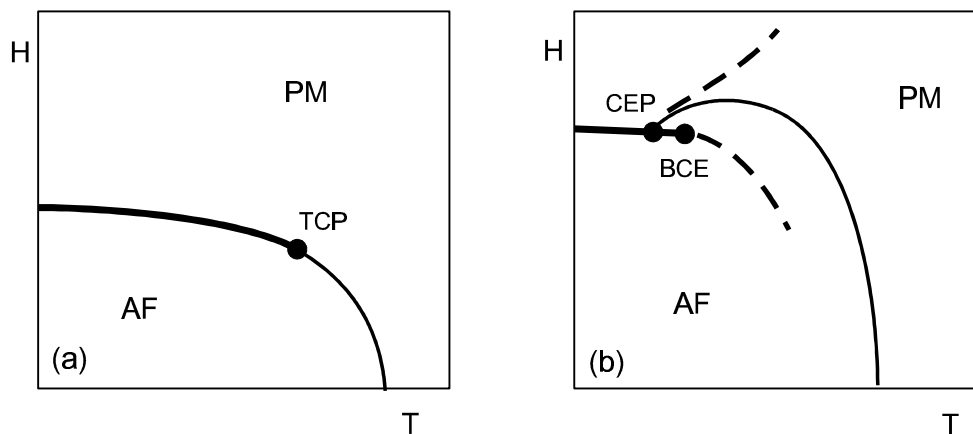


Abb. 2.7 Zwei Grenzfälle an einem geschichteten 3D-Ising-Metamagneten, je nach Wahl der beiden entscheidenden Größen  $r$  und  $z\mathcal{C}$ , wobei nur das Phasendiagramm für positives  $H$  dargestellt ist. Im ersten Fall (a), wenn  $|r|$  groß und  $z\mathcal{C}$  klein gewählt wird, erhält man einen trikritischen Punkt. Im zweiten Fall (b), wenn  $|r|$  klein und  $z\mathcal{C}$  groß ist, erhält man eine Aufspaltung des trikritischen Punktes in einen kritischen Endpunkt (CEP) und einen bikritischen Endpunkt (BCE). Die Phasenlinie 2. Ordnung (dünne Linie) erhält eine charakteristische „Ballon-förmige“ Wölbung. Die gestrichelten Linien sind Anomalie-Linien, bei denen die nicht-kritischen Fluktuationen maximal werden.

An dieser Stelle ist bereits die Verbindung zu den Substanzen  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{FeBr}_2$  geschaffen. Es kann gesagt werden, daß  $\text{FeCl}_2$  ein Vertreter des ersten Falls (Abb. 2.7 (a)) und das dazu strukturell verwandte  $\text{FeBr}_2$  ein Vertreter des zweiten Falls ist (Abb. 2.7 (b)). Nun ist es so, daß  $\text{FeCl}_2$  nur einer von sehr vielen Beispielen ist, die ein solches Phasendiagramm mit einem trikritischen Punkt haben [1], während  $\text{FeBr}_2$  die zur Zeit einzige bekannte Substanz ist, die ein solches Phasendiagramm aufweist. Diese Tatsache läßt damit natürlich  $\text{FeBr}_2$  besonders interessant werden, um jenen zweiten Typ Phasendiagramm im Experiment studieren zu können.

## 2.3 Eigenschaften von $\text{FeBr}_2$

$\text{FeBr}_2$  ist ein Isolator aus der Gruppe der Übergangsmetall-Halogenide vom Typ  $\text{XY}_2$ , wobei  $\text{X} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ , usw. und  $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ , usw. sein können. Die gemeinsame Eigenschaft dieser Stoffklasse ist die Tatsache, daß sie alle Antiferromagnete sind.

Speziell  $\text{FeBr}_2$  ist ein uniaxialer Antiferromagnet mit einer Néel-Temperatur von  $T_N = 14,2$  K.  $\text{FeBr}_2$  kristallisiert in der  $\text{CdI}_2$ -Struktur mit der Raumgruppe  $D_{3d}^3$  ( $P\bar{3}m1$ ) [11, 17]. Abb. 2.8 zeigt eine Einheitszelle. Zwischen den hexagonalen  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen-Lagen befinden sich jeweils zwei  $\text{Br}^-$ -Ionen-Lagen. Die magnetischen Momente ( $S_{\text{eff}} = 1$ ;  $g_{\parallel} = 3,85$  [11, 18]) sind an den  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen lokalisiert und ordnen im Grundzustand parallel zueinander innerhalb der Lagen und antiparallel zwischen benachbarten Lagen. Die Spin-Richtung weist dabei entlang der c-Achse des Kristalls [11, 19].

Die magnetischen Eigenschaften von  $\text{FeBr}_2$  wurden bereits 1959 von Wilkinson et al. mittels Neutronenstreuung untersucht [19]. Zahlreiche weitere Arbeiten folgten [7, 11, 17, 18, 20 – 29], wobei insbesondere das ungewöhnliche magnetische Phasendiagramm dieser Substanz im Brennpunkt des Interesses stand (Abb. 2.10). Schon früh wurde vermutet, daß im  $\text{FeBr}_2$  jene im Kapitel 2.2 erwähnte Aufspaltung des trikritischen Punktes in zwei kritische Endpunkte stattfindet [11], was wiederum Anlaß zu einer Anzahl von theoretischen Arbeiten gab [3 – 5, 13, 14, 30 – 36].

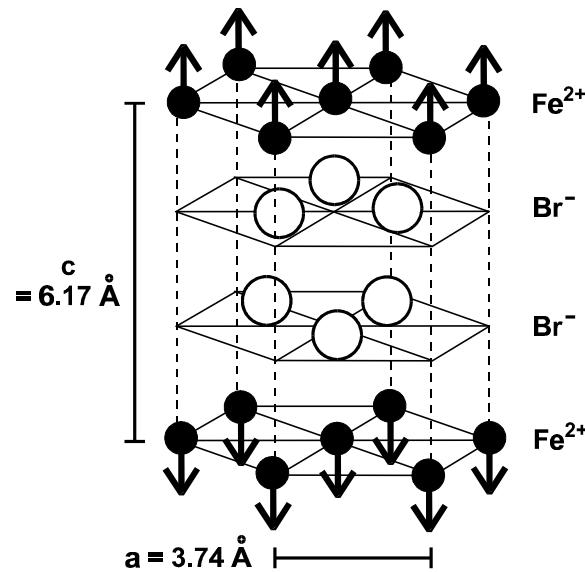


Abb. 2.8 Kristallstruktur von  $\text{FeBr}_2$  und vermutete Spinordnung [11].

Unter anderem wurden mittels inelastischer Neutronenstreuung [11, 37] die Parameter des Hamiltonoperators,  $J$ ,  $D$  und  $\mathbf{h}$  (siehe Gl. 2.1) bestimmt. Zwei unterschiedliche Sätze von ermittelten Werten liegen vor (Tab. 2.1), dabei wurden im ersten Fall [11] drei Wechselwirkungskonstanten  $J_1$ ,  $J_2$  und  $J\mathcal{C}$  berücksichtigt, während im zweiten Fall [37] vier Wechselwirkungen  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J_3$  und  $J\mathcal{C}$  in die Anpassung an die Spin-Wellen-Spektren der inelastischen Neutronenstreuung genommen wurden.

$J_1$ ,  $J_2$  und  $J_3$  sind die „intraplanaren“ Kopplungskonstanten zu den jeweils sechs nächsten, sechs übernächsten, bzw. sechs drittnächsten Nachbarn innerhalb der einzelnen  $\text{Fe}^{2+}$ -Ebenen (Abb. 2.9). Die „interplanare“ Kopplung erfolgt mittels der antiferromagnetischen Superaustauschwechselwirkung über die dazwischenliegenden  $\text{Br}^-$ -Ionen.  $J\mathcal{C}$  ist dabei die dazugehörige Kopplungskonstante zwischen einem Spin und den 10 Spins von *einer* benachbarten Ebene.

$J_1/k_B$ [K]	$J_2/k_B$ [K]	$J_3/k_B$ [K]	$J\mathcal{C}/k_B$ [K]	$D/k_B$ [K]	$\mathbf{h}$	Quelle
7,3	-2,4	0	-2,9	10,6	0,78	[11]
6,2	-0,14	-1,3	-3,7	12	1 (?)	[37]

Tab. 2.1 Die zwei gefundenen Sätze von Austauschparametern. (Bei den Werten von Stéfanie Pouget geht aus ihrer Doktorarbeit [37] nicht klar hervor, welche Hamiltonfunktion konkret für die Anpassung benutzt wurde.)  $J\mathcal{C}$  ist hier die Kopplungskonstante zu 10 (!) interplanaren und  $J_{1,2,3}$  zu den 6 intraplanaren Nachbarn.

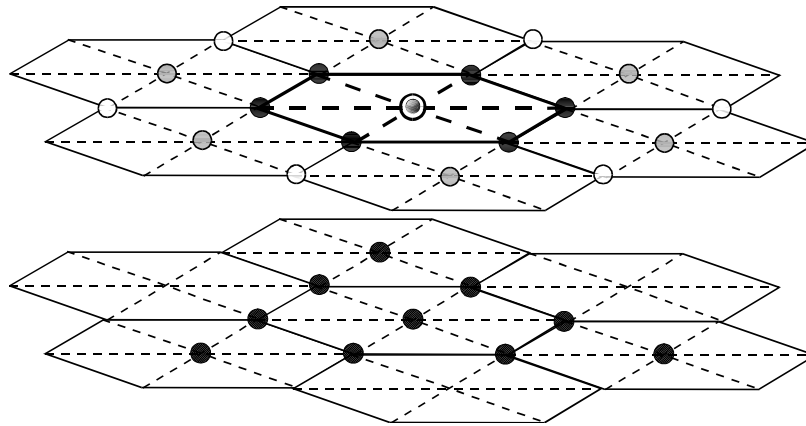


Abb. 2.9 Illustration der Wechselwirkungspartner zu einem Auf-Ion. Eingezeichnet sind innerhalb derselben Ebene die nächsten (schwarze Kreise), die übernächsten (graue Kreise) und die drittnächsten Nachbarn (weiße Kreise). Die zehn Wechselwirkungspartner zu der darunterliegenden Ebene sind als schwarze Kreise dargestellt.

Die Zahl 10 erhält man aus der Betrachtung von äquivalenten Superaustauschpfaden von einem  $\text{Fe}^{2+}$ -Ion zu denen der benachbarten Ebene über die zwei  $\text{Br}^-$ -Ionen-Lagen [38, 39]. Die gesamte interplanare Wechselwirkung findet somit mit 20 Nachbarn statt.

In Abb. 2.10 ist das magnetische Phasendiagramm von  $\text{FeBr}_2$  dargestellt. Hierbei sind alle zur Zeit bekannten Merkmale des Phasendiagramms eingezeichnet. Es wurden jedoch einige Datenpunkte aus de Azevedos Messungen der besseren Übersicht halber herausgenommen (vgl. [23]). Zur Beschreibung des relativ komplexen Phasendiagramms kann man zunächst die eingezeichneten Linien in drei Gruppen aufteilen:

1.) Die Phasenlinien eines Ising-artigen Antiferromagneten. Dazu zählt die Phasenlinie zweiter Ordnung,  $H_c(T)$ , und die beiden Phasenlinien erster Ordnung  $H_{c1}(T)$  und  $H_{c2}(T)$  an denen ein metamagnetischer Übergang für Temperaturen  $T < T_{\text{MCP}} \approx 4,6$  K stattfindet. Die drei Phasenlinien treffen in einem multikritischen Punkt (MCP) zusammen, der ein trikritischer Punkt oder ein kritischer Endpunkt sein kann.

Es wird nicht eine Phasenlinie 1. Ordnung beobachtet wird, wie man eigentlich entsprechend Abb. 2.7 (b) erwartet hätte, sondern zwei Linien. Dies hängt mit der Existenz von Entmagnetisierungsfeldern in der Probe und deren Grenzflächen zusammen. Im Experiment ist für die Proben nicht das angelegte Feld  $H$  maßgeblich, sondern das innere Feld  $H_i$ , das durch ein Entmagnetisierungsfeld  $H_d = N\mathcal{M}$  abgeschwächt ist.

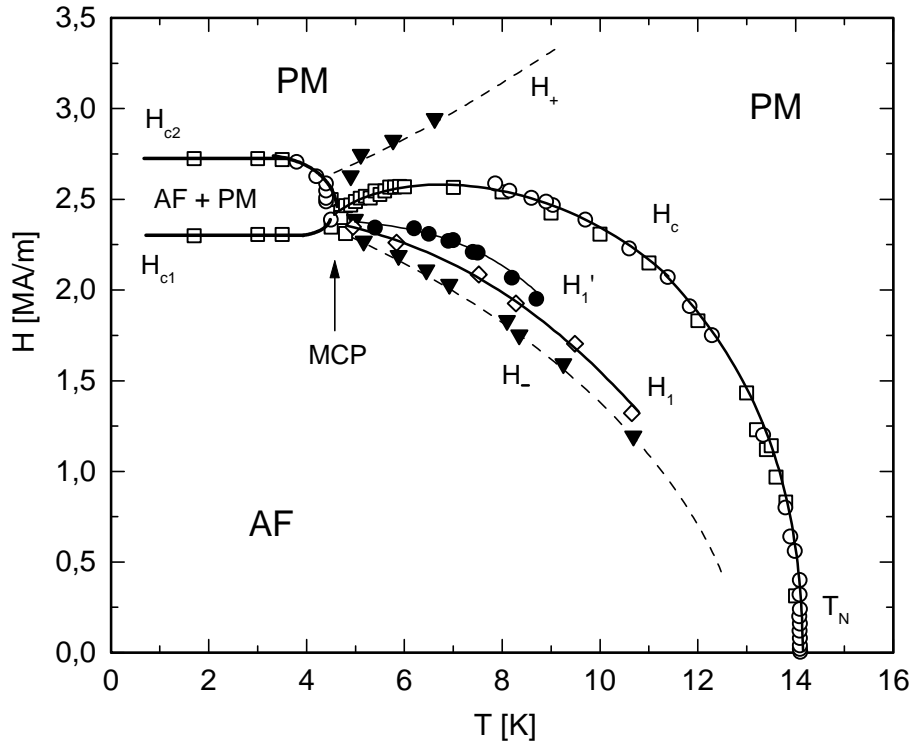


Abb. 2.10 Magnetisches Phasendiagramm von  $\text{FeBr}_2$  für eine Probe mit dem Entmagnetisierungsfaktor,  $N \approx 0,9$  [29].  $H$  ist das angelegte Magnetfeld parallel zur  $c$ -Richtung des Kristalls. Die Linie  $H_c$  ist die Phasenlinie 2. Ordnung,  $H_{c1}$  und  $H_{c2}$  sind Phasenlinien 1. Ordnung. Diese begrenzen eine Mischphase, in welcher antiferromagnetische (AF) und paramagnetische (PM) Domänen koexistieren. Die drei Phasenlinien treffen in einem multikritischen Punkt (MCP) zusammen. Die Linie  $H_1$  markiert einen zusätzlichen Phasenübergang 1. Ordnung in der spezifischen Wärmekapazität [7]. In magnetometrischen Messungen ist, unter Anlegen eines zusätzlichen Feldes senkrecht zur  $c$ -Achse, die Linie  $H_1c$  beobachtbar [29]. Die gestrichelten Linien,  $H_-$  und  $H_+$ , markieren Gebiete starker nicht-kritischer Fluktuationen, die sich in der Suszeptibilität als breite Maxima hervorheben.

Somit folgt:  $H_i = H - N\mathcal{M}$ , wobei  $N$  ein probengeometrieabhängiger Faktor ist,  $0 \leq N \leq 1$ . Die Ursache von  $H_d$  ist die bis hierhin vernachlässigte langreichweitige Dipolwechselwirkung. Deren Paarenergie ist [40]:

$$E_{i,j} = (\mathbf{m}_i / 4\mathbf{p}) \{ \mathbf{m}_i \times \mathbf{m}_j / r_{ij}^3 - 3 (\mathbf{m}_i \times \mathbf{r}_{i,j})(\mathbf{m}_j \times \mathbf{r}_{i,j}) / r_{ij}^5 \}.$$

2.) Die Gebiete der nicht-kritischen Fluktuationen, oder „Anomalien“,  $H_-(T)$  und  $H_+(T)$ . Die gestrichelten Linien im Phasendiagramm (Abb. 2.10) sind dabei die Positionen von breiten Maxima in der Suszeptibilität,  $\chi$ . In der Magnetisierung sind sie als anomale Aufwölbungen der Magnetisierung  $M(T)$  zu sehen [23].

3.) Die Phasenlinie  $H_1(T)$ , die einen zusätzlichen Phasenübergang von einer antiferromagnetischen Phase (AF I) in eine zweite (AF II) markiert. Bei diesem Übergang sind –nach dem aktuellsten Wissensstand– transversale Spinkomponenten maßgeblich beteiligt [29].

Dies ist zunächst verwunderlich, da bisher  $\text{FeBr}_2$  als ein Ising-artiges System betrachtet wurde. Es gilt inzwischen jedoch als gesichert, daß gerade die planaren Spin-Komponenten ( $S^x$  und  $S^y$ ) für die Interpretation der  $H_1$ -Phasenlinie unentbehrlich sind. Die Linie  $H_1$  wurde erstmalig in der magnetischen spezifischen Wärmekapazität,  $c_m$ , von Aruga Katori et al. [7] in axial angelegten Feldern gefunden. In den Messungen  $c_m(T)$  erscheint an der Stelle  $T = T_1$ , wobei  $T_1 = T(H_1)$ , ein scharfer Peak, der als Phasenübergang 1. Ordnung interpretiert wurde. Einige Zeit später gelang es auch in magnetometrischen Daten [29] diesen Übergang zu sehen, wobei ein Sprung in  $M_{\parallel}(T)$  bei  $T_1 \zeta$  zu sehen war, nachdem die Probe um  $30^\circ$  bezüglich der Feldrichtung geneigt wurde. Hierbei ist  $M_{\parallel}$  die Magnetisierungskomponente parallel zum Feld (siehe Kapitel 3.1). In Abb. 2.10 ist dieser Übergang durch die Linie  $H'_1(T)$  markiert.

Diese Phasenlinie  $H_1$  sollte, gemäß Aruga Katori et al. [7], gerade die gesuchte Verbindungslinie zwischen dem kritischen Endpunkt (CEP) und dem bikritischen Endpunkt (BCE) (vgl. Abb. 2.7 (b) ) sein. Es wurde behauptet, daß die breiten Maxima der nicht-kritischen Fluktuationen (wie sie in der Magnetometrie auftauchen) in den Wärmekapazitätsdaten nun als scharfer Peak zu sehen sind, d.h. daß die Linien  $H_-$  und  $H_1$  zusammenfallen. Dies würde bedeuten, daß die nicht-kritischen Fluktuationen keinesfalls ein eigenes physikalisches Phänomen darstellen, sondern nur Artefakte einer schlechteren Meßmethode sind. Dies ist jedoch nicht richtig, da sowohl in den Wärmekapazitätskurven [7], als auch in den magnetometrischen Messungen bei geneigter Probe [29] (siehe Kapitel 3.1) immer eine zusätzliche Schulter zu sehen ist, auf der ein scharfer Peak aufgesetzt ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Linien  $H_c$ ,  $H_{c1}$ ,  $H_{c2}$ ,  $H_-$  und  $H_+$  auch in der Simulation eines 3D-Ising-Metamagneten zu sehen sein sollten (Kapitel 4). Diese Linien spiegeln somit das „axiale“ Ising-artige Verhalten von  $\text{FeBr}_2$  wieder. Der zusätzliche Phasenübergang bei  $H_1$  ist auf transversale Komponenten der Magnetisierung zurückzuführen. Dieser Problematik wird im Kapitel 3 nachgegangen. Sie wird in den Kapiteln 5 und 6 auf das verdünnte System  $\text{Fe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Br}_2$  erweitert werden.