

---

## Kapitel 3

### Experimente am FeBr<sub>2</sub>

---

In diesem Kapitel wenden wir uns den Experimenten am unverdünnten FeBr<sub>2</sub> zu. Es werden im Unterkapitel 3.1 zunächst die magnetometrischen Daten präsentiert, die mit einem kommerziellen SQUID-Magnetometer gewonnen wurden. Im Kapitel 3.2 werden daraufhin die Ergebnisse aus elastischen Neutronenstreuexperimenten dargestellt, die am Institut Laue-Langevin (ILL) in Grenoble in Frankreich und am Hahn-Meitner-Institut in Berlin gewonnen wurden. Zuletzt wird im Kapitel 3.3 auf einen speziellen Effekt in der Dispersion der Suszeptibilität eingegangen.

#### 3.1 Magnetometrie

Die Magnetisierung,  $M$ , von FeBr<sub>2</sub> ist als Funktion der Temperatur,  $T$ , und des angelegten Feldes,  $H$ , inzwischen mehrfach untersucht worden. Bereits A.R. Fert (1973) [20] hat mit Hilfe von Magnetisierungsmessungen ein rudimentäres  $H_i$ - $T$ -Phasendiagramm konstruieren können. Darin taucht lediglich die kritische Phasenlinie,  $H_c(T)$ , und die Phasenlinie erster Ordnung für Temperaturen  $T < T_{MCP}$  auf. Erst 22 Jahre später fiel M.M. Pereira de Azevedo (1995) [23] bei Messungen der Magnetisierung als Funktion der Temperatur auf, daß die Kurven erhebliche Unterschiede zu dem erwarteten Verlauf (wie z.B. beim FeCl<sub>2</sub>) zeigten. In der antiferromagnetischen Phase (AF) wurden in  $M(T)$ -Kurven anomale Aufwölbungen beobachtet (Abb. 3.2), die offensichtlich auf einen zusätzlichen Mechanismus hindeuteten. Die Vermutung lag nahe, daß die Zusatzbeiträge zur Magnetisierung auf nicht-kritische Fluktuationen zurückzuführen sind. Messungen der komplexen Wechselfeld-Suszeptibilität  $c = \partial M / \partial H = c' - i c''$  für eine ganze Anzahl von verschiedenen FeBr<sub>2</sub>-Proben bestätigten dies. Sowohl für  $H < H_c$  als auch für  $H > H_c$  ergaben sich reproduzierbar die im Phasendiagramm (Abb. 2.10) dargestellten Linien  $H_-(T)$  und  $H_+(T)$ . Die Position dieser Linien ist

entweder bestimmt durch das Maximum in den Kurven der Suszeptibilität  $\chi$  vs  $T$  oder  $H$ , oder durch das Maximum in den Kurven  $dM/dT(T)$ . Eine Anzahl von Kurven zur Magnetisierung und Suszeptibilität in axialen Feldern kann in den folgenden Veröffentlichungen gefunden werden: [23, 26, 27, 39]. Die Gemeinsamkeit aller dieser Kurven ist, daß *kein* Hinweis auf die Existenz einer weiteren Phasenlinie  $H_1$  (vgl. Abb. 2.10) vorhanden ist. Wie im Kapitel 2 bereits angedeutet, standen dieser Beobachtung Messungen der spezifischen Wärmekapazität,  $c_m$ , entgegen, die einen deutlichen scharfen Peak bei Temperaturen  $T_1$  mit  $T_- < T_1 < T_c$  zeigten [7].

### 3.1.1 Meßtechnische Grundlagen

Die Messungen für diese Arbeit wurden mit zwei kommerziellen SQUID-Magnetometern der Firma Quantum Design unternommen. Zum einen mit unserem eigenen SQUID-Magnetometer (MPMS 5S, Abb. 3.1), welches nur die Magnetisierung parallel zum angelegten Feld und, zum anderen, mit einem Gerät gleichen Typs an der Universität Aachen (Institut für Anorganische Chemie, Prof. Lueken), das ebenfalls die zum Feld senkrechte Magnetisierungskomponente messen kann. In beiden Fällen ist die Grundlage der Magnetisierungsmessung das hochpräzise Registrieren von minimalen Flußänderungen durch einen sogenannten SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), einen supraleitenden Ring mit einem „weak link“. Der physikalische Effekt dabei ist der sogenannte DC-Josephson-Effekt [41 – 44]. Die statische Magnetisierung,  $M$ , einer Probe wird dadurch gemessen, daß die Probe eine bestimmte Strecke (in der Regel 4 cm) innerhalb der Pick-Up-Spule (siehe Abb. 3.1) bewegt wird. Die somit in der Pick-Up-Spule induzierte Spannung wird über eine ausgeklügelte Lock-In-Technik [45] mittels des SQUIDs registriert. Daraus wird letztlich ein Wert für das magnetische Moment  $m = M \cdot V$  errechnet, wobei  $V$  das Volumen der Probe ist. Die komplexe Wechselfeld-Suszeptibilität  $\chi = \partial M / \partial H = \chi' - i \chi''$  erhält man über ein etwas anderes Verfahren: Die Probe wird an einem Ort festgehalten und ein schwaches oszillierendes Wechselfeld,  $H_{ac}$ , wird angelegt. Die dadurch hervorgerufene zeitabhängige Magnetisierungsantwort der Probe wird über die Pick-Up-Spulen aufgenommen und ein zeitabhängiges magnetisches Moment  $m(t)$  ermittelt. Das Gerät berechnet aus einer Fourier-Transformation die Koeffizienten des in-Phase- und außer-Phase-Anteils,  $m' = \chi' V \cdot H_{ac}$  und  $m'' = \chi'' V \cdot H_{ac}$ .

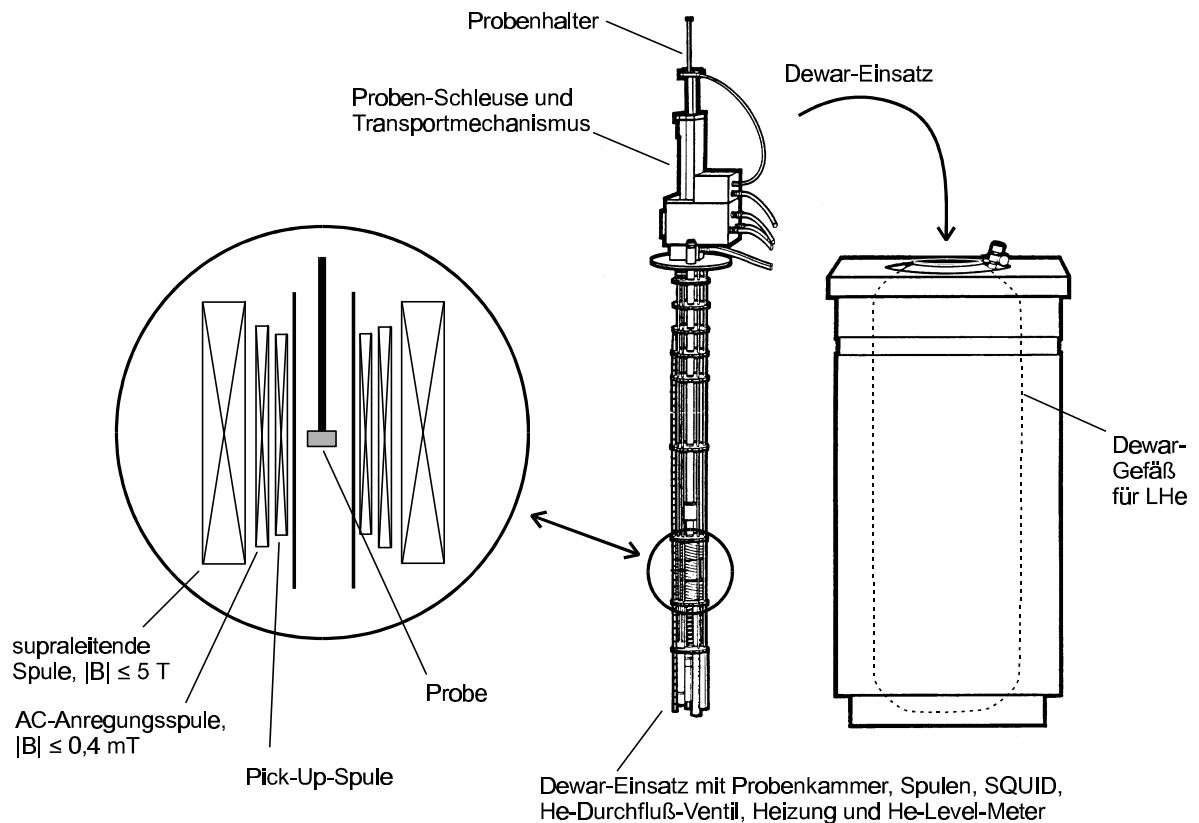


Abb. 3.1 Darstellung des benutzten kommerziellen SQUID-Magnetometers (MPMS 5S, Quantum Design). Rechts zu sehen ist das Gehäuse mit dem Dewar-Gefäß für ca. 52 l flüssiges Helium. In dieses Gefäß wird ein Einsatz eingetaucht, der sämtliche zum Experiment benötigten Komponenten trägt. Links zu sehen ist eine schematische Vergrößerung im Bereich der supraleitenden Spule. Am Ort der Probe kann eine magnetische Flußdichte,  $B$ , von bis zu  $\pm 5 \text{ T}$  ( $H = \pm 3,98 \text{ MA/m}$ ), und eine Temperatur im Bereich von 2 bis 400 K eingestellt werden.

### 3.1.2 Ergebnisse

Die Messungen wurden in der Regel an monokristallinen plättchenförmigen Proben im Größenbereich  $3,0 \times 3,0 \times 0,3 \text{ mm}^3$  unternommen. Der Entmagnetisierungsfaktor war in der Regel  $N \approx 0,9$ . Die Flächennormale war die  $c$ -Achse des Kristalls. Abbildung 3.2 zeigt die Magnetisierung als Funktion der Temperatur für zwei angelegte Feldstärken  $H = 0,8$  und  $2,07 \text{ MA/m}$  (mit  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ ) [23]. Während für kleine Feldstärken die Magnetisierung dem gewohnten Verlauf eines Antiferromagneten folgt, zeigt sie für höhere Feldstärken eine anomale Wölbung, so daß in der Ableitung ein Maximum bei  $T = T(H_-)$  auftritt. Die Wechselfeld-Suszeptibilitäten  $c\check{c}(T)$  und  $c\check{\alpha}(T)$  zeigt dabei ein sehr ähnliches Verhalten wie die Ableitung  $dM / dT(T)$  [23].

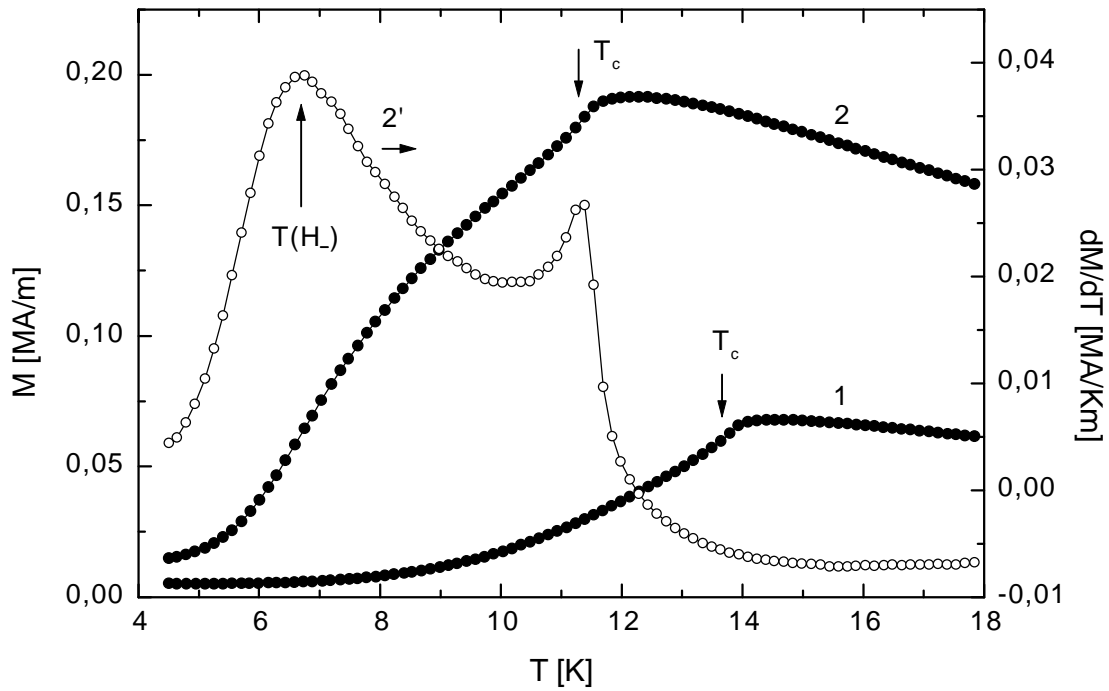


Abb. 3.2  $M$  vs.  $T$  bei  $H = 0,8$  MA/m (1) und  $H = 2,07$  MA/m (2) [23]. Die Pfeile markieren die kritische Temperatur  $T_c$ . Für höhere Feldstärken (Kurve 2) ist eine deutliche Aufwölbung der  $M(T)$ -Kurve sichtbar. In der dazu gehörenden Ableitung  $dM/dT$  (2') findet sich ein ausgeprägtes Maximum bei  $T = T(H_-) \approx 6,7$  K, welches auf nicht-kritische Fluktuationen hindeutet.

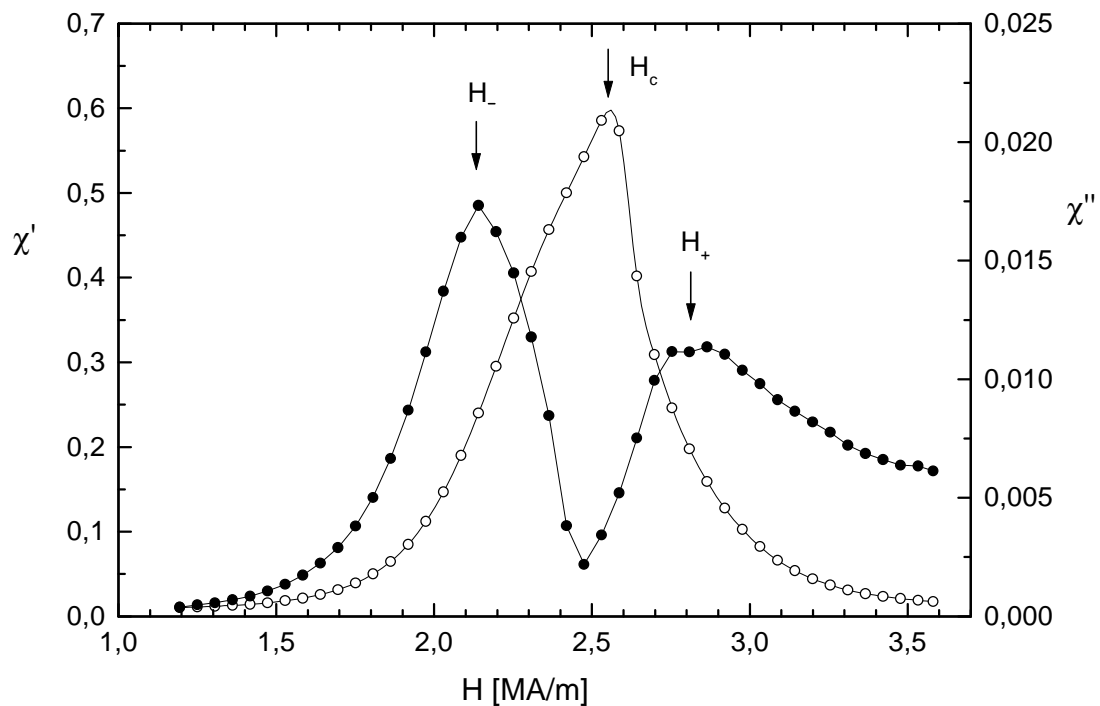


Abb. 3.3 Real- und Imaginärteil der Suszeptibilität,  $\chi'$  (offene Kreise) und  $\chi''$  (schwarze Kreise), als Funktion der angelegten Feldstärke  $H$  bei  $T = 7$  K.

Dies ist anders bei Feldschnitten. Dort zeigt sich ein wesentlicher Unterschied zwischen  $c\epsilon(H)$  und  $c\mathcal{C}(H)$  (Abb. 3.3). Während der Realteil  $c\mathcal{C}$  fast ausschließlich den kritischen Übergang zeigt, ist der Imaginärteil offensichtlich nur auf die nicht-kritischen Fluktuationen empfindlich.

In axialen Feldern ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ ) gibt es keinen Hinweis auf einen zusätzlichen Phasenübergang bei  $T = T_1$ . Wird jedoch die Probe bezüglich zur Feldachse um einen Winkel  $\mathbf{q}$  gekippt, so zeigt sich ein Sprung in der Magnetisierung bei einer Temperatur  $T_1 \epsilon \equiv T(H_1 \epsilon)$ , mit  $T_- < T_1 < T_1 \epsilon < T_c$ . Im folgenden werden Messungen der Magnetisierung von einer verkippten  $\text{FeBr}_2$ -Probe als Funktion der Temperatur dargestellt.

Die Abbildung Abb. 3.4 zeigt als erstes Beispiel eine Magnetisierungsmessung bei einer Feldstärke  $H = 2,71 \text{ MA/m}$  und mit  $\mathbf{q} \approx 28^\circ$ . In  $M$  vs.  $T$  findet man einen ähnlichen Verlauf wie in Abb. 3.2, einschließlich der anomalen Wölbung für  $T < T_c$  und in der Ableitung das breite Maximum bei  $T = T_-$  sowie die Flanke bei  $T_c$ , wenngleich hier der Peak im Vergleich zu Abb. 3.2 (Kurve 2') stark verrundet ist. Neu ist der kleine Sprung in  $M$  und der scharfe Peak in  $dM/dT$  bei einer Temperatur  $T_1 \epsilon > T_-$ .

Dieser Effekt ist auch für andere Feldstärken beobachtbar. Die Abbildung Abb. 3.5 zeigt eine Serie von  $dM/dT$  vs.  $T$  - Kurven, in denen ebenfalls dieser zusätzliche Peak auftritt.

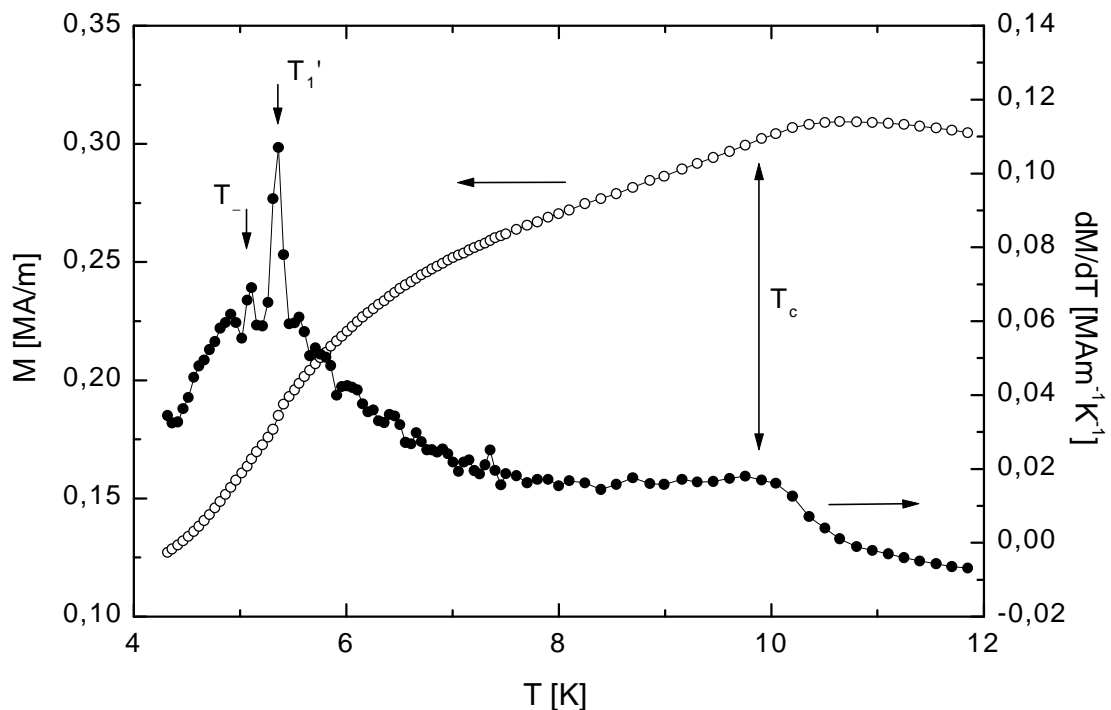


Abb. 3.4 Magnetisierung und deren Ableitung vs.  $T$  bei  $H = 2,71 \text{ MA/m}$ . Die Probe ist um einen Winkel  $\mathbf{q} = 28^\circ$  bezüglich zur Feldachse gekippt.

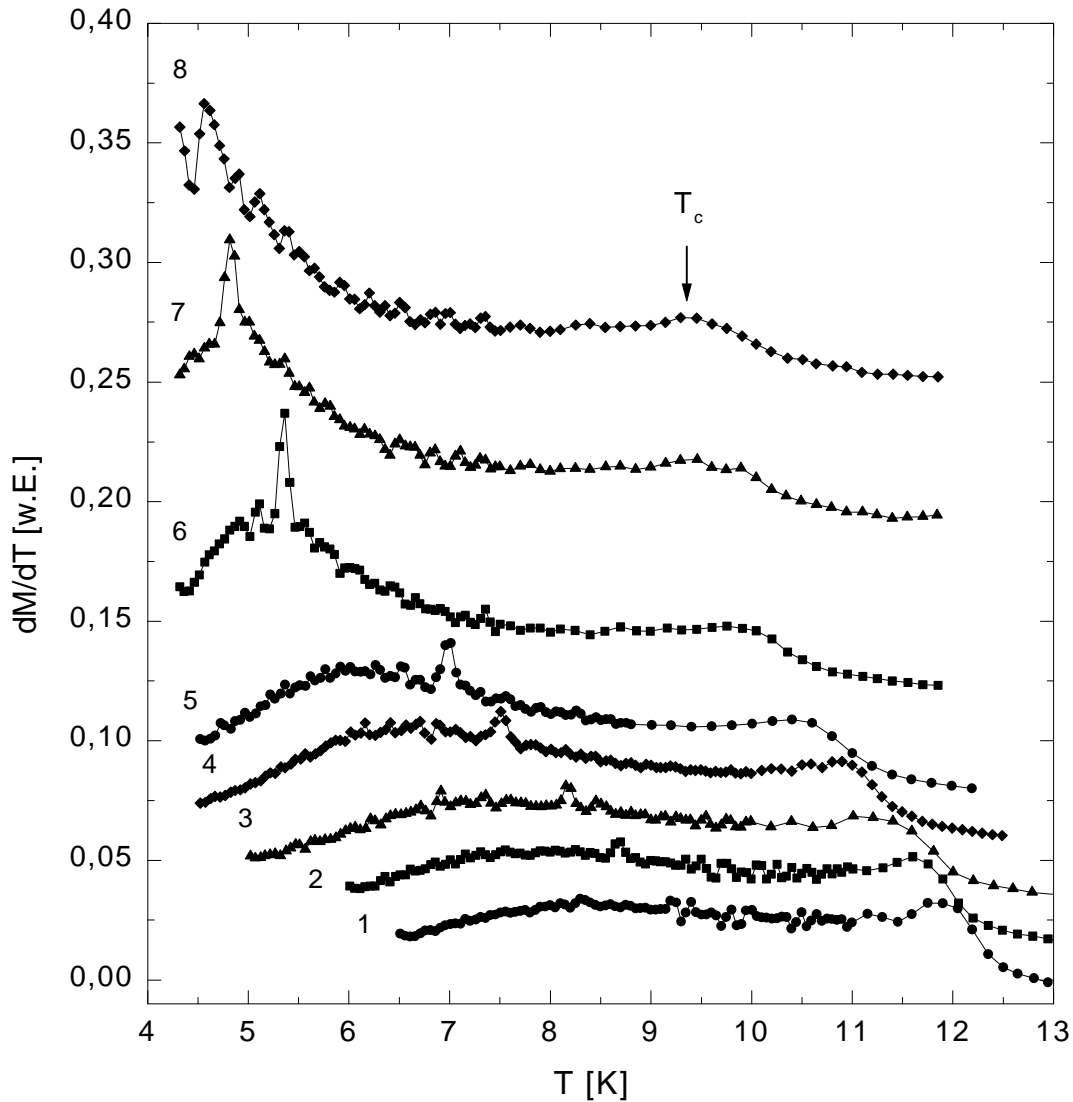


Abb. 3.5 Ableitungen der Magnetisierung vs.  $T$  für verschiedene Feldstärken:  $H = 2,15$  (1),  $2,25$  (2),  $2,39$  (3),  $2,55$  (4),  $2,63$  (5),  $2,71$  (6),  $2,75$  (7) und  $2,76$  MA/m (8) bei einem Verkippungswinkel  $q \approx 28^\circ$ . Die Kurven sind numerische Ableitungen von Messungen der statischen Magnetisierung. Die Kurven wurden der besseren Übersichtlichkeit halber vertikal verschoben.

Aus Abb. 3.5 erkennt man zum einen, daß der zusätzliche Peak bei  $T_1$  erst bei Feldstärken  $H \geq 2,25$  MA/m vom Rauschen unterscheidbar wird. Für wachsende Feldstärke nimmt auch die Höhe des Peaks in  $dM/dT$  und damit die Höhe des Sprungs in  $M$  zu. Zum anderen erkennt man das Verschwinden des Effekts für  $H > 2,76$  MA/m.

Diese Ergebnisse wurden durch Messungen an einem SQUID-Magnetometer in Aachen ergänzt. Dieses ist in der Lage, sowohl die Komponente parallel als auch die Komponente senkrecht zum Feld zu registrieren, während unser SQUID-Magnetometer lediglich die Magnetisierung parallel zum angelegten Feld messen kann, d.h. für Abb. 3.2 bis 3.5 gilt  $M := M_{\parallel}$ , was auch im Weiteren gelten soll.

Abb. 3.6 zeigt die gewonnenen Kurven  $M_{\parallel}$  und  $M_{\perp}$  vs.  $T$  für drei verschiedene Feldstärken  $H = 2,63 ; 2,71$  und  $2,79$  MA/m. Der Verkippungswinkel beträgt hier  $\mathbf{q} \approx 33^{\circ}$ . Es zeigen sich deutliche, große Sprünge in beiden Magnetisierungskomponenten. Diese Kurven sind zunächst noch ohne Aussagekraft, da sie nur die Komponenten im Koordinatensystem des Magnetfeldes sind. Durch eine Transformation  $(M_{\parallel}, M_{\perp}) \rightarrow (M_{\text{ax}}, M_{\text{pl}})$  erhält man die eigentlich bedeutsame axiale,  $M_{\text{ax}}$ , bzw. planare Komponente,  $M_{\text{pl}}$  (siehe Abb. 3.7 und 3.8).

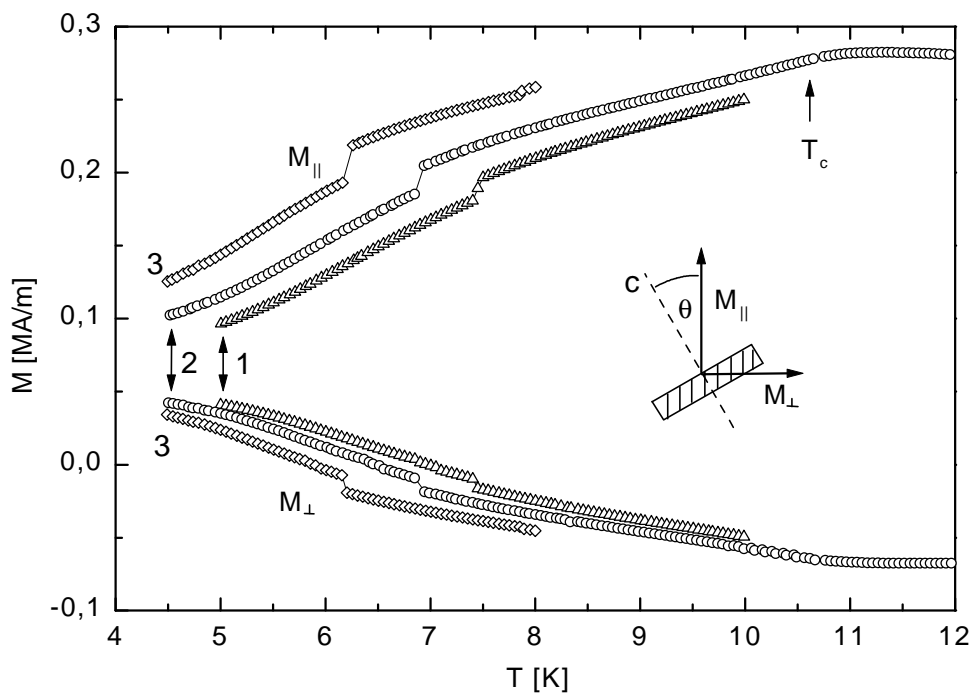


Abb. 3.6 Magnetisierungskomponente parallel und senkrecht zum angelegten Feld,  $M_{\parallel}$  und  $M_{\perp}$  vs.  $T$ , bei Feldstärken  $H = 2,63$  (1),  $2,71$  (2) und  $2,79$  MA/m (3), wobei  $\mathbf{q} = 33^{\circ}$ .

Bei der Messungen mit dem Aachener SQUID fällt auf, daß die Sprünge in der Magnetisierung deutlich größer sind als in den vorherigen Messungen (vgl. Abb. 3.4 und 3.5). An dieser Stelle muß gesagt werden, daß die Höhe des Sprunges,  $\mathbf{DM}$ , keineswegs reproduzierbar ist. Nach zahlreichen Messungen an verkippeten Proben mit unterschiedlichen Probenhaltern, kommt man zum dem Resultat, daß, erstens,  $\mathbf{DM}$  sehr unterschiedlich sein kann (häufig sogar Null) und, zweitens, bisher kein Zusammenhang zwischen dem Wert für  $\mathbf{DM}$  und der Art der Probe, deren Orientierung oder der Art der Messung gefunden wurde. Die Position des Sprunges,  $T_1'$ , ist jedoch reproduzierbar (siehe Abb. 3.9).

Abbildung 3.7 zeigt schematisch die Komponenten der Magnetisierung. Abb. 3.8 stellt  $M_{\text{ax}}$  und  $M_{\text{pl}}$  vs.  $T$  nach einer Transformation der obigen Daten dar. Bei der Transformation

handelt es sich lediglich um eine Drehung des Koordinatensystems um einen Winkel  $q$ , so daß

$$M_{ax} = M_{\parallel} \cos q - M_{\perp} \sin q,$$

$$M_{pl} = M_{\parallel} \sin q + M_{\perp} \cos q. \quad (3.1)$$

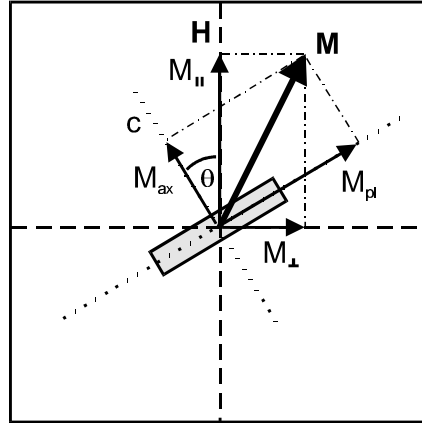


Abb. 3.7 Schematische Darstellung der Komponenten der Magnetisierung,  $\mathbf{M}$ , im Koordinatensystem des Magnetfeldes,  $M_{\parallel}$  und  $M_{\perp}$ , und im Koordinatensystem der Probe,  $M_{ax}$  und  $M_{pl}$ . Die Probe ist als graues Rechteck angedeutet.

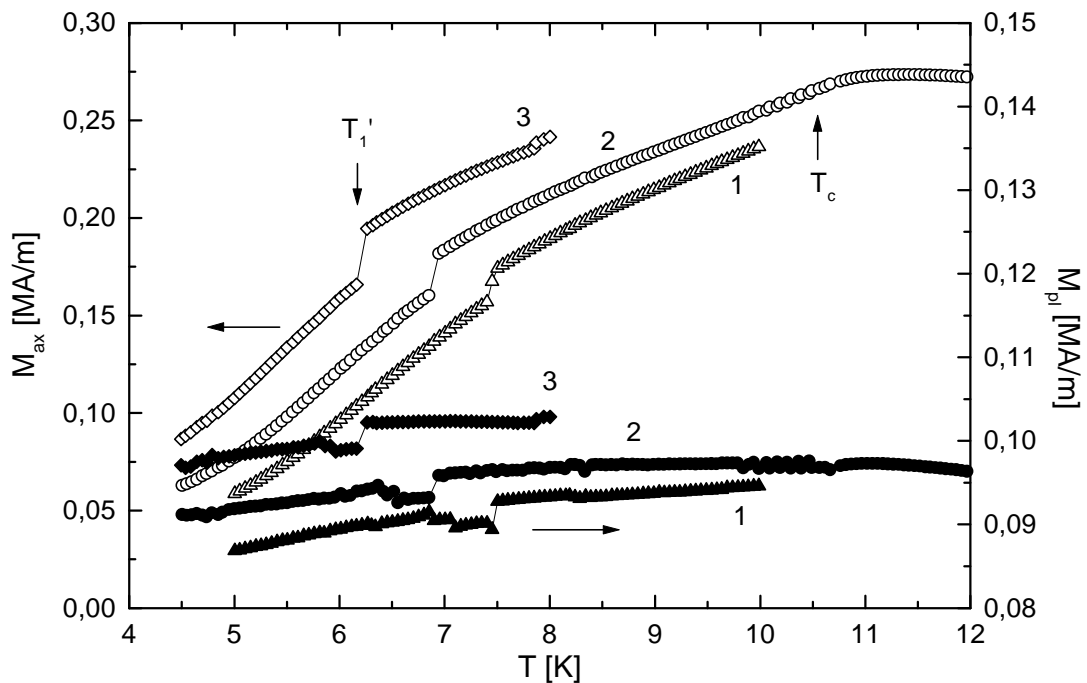


Abb. 3.8  $M_{ax}$  (offene Symbole) und  $M_{pl}$  (schwarze Symbole) vs.  $T$  für drei verschiedene Feldstärken  $H = 2,63$  (1),  $2,71$  (2) und  $2,79$  MA/m (3).



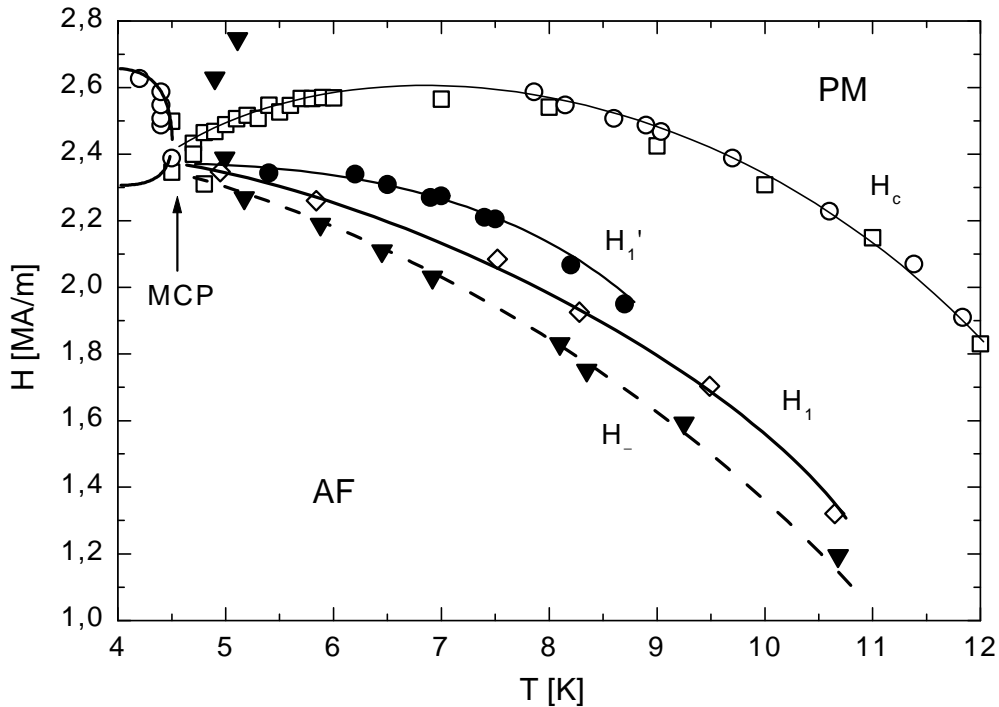


Abb. 3.9 Vergrößerter Ausschnitt des  $H$ - $T$ -Phasendiagramms von  $\text{FeBr}_2$ . Man erkennt die Phasengrenze  $H_1(T)$  aus Messungen der Wärmekapazität [7] und die von uns gefundene Linie  $H_1'(T)$  aus magnetometrischen Messungen. Die Linien sind nur Hilfslinien.

Die bisher gewonnenen Punkte  $(T_1', H_1')$  können in das  $H - T$  - Phasendiagramm eingetragen werden. Abb. 3.9 ist ein vergrößerter Ausschnitt des Phasendiagramms aus Abb. 2.10. Alle gefundenen Punkte liegen auf einer Linie  $H_1'(T)$ . Somit ist die Reproduzierbarkeit anhand von zwei unabhängigen Messungen an zwei unterschiedlichen Proben und mit zwei verschiedenen SQUID-Magnetometern gezeigt.

Hierbei ist zu beachten, daß für die Feldstärkewerte  $H_1'$  nicht der Wert für das angelegte Feld, sondern für die axiale Komponente,  $H_{\text{ax}} = H \cdot \cos \mathbf{q}$ , zu nehmen ist. Dies folgt unmittelbar aus der Vermutung, daß  $\text{FeBr}_2$  nach wie vor Ising-ähnlich ist, d.h. daß das kritische Verhalten des Systems bei  $T_c$  durch das axiale Feld,  $H_{\text{ax}}$ , gesteuert wird, d.h.  $T_c = T_c(H_{\text{ax}})$ . Trotz der Anwesenheit von planaren (oder man sagt auch: transversalen) Komponenten ist sozusagen das Basisverhalten das eines Ising-Modells. Dies ist eine Folge der relativ hohen Einzelionenanisotropie-Konstante,  $D = 12 \text{ K} \approx 2 \cdot J_1$  [20, 37], und kann durch folgende Abbildung bestätigt werden. In Abb. 3.10 ist eine Serie von  $dM_{\parallel}/dT$  vs.  $T$  - Kurven für ein konstantes axiales Feld,  $H_{\text{ax}} = H \cdot \cos \mathbf{q} = 2,23 \text{ MA/m}$  dargestellt. Der Winkel  $\mathbf{q}$  variiert zwischen  $5^\circ$  und  $30^\circ$ .

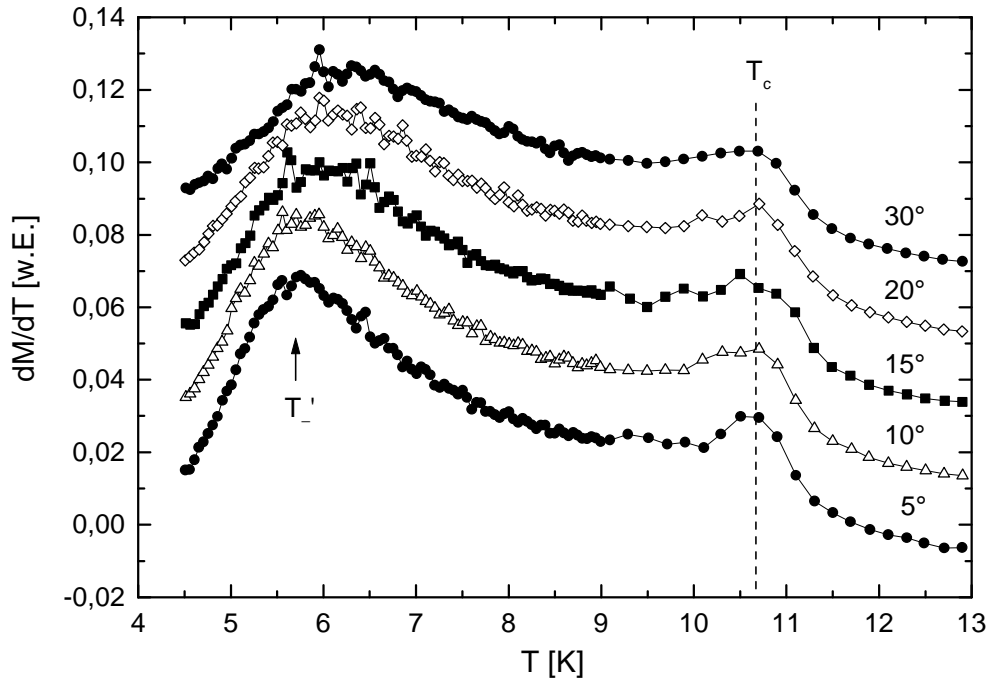


Abb. 3.10 Schar von Kurven  $dM_{||}/dT$  vs.  $T$  bei einer konstanten axialen Feldkomponente,  $H_{ax} = H \cdot \cos \mathbf{q} = 2,23$  MA/m, für fünf verschiedene Verkippungswinkel,  $\mathbf{q} = 5^\circ, 10^\circ, 15^\circ, 20^\circ$  und  $30^\circ$ . Die Kurven sind der besseren Übersichtlichkeit halber in  $y$ -Richtung gegeneinander verschoben.

(In diesem Satz von Kurven ist der oben erwähnte Fall zu sehen, bei dem  $DM = 0$  ist, d.h. kein Phasenübergang bei  $T_1'$  sichtbar ist.) Man erkennt deutlich, daß  $T_c(\mathbf{q})$ , bis auf eine geringe Verschiebung in der Größenordnung von  $DT \approx 0,2$  K, konstant bleibt. Das Maximum der nicht-kritischen Fluktuationen bei  $T = T_1'$  wandert jedoch mit steigendem  $\mathbf{q}$  zu höheren Temperaturen. Ferner wird die Amplitude des Maximums kleiner. Diese Abnahme ist so zu erklären, daß die nicht-kritischen Fluktuationen ein Phänomen der axialen Spin-Komponenten in einem rein axialen Feld sind. Das transversale Feld wirkt dabei dämpfend. Die Verschiebung von  $T_c$  wird durch das transversale Feld hervorgerufen, das vermutlich eine Stabilisierung der Untergitter bewirkt. Somit erfolgen die nicht-kritischen Fluktuationen bei höheren Temperaturen.

Abbildung 3.11 zeigt zwei Kurven  $(dM_{||}/dT)/\cos \mathbf{q}$  vs.  $T$ , beim gleichen axialen Feld,  $H_{ax} = 2,16$  MA/m, jedoch mit  $\mathbf{q} = 0^\circ$  und  $30^\circ$ . Die Größe  $(dM_{||}/dT)/\cos \mathbf{q}$  entspricht dem Wert der axialen Magnetisierung für den hypothetischen Fall, daß das System ausschließlich axiale Magnetisierung besitzt (d.h.  $M_{pl} = 0$ ). Beide Kurven ähneln sich sehr stark, was wiederum aufzeigt, daß nur die axiale Komponente,  $dM_{ax}/dT$ , für das globale Verhalten von  $dM_{||}/dT$  verantwortlich ist und der Beitrag von  $dM_{pl}/dT$  eher nicht mit einght.

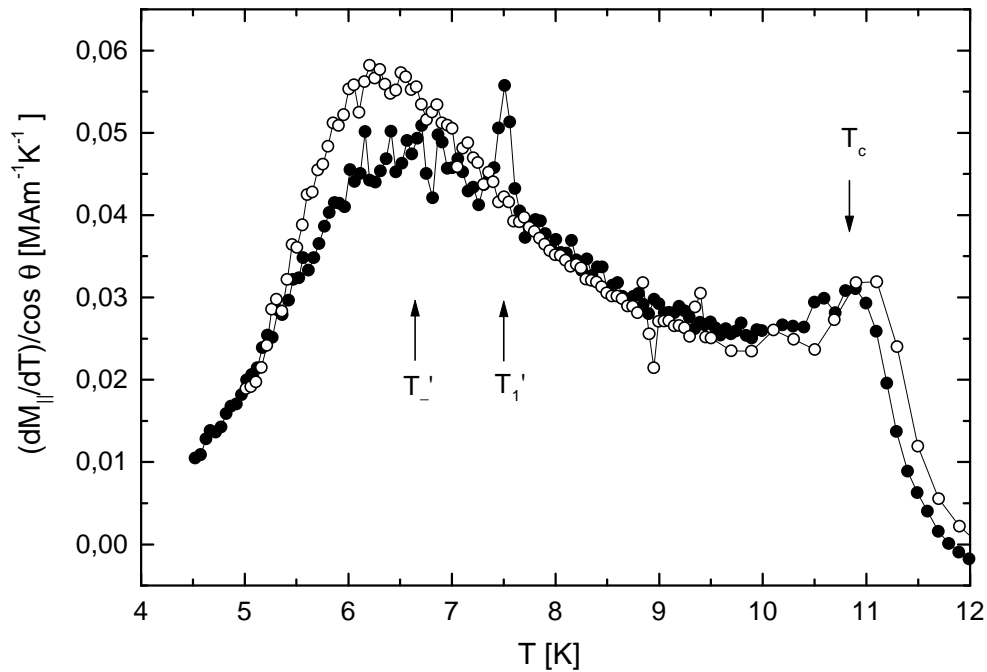


Abb. 3.11 Zwei Kurven  $(dM_{||}/dT)/\cos\theta$  vs.  $T$ , gemessen für dasselbe axiale Feld,  $H_{ax} = 2,16$  MA/m, jedoch unter zwei Verkippungswinkeln,  $\theta = 0^\circ$  (offene Kreise) und  $30^\circ$  (schwarze Kreise). Die  $30^\circ$ -Daten wurden durch  $\cos(30^\circ)$  dividiert.

Man erkennt das Auftreten des zusätzlichen Peaks bei  $T_1'$  unter Verkippung. Ferner die Verschiebung von  $T_1$  um ca. 0,5 K und von  $T_c$  um ca. -0,2 K. Das transversale Feld bewirkt eine Destabilisierung der vornehmlich axialen Spin-Ordnung und somit eine Verringerung der kritischen Temperatur.

### 3.1.3 Zusammenfassung

Mit den üblichen magnetometrischen Messungen, in denen das Feld parallel zur c-Achse des Kristalls (d.h. zur leichten Richtung) angelegt wurde, konnte der Phasenübergang bei  $T = T_1$  nicht gefunden werden. Erst unter Verkippung der c-Achse zum Feld, oder mit anderen Worten, erst unter Anlegen eines zusätzlichen planaren Feldes,  $H_{pl}$ , ist es möglich einen Sprung in der Magnetisierung,  $M$ , bzw. einen Peak in der Ableitung  $dM/dT$ , bei  $T = T_1'$  zu beobachten. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß transversale Spin-Komponenten maßgeblich beteiligt sind. Es handelt sich offensichtlich um einen Phasenübergang 1. Ordnung. Die Verschiebung der Temperatur  $T_1$  unter Verkippung ist vermutlich auf eine Stabilisierung des Systems durch das transversale Feld zurückzuführen.

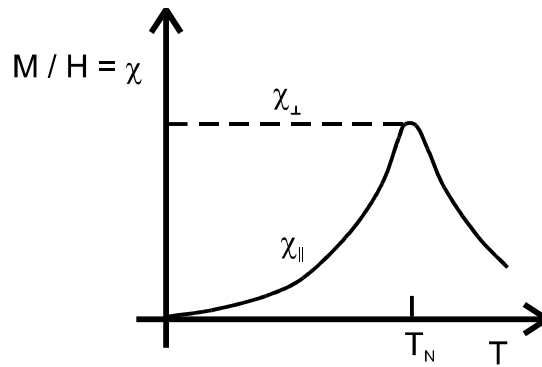


Abb. 3.12 Temperaturabhängigkeit der axialen und transversalen Suszeptibilität,  $c_{\parallel}$  und  $c_{\perp}$ , eines uniaxialen Antiferromagneten [46].

Insgesamt verhält sich  $\text{FeBr}_2$  weitgehend so, wie man es von einem uniaxialen Antiferromagneten erwartet:  $c_{\perp} \approx \text{konst.}$  und  $c_{\parallel}$  ist stark temperaturabhängig bei Temperaturen unterhalb von  $T_N$  (vgl. Lehrbuch-Beispiel, Abb. 3.12).

Es konnte kein bikritischer Endpunkt, wie in Abb. 2.7 (b) angedeutet, gefunden werden. Dies kann entweder durch die nicht beliebig genaue Meßtechnik bedingt sein, oder aber die Phasenlinie  $H_1(T)$  hat keinen Endpunkt bzw. sie läuft bis zu  $H = 0$ .

## 3.2 Elastische Neutronenstreuung

Die hier vorgestellten Ergebnisse stammen aus insgesamt vier Meßperioden an zwei unterschiedlichen Neutronenquellen. Das Ziel war insbesondere zusätzliche Informationen über den Phasenübergang bei  $H_1(T)$  zu gewinnen. Diese Neutronenexperimente bauen auf mehreren vorangehenden auf:

Zitat	Kommentar
M. K. Wilkinson et al. (1959) [19]	Bestimmung der magnetischen Ordnung.
W. B. Yelon et al. (1975) [11]	Bestimmung der Austauschkonstanten mittels inelastischer Neutronenstreuung.
W. B. Yelon et al. (1980) [22]	Phononen-Dispersionsmessungen mittels inelastischer Neutronenstreuung.
S. Pouget (1993) [37]	Bestimmung der Austauschkonstanten mittels inelastischer Neutronenstreuung.
K. Katsumata et al. (1997) [28]	Messungen des axialen antiferromagnetischen Ordnungsparameters als Funktion der Temperatur und des Feldes ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ ).

Tab. 3.1 Einige Neutronenstreu-Untersuchungen an  $\text{FeBr}_2$ .

Aus diesen Arbeiten geht hervor, daß in  $\text{FeBr}_2$  die magnetischen Momente entlang der  $c$ -Achse, aber von Lage zu Lage mit entgegengesetzter Richtung angeordnet sind [19]. Ferner wurden zwei verschiedene Sätze von Austauschparametern ermittelt [11, 37] (Tab. 2.1) sowie teilweise das magnetische Phasendiagramm mit den Linien  $H_-(T)$  und  $H_c(T)$  verifiziert [28]. Innerhalb der vorliegenden Arbeit wurden Informationen über die magnetische Ordnung, bzw. die Natur des Phasenübergangs bei  $H_1(T)$  gesammelt.

### 3.2.1 Grundlagen

Die ersten beiden Meßperioden fanden am Forschungsreaktor des Instituts Laue-Langevin (ILL) in Grenoble (Frankreich) statt. Der dort betriebene „High-Flux Reactor“ hat eine Leistung von 58 MW mit einem Gesamtneutronenfluß von  $\Phi \sim 10^{15} \text{ n / cm}^2\text{s}$ .

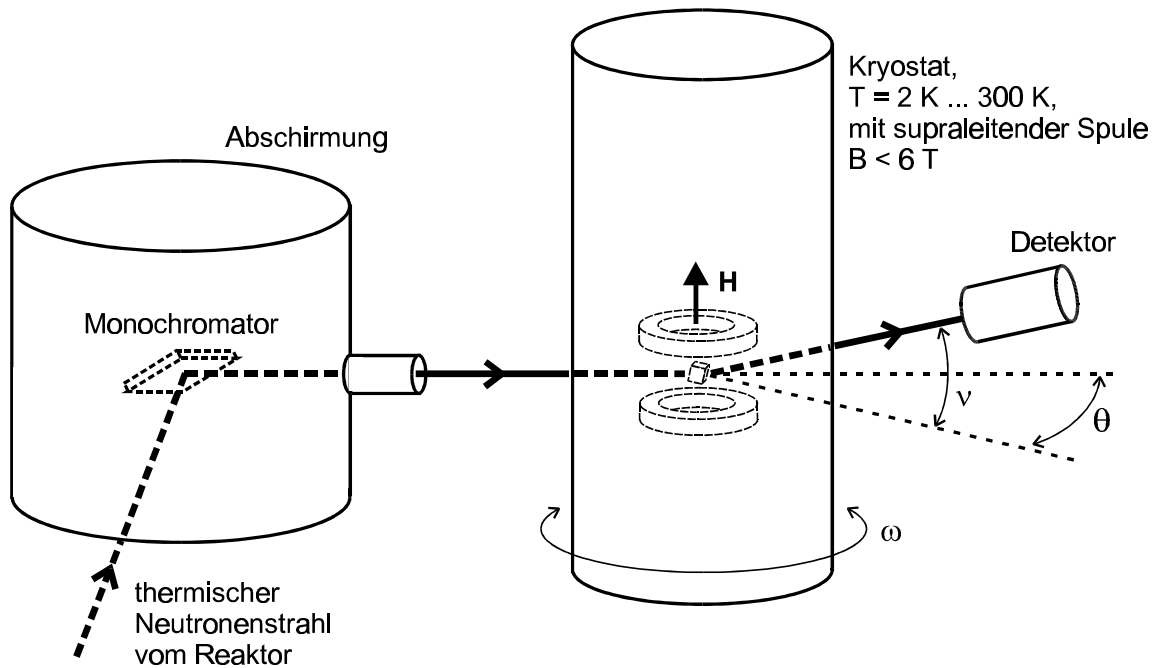


Abb. 3.13 Schematischer Aufbau eines Zwei-Achsen-Diffraktometers, wie es das D15-Instrument am ILL darstellt. Ein thermischer Neutronenstrahl wird vom Reaktorkern auf einen Monochromator-Kristall geleitet. Der monochromatische Neutronenstrahl trifft auf die Probe, die in einem Aluminiumkryostaten eingebaut ist, und wird gebeugt. Ein Detektor, dessen beide Raumwinkel variiert werden können, registriert die gebeugte Streuintensität.

Von der Gesamtheit der verschiedenen angeschlossenen Instrumente haben wir das sogenannte D15-Instrument genutzt, d.i. ein Zwei-Achsen-Diffraktometer für thermische Neutronen. Die relevanten Daten hierfür sind:

Benutzter Monochromator:  $\text{Cu}(331)$ ,

Neutronenfluß an der Probe:  $7,8 \cdot 10^6 \text{ n} / \text{cm}^2\text{s}$ ,

Wellenlänge der Neutronen :  $0,117 \text{ nm}$ ,

$I/2$ -Kontamination:  $\sim 0.1 \%$ .

Die Abbildung 3.13 stellt schematisch den Aufbau eines solchen Zwei-Achsen-Diffraktometers dar. Die Kryostat sowie der Probenbehälter sind aus Aluminium gefertigt, um einen möglichst geringen Streuuntergrund zu haben. Die supraleitende Spule liefert ein vertikales Magnetfeld mit  $mH \leq 6 \text{ T}$ . Das Magnetfeld kann nur manuell am entsprechenden Netzgerät geregelt werden. Die Temperatur kann in einem Bereich zwischen  $2 \text{ K}$  und  $300 \text{ K}$  über einen Meßrechner eingestellt werden. Prinzipiell ist es somit möglich, jegliche Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur,  $T$ , und vom Feld,  $H$ , durchzuführen.

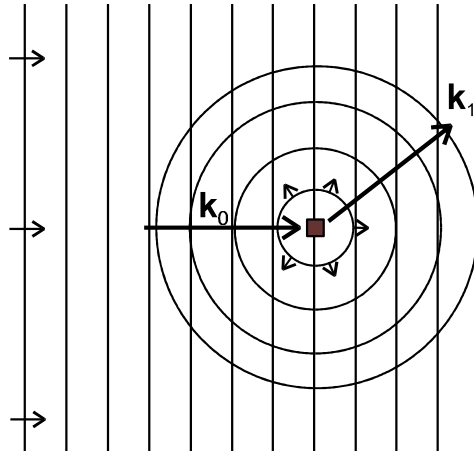


Abb. 3.14 Schematische Streugeometrie mit einfallendem,  $\mathbf{k}_0$ , und ausfallendem Neutronenstrahl,  $\mathbf{k}_1$ . Die einfallende ebene Welle erzeugt an dem Streuzentrum eine Kugelwelle.

Bevor die Ergebnisse vorgestellt werden, folgt zunächst ein Abriß der Theorie der elastischen magnetischen Neutronenstreuung. Man betrachtet folgende schematische Streugeometrie (Abb. 3.14), in der die einfallenden Neutronen als ebene Wellen, der Form  $\exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})$  behandelt werden. An der Probe werde eine Kugelwelle der Form  $f(\Omega) \cdot \exp(ik_0 r)/r$  erzeugt, wobei  $\Omega$  der Raumwinkel mit dem Schwerpunkt bei den Winkeln  $\mathbf{q}$  und  $\mathbf{n}$  ist.

In weiter Entfernung vom Streuzentrum gilt [47]:

$$e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} \rightarrow e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} + f(\Omega) \frac{e^{ik_0 r}}{r}, \quad (3.1)$$

wobei  $\mathbf{r} = 0$  am Streuzentrum und  $\mathbf{k}_1 = k_0 \mathbf{r} / r$ .

Dann definiert man als den differentiellen Streuquerschnitt:

$$\frac{d\mathbf{s}}{d\Omega} = |f(\Omega)|^2, \quad (3.2)$$

so daß  $(d\mathbf{s} / d\Omega) \cdot d\Omega$  gerade der Bruchteil des einfallenden Teilchenstroms ist, der in den Raumwinkelbereich  $d\Omega$  gestreut wird. Berücksichtigt man auch die Energie der Neutronen, definiert man allgemein für die Streuung von Neutronen an dem elektronischen System der Probe den doppelt-differentiellen Streuquerschnitt in Born'scher Näherung [48]:

$$\frac{d^2\mathbf{s}}{d\Omega d\mathbf{w}} = \frac{2pMk_1}{\hbar^3} \sum_{ss',nn'} P_s P_n \left| \langle n\mathbf{k}_0 \mathbf{s} | H_{\text{int}} | n'\mathbf{k}_1 \mathbf{s}' \rangle \right|^2 d \left( \frac{E_{n'} - E_n}{\hbar} + \mathbf{w} \right), \quad (3.3)$$

wobei  $M$  die Masse der Neutronen,  $P_n$  die Wahrscheinlichkeit das System anfänglich im Zustand  $n$  zu finden,  $P_s$  die Wahrscheinlichkeit das Neutron im Anfangszustand mit dem Spin  $\mathbf{s}$  vorzufinden,  $E_n$  und  $E_{n'}$  sind die Energien des Elektronensystems im Anfangs- und Endzustand. Im Falle der elastischen Streuung ist  $E_{n'} = E_n$  und  $|\mathbf{k}_1| = |\mathbf{k}_0|$ . Wesentlich in dem

obigen Ausdruck ist nur die Übergangswahrscheinlichkeit der Form  $\langle i | H_{\text{int}} | f \rangle$  und dabei insbesondere der Wechselwirkungsterm  $H_{\text{int}}$ .

In unserem Fall, d.i. für magnetische Bragg-Streuung, ist nur der Term

$$H_{\text{int}} = \frac{\mathbf{Q} \times (\mathbf{S} \times \mathbf{Q})}{Q^2} \quad (3.4)$$

von Interesse. Hierbei ist  $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$  der sogenannte Streuvektor und  $\mathbf{S}$  der Spin-Vektor an einem Streuzentrum der Probe.

Aus (3.4) ist unmittelbar zu erkennen, daß in dieser Art Streuung *ausschließlich* die Spin-Komponenten *senkrecht* zum Streuvektor,  $\mathbf{Q}$ , abgetastet werden. Wird nun der obige Ausdruck (3.3) rigoros unter Verwendung von (3.4) ausgerechnet, so erhält man für unpolarisierte Neutronen:

$$\frac{d^2 \mathbf{S}}{d\Omega d\mathbf{w}} = \frac{k_1}{k_0} \left( 1,91 \frac{e}{\hbar c} \right)^2 \int \frac{dt}{2p} e^{-i\mathbf{w}t} \langle \mathbf{M}_{\perp}(\mathbf{Q}, 0) \cdot \mathbf{M}_{\perp}(-\mathbf{Q}, t) \rangle. \quad (3.5)$$

Dabei ist  $\mathbf{M}_{\perp}(\mathbf{Q}, t)$  die Fouriertransformierte der Magnetisierungskomponenten senkrecht zum Streuvektor,  $\mathbf{Q}$ .

Dieser Ausdruck kann in zwei Anteile separiert werden: zum einen in den Bragg-Anteil und, zum anderen in den Anteil der sogenannten diffusen Streuung. Wir interessieren uns hier nur für den ersten Beitrag,

$$\left. \frac{d^2 \mathbf{S}}{d\Omega d\mathbf{w}} \right|_{\text{BRAGG}} = \frac{k_1}{k_0} \left( 1,91 \frac{e}{\hbar c} \right)^2 \mathbf{d}(\mathbf{w}) \langle \mathbf{M}_{\perp}(\mathbf{Q}) \rangle \langle \mathbf{M}_{\perp}(-\mathbf{Q}) \rangle, \quad (3.6)$$

welcher die Bragg-Bedingung,  $\mathbf{Q} = \mathbf{G}$  (reziproker Gittervektor), erfüllen muß.

Für eine geeignete Richtung des Detektors und des einfallenden Strahls, d.h. für geeignetes  $\mathbf{k}_1$  und  $\mathbf{k}_0$ , wird  $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1 = \mathbf{G}$  und man erhält somit ein Signal am Detektor. Das Linienprofil eines solchen „Bragg-Reflexes“ kann durchaus unterschiedlich sein, ist in der Regel jedoch vom Typ einer Lorentz-Kurve.

Im Experiment wird dieses Signal als Zählpulse (sogenannte Counts),  $C_d$ , eines Neutronen-empfindlichen Teilchendetektors registriert. Bezogen auf ein konstantes zeitliches Meßintervall  $\Delta t$  kann dann die Zählrate  $C_d / \Delta t$  berechnet werden. Geschickter ist es jedoch, gerade im Hinblick auf den schwankenden Neutronenfluß des Reaktors, folgende Technik anzuwenden: Am Neutronenstrahl hinter dem Monochromator wird der sogenannte „Monitor“ vorgeschaltet, welcher nichts anderes als einen weiteren Detektor darstellt. Dieser tastet dabei einen kleinen Bruchteil des Neutronenstrahls ab und liefert die Zählpulse  $C_m(t)$ . Hier-



mit ist es nun möglich eine Monitor-bezogene Zählrate zu erhalten, die unabhängig vom Reaktorfluß ist. Praktisch sieht es dann so aus, daß für eine Messung ein konstanter Monitorwert,  $m$ , (z.B.  $m = 10000$ ) festgelegt wird. Beide Detektoren zählen nun so lange auf bis  $C_m = m$  erreicht ist. Der dann abgelesene Wert für  $C_d$  wird gespeichert und beide Detektoren wieder gelöscht. Der Wert  $C_d / m$  stellt dann die Monitor-bezogene Zählrate,  $I_R$ , dar. Diese ist ein brauchbares Maß für die gestreute Intensität am Detektor. Für eine konkrete Messung sind dann drei verschiedene Meßarten üblich:

1. Zählrate,  $I_R$ , für eine bestimmte Detektorposition ( $\mathbf{q}$ ,  $\mathbf{n}$ ).
2. Zählrate,  $I_R$ , vs. Drehwinkel  $\mathbf{w}$  (vgl. Abb. 3.13) in einem engen Intervall um einen Bragg-Reflex; dies ist sogenannter „Omega-Scan“. Aus einem solchen Scan wird dann im Nachhinein durch Anpassen einer Lorentz-Kurve die eigentliche Streuintensität,  $I$ , des Reflexes ermittelt.
3. Zählrate,  $I_R$ , vs.  $(h, k, l)$ . In diesem Fall wird ein definierter Pfad,  $(h, k, l) \rightarrow (h\zeta k\zeta l\zeta)$ , im reziproken Raum durchlaufen, was auch als „Q-Scan“ bezeichnet wird.

### 3.2.2 Messungen am ILL

In der ersten Meßperiode am ILL (November 1997) wurde eine  $\text{FeBr}_2$ -Probe mit den Abmessungen  $2,0 \times 1,5 \times 1,0 \text{ cm}^3$  benutzt, wobei in allen Messungen die  $c$ -Achse parallel zum angelegten Feld ausgerichtet war. Abbildung 3.15 zeigt Kurven der Intensität,  $I$ , des  $(2,0,1/2)$ -Reflexes vs. Temperatur,  $T$ , für verschiedene angelegte Magnetfelder,  $H$ . Die Intensitäten stammen jeweils aus Omega-Scans um den Bragg-Reflex.

Das Ziel war, den antiferromagnetischen Ordnungsparameter für die axiale Spin-Richtung (d.h. entlang der  $c$ -Achse) zu messen. Die Notation  $(h, k, l) = (2, 0, 1/2)$  deutet darauf hin, daß ein Bragg-Reflex ausgewählt wurde, der Periodizitäten der doppelten Länge der Einheitszelle entlang der  $c$ -Achse abtastet ( $l = 1/2$ ). Im antiferromagnetischen Grundzustand des  $\text{FeBr}_2$  ist dies gerade die Periodizität für die Spin-Anordnung entlang der  $c$ -Achse (vgl. Abb. 2.4). Im Grundzustand muß diese Intensität,  $I(2,0,1/2)$ , gerade maximal sein. Die Tatsache, daß mindestens einer der anderen Indizes ungleich Null ist ( $h = 2$ ) gewährleistet, daß der Streuvektor  $\mathbf{Q} = (h, k, l)$  auch eine nicht-verschwindende orthogonale Komponente zur axialen Spin-Richtung besitzt (vgl. Gleichung 3.4). Der  $(2,0,1/2)$ -Reflex „sieht“ demnach sowohl axiale, als auch transversale Spin-Komponenten, wobei der Beitrag der transversalen Komponenten im Vergleich zu den axialen um einige Größenordnungen kleiner ist.

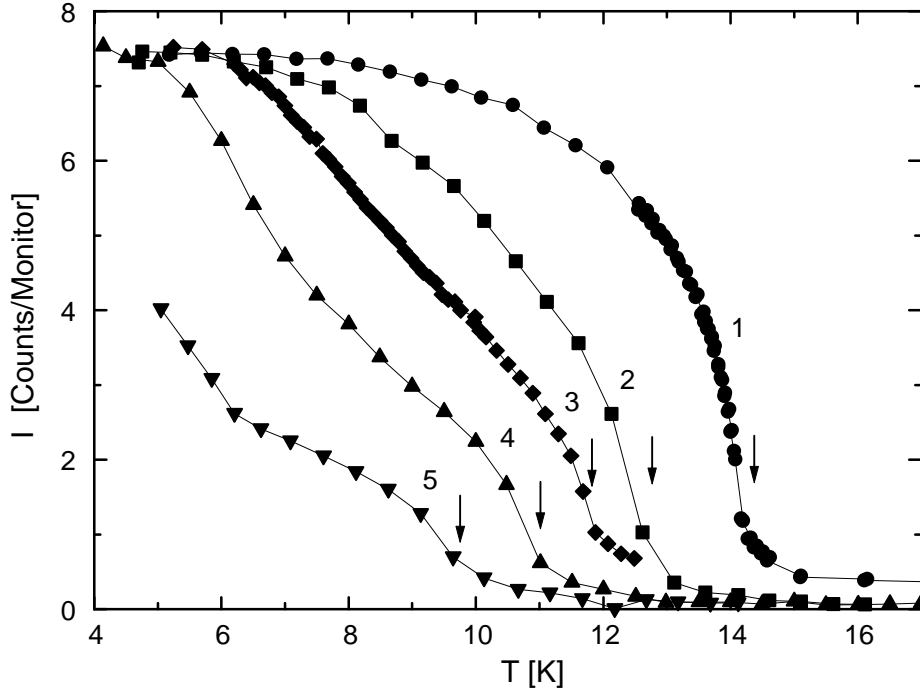


Abb. 3.15 Intensität des (2,0,1/2)-Bragg-Peaks,  $I$ , vs.  $T$  für verschiedene Feldstärken,  $H = 0$  (1), 1,59 (2), 1,91 (3), 2,15 (4) und 2,39 MA/m (5). Die Pfeile markieren die kritischen Temperaturen. Die Einheit für  $I$  ist die Monitor-bezogene Zählrate.

Wie erwartet erkennt man das Ordnungsparameterverhalten für  $H = 0$  und für steigende Feldstärke die Verschiebung von  $T_c$  zu niedrigeren Temperaturen sowie das anomale Absinken der Intensität aufgrund der nicht-kritischen Fluktuationen. Was in Magnetisierungsmessungen (Kurven 3' und 5') als anomale Überschußmagnetisierung auftritt, das tritt in der Streuintensität, wie erwartet, als anomale Verringerung auf.

Diese Ergebnisse stellen teilweise eine Wiederholung und Bestätigung der Neutronenmessungen von K. Katsumata et al. [28] dar. Dies gilt auch für die folgende Abbildung 3.16, in denen Messungen der Intensitäten in Abhängigkeit von der Feldstärke bei Temperaturen,  $T = 4,1$  K (Kreise), 5 K (Quadrate) und 6 K (Rauten) dargestellt sind. Bei  $T = 4,1$  K ( $T < T_{MCP} = 4,6$  K) erkennt man deutlich den metamagnetischen Phasenübergang von der antiferromagnetischen langreichweitigen Phase in die paramagnetische Phase über eine Mischphase in dem Bereich zwischen  $H_{c1} = 2,32$  und  $H_{c2} = 2,61$  MA/m. Auf den ersten Blick mag es verwundern, daß  $H_{c2}$  nicht mit dem Wert aus dem Phasendiagramm in Abb. 2.10 übereinstimmt. Dies liegt jedoch in der unterschiedlichen Probengeometrie und somit in einem unterschiedlichen Entmagnetisierungsfaktor  $N$  begründet. Hier läßt sich leicht für die Steigung der Kurve in der Mischphase berechnen:

$$1 / N = \Delta M / \Delta H = 0,44 \text{ MA/m} / 0,29 \text{ MA/m} \approx 1,52 \text{ und somit } N \approx 0,66.$$

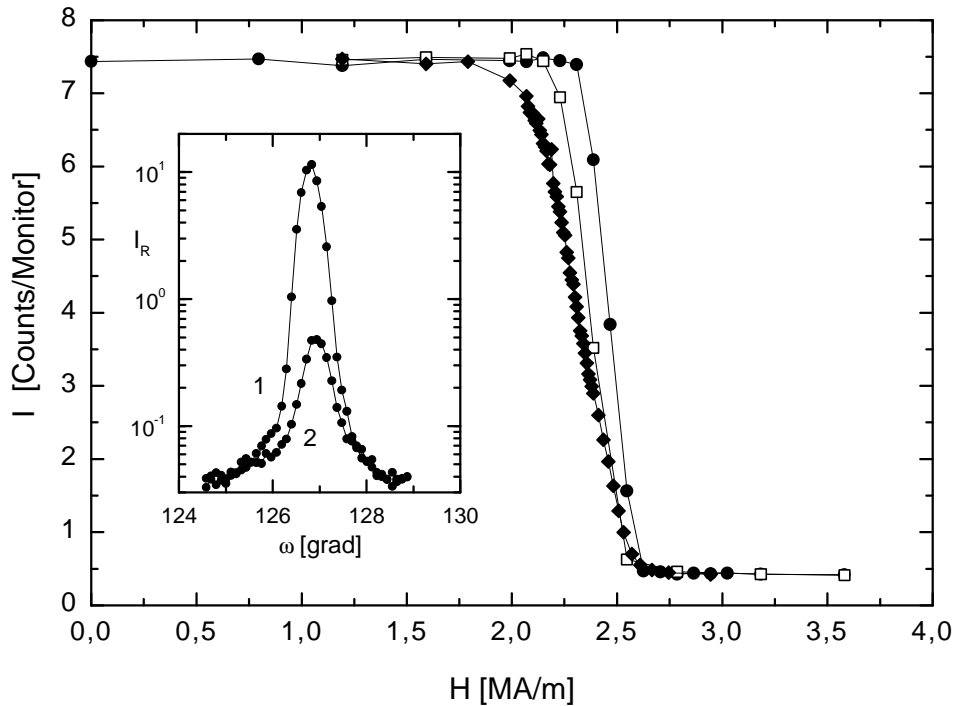


Abb. 3.16 Intensität des  $(2,0,1/2)$ -Bragg-Peaks,  $I$ , vs.  $H$ , bei Temperaturen  $T = 4,1$  K (Kreise),  $5$  K (Quadrate) und  $6$  K (Rauten). Jeder Meßpunkt wurde aus einem Omega-Scan berechnet. Das Inset zeigt zwei Omega-Scans bei  $H = 0$  (1) und  $3,58$  MA/m (2) bei  $T = 4,1$  K in Einheiten der Zählrate (Zählpulse/Monitorwert).

Der Wert für  $\Delta M$  ist aus Magnetisierungsmessungen bekannt. Bei höheren Temperaturen ( $T = 5$  und  $6$  K) schmiert dieses Verhalten, wie erwartet, aus. Ebenfalls zu sehen sind zwei Beispiele von Omega-Scans bei  $H = 0$  (Kurve 1) und  $3,58$  MA/m (2) bei  $T = 4,1$  K. Daß der  $(2,0,1/2)$ -Reflex auch in der paramagnetisch gesättigten Phase noch deutlich sichtbar ist (siehe Kurve 2 im Inset von Abb. 3.16), liegt zum einen sicher an restlichen antiferromagnetischen Korrelationen, jedoch auch an der unvermeidlichen  $I/2$ -Kontamination des monochromatisierten Neutronenstrahls. Dies hat zu Folge, daß ein Anteil der Streuintensität des  $(4,0,1)$ -Reflexes auch im  $(2,0,1/2)$ -Reflex auftaucht.

Abbildung 3.17 zeigt nun, im Gegensatz zu den vorherigen Messungen, den ferromagnetischen Ordnungsparameter, der sich z.B. in der Intensität des  $(2,0,0)$ -Bragg-Reflexes widerspiegelt. Dieser Bragg-Peak ist eigentlich ein „nuklearer“, d.h. ein Kristallstruktur-Reflex, welcher durch Beugung an den Atomkernen zustande kommt, jedoch ist dieser überlagert mit einem magnetischen Anteil, der Periodizitäten der einfachen Länge der Einheitszelle abtastet. Genaugenommen ist der  $(2,0,0)$ -Reflex ein Maß für die ferromagnetische Ordnung innerhalb der  $\text{FeBr}_2$ -Ebenen. Die Kurven haben große Ähnlichkeit mit Magnetisierungsmessungen.

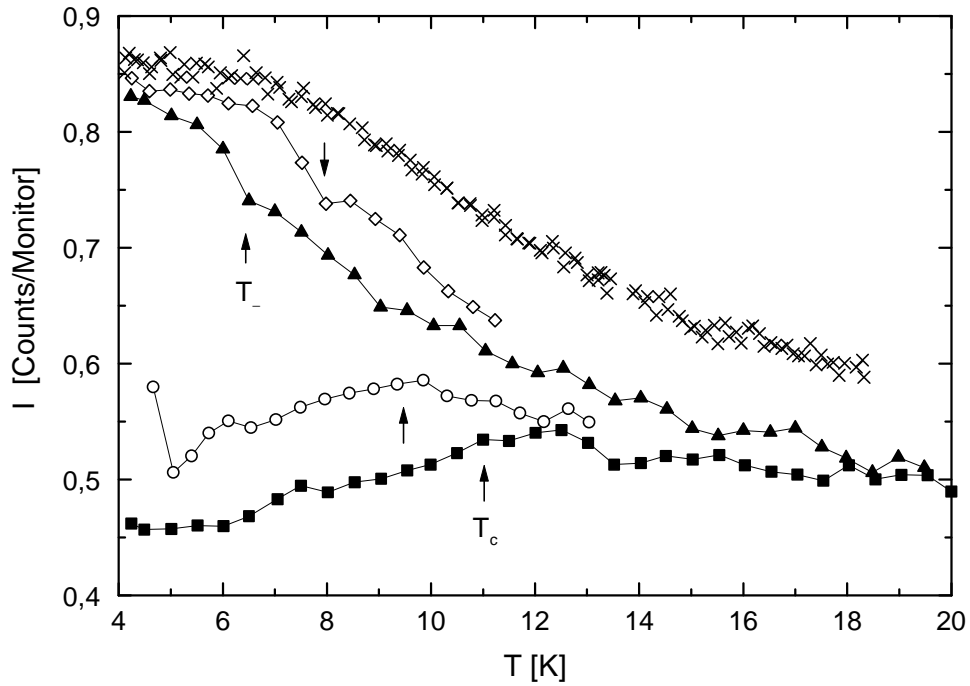


Abb. 3.17 Intensität des (2,0,0)-Bragg-Peaks,  $I$ , vs.  $T$ , bei verschiedenen Feldstärken,  $H = 2,15$  (Quadrate), 2,39 (Kreise), 2,79 (Dreiecke), 3,18 (Rauten) und 3,82 MA/m (Kreuze). Die Pfeile an den beiden unteren Kurven markieren  $T_c$ , während die beiden oberen Pfeile die Einbrüche in der Intensität aufzeigen, die mit  $T_+ = T(H_+)$  korrespondieren.

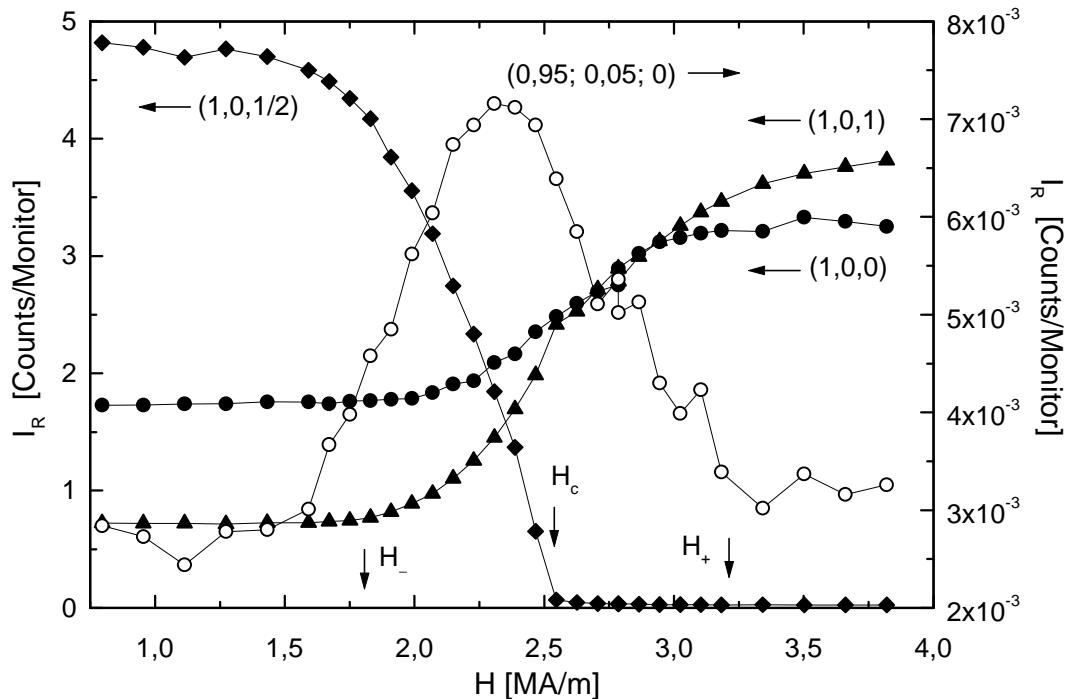


Abb. 3.18 Zählrate,  $I_R$ , vs.  $H$ , an der Position  $(h, k, l) = (1,0, 1/2)$  (Rauten),  $(1,0,1)$  (Dreiecke),  $(1,0,0)$  (Kreise) und  $(0,95; 0,05; 0,05)$  (offene Kreise) bei  $T = 8$  K. Die Pfeile zeigen die Position von  $H_-$ ,  $H_c$  und  $H_+$ .

Erkennbar ist  $T_c$  in den Kurven für  $H = 2,15$  und  $2,39$  MA/m sowie  $T_- = T(H_-)$  in den Kurven für  $H = 2,79$  und  $3,18$  MA/m. Der steile Knick der Kurve für  $H = 2,39$  MA/m bei  $T \approx 5$  K markiert den Eintritt in die Mischphase.

Abb. 3.18 zeigt nun drei Intensitätskurven in Abhängigkeit von der Feldstärke bei  $T = 8$  K. Sowohl die Kurven mit der Bezeichnung  $(1,0,1/2)$ ,  $(1,0,1)$  und  $(1,0,0)$ , als auch vierte Kurve  $(0,95; 0,05; 0)$  geben lediglich die Zählrate an eben jener Position  $(h, k, l)$  wieder. Die letztere ist sensibel auf die sogenannte diffuse Streuung. Deren Beitrag wächst ähnlich der Suszeptibilität in der Nähe des Phasenübergangs stark an und es bilden sich breite Flanken an den Bragg-Peaks aus [49]. Wie in den obigen Ergebnissen, spiegelt die  $(1,0,1/2)$ -Zählrate den Verlauf des antiferromagnetischen und die  $(1,0,1)$ -, bzw. die  $(1,0,0)$ -Zählrate den Verlauf des ferromagnetischen Ordnungsparameters wider. Deutlich ist das erwartungsgemäße Verschwinden von  $I_R(1,0,1/2)$  bei  $H_c = 2,5$  MA/m, während  $I_R(1,0,1)$  und  $I_R(1,0,0)$  an dieser Stelle einen Wendepunkt besitzen. Dies ist ähnlich zu der Magnetisierung,  $M(H)$  [23].  $I_R(0,95; 0,05; 0)$  hat einen Verlauf ähnlich zu dem der Suszeptibilität,  $c\chi(H)$ , mit einem Maximum bei  $H_{\max} \approx 2,3$  MA/m, d.h. mitten in der AF II – Phase. Die Existenz dieses Maximums in diesem Bereich könnte gerade charakteristisch sein für die kurzreichweitigen Korrelationen der AF II – Phase.

Die obigen Messungen geben keinen Aufschluß über den Phasenübergang bei  $H_1(T)$ . In den Streuintensitäten, die den axialen Ordnungsparameter widerspiegeln, kann offensichtlich kein Aufschluß über die Vorgänge bei  $H_1(T)$  gewonnen werden. Die SQUID-Messungen der Magnetisierung (Kap. 3.1) deuten jedoch darauf hin, daß an jenem Phasenübergang transversale Spin-Komponenten maßgeblich beteiligt sind. Aus diesem Grund wurden weitere Neutronen-Messungen notwendig, in denen insbesondere die transversalen Spin-Komponenten untersucht werden sollten. Diese zweite Meßperiode wurde wieder am E4-Instrument des ILL durchgeführt. Derselbe Kryostat mit dem vertikalen Magnetfeld wurde verwendet.

Für die Untersuchung von ausschließlich transversalen Komponenten kommen nur wenige Bragg-Reflexe in Frage, und zwar solche, bei denen der Streuvektor,  $\mathbf{Q}$ , parallel zur  $c$ -Achse des Kristalls liegt (siehe Gleichung 3.4), d.h. wenn  $\mathbf{Q} = (0,0, l)$  mit  $l = \pm 1/2, \pm 1$ , usw. In diesem Fall ist  $\mathbf{Q}$  orthogonal zu  $S^x$  und  $S^y$  und somit tastet die Bragg-Streuintensität ausschließlich transversale Spin-Komponenten ab. Da jedoch eine solche Einstellung des Streuvektors mit der gegebenen Apparatur nicht möglich ist, muß die Probe um einen gewissen Winkel gekippt werden. Um die Vergleichbarkeit mit den Magnetisierungsmessungen zu gewährleisten, haben wir denselben Kippwinkel genommen, der auch bei den

SQUID-Messungen vorlag, nämlich  $\mathbf{q} = 30^\circ$ . In diesem Fall wurde eine Probe mit den Maßen  $4 \times 6 \times 5 \text{ mm}^3$  verwendet, die ein Teil des deutlich größeren Kristalls war, welcher in der letzten Meßperiode verwendet wurde.

Abbildung 3.19 zeigt die Kurven der Streuintensität,  $I$ , vs.  $T$ , die aus Omega-Scans um den  $(0,0,-1/2)$ -,  $(0,0,-1)$ - und den  $(0,2,0)$ - Bragg-Reflex bestimmt wurden bei einer angelegten Feldstärke,  $H = 2,39 \text{ MA/m}$ .  $I(0,0,-1/2)$  spiegelt die transversale antiferromagnetische,  $(0,0,-1)$  die transversale ferromagnetische und  $(0,2,0)$  die axiale ferromagnetische Ordnung wider. Während  $I(0,2,0)$  sehr ähnlich zur Magnetisierung  $M(T)$  ist, eröffnen die beiden anderen Kurven völlig neue Einblicke in das magnetische Verhalten von  $\text{FeBr}_2$  in der Nähe von  $T_1$ .

Die Position  $(0,0,-1/2)$  ist dabei äquivalent zu  $(0,0,+1/2)$ . Lediglich aus technischen Gründen war es angebracht den komplementären Bragg-Reflex zu untersuchen. Das gilt ebenso für die  $(0,0,-1)$ -Position. Wie auch in den Magnetisierungsmessungen (Kap. 3.1) gilt auch hier, daß der globale Phasenübergang bei  $T_c$  im wesentlichen durch die axiale Feldkomponente,  $H_{\text{ax}} = H \cdot \cos(\mathbf{q})$ , getrieben wird,  $H_{\text{ax}} = 2,39 \text{ MA/m} \cdot \cos(30^\circ) \approx 2,07 \text{ MA/m}$ .

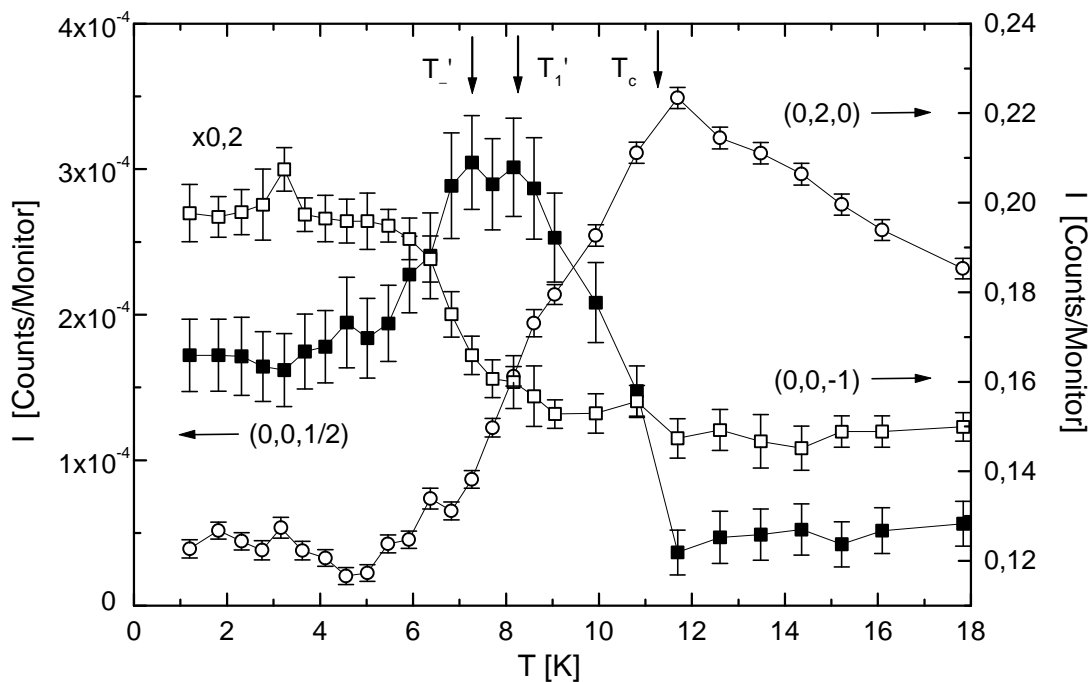


Abb. 3.19 Streuintensität,  $I$ , vs.  $T$ , der drei Bragg-Reflexe,  $(0,0,-1/2)$ ,  $(0,0,-1)$  und  $(0,2,0)$  bei  $H = 2,39 \text{ MA/m}$  und mit Kippwinkel,  $\mathbf{q} \approx 30^\circ$ , so daß  $H_{\text{ax}} = H \cdot \cos(30^\circ) \approx 2,07 \text{ MA/m}$  ist. Die Kurven repräsentieren die transversale antiferromagnetische, die transversale ferromagnetische und die axiale ferromagnetische Ordnung. Die Kurve  $I(0,0,-1)$  wurde mit 0,2 multipliziert.

Aus dem Phasendiagramm (Abb. 2.10) würde für dieses Feld folgen:  $T_c = 11,4$  K,  $T_1 \hat{c} = 8,2$  K und  $T_- = 6,5$  K und aus der  $dM/dT$  – Kurve Nr. 3 aus Abb. 3.5, die unter ähnlichen Bedingungen erhalten wurde ( $q \approx 28^\circ$ ) folgt:  $T_c = 11,2$  K,  $T_1 \hat{c} = 8,2$  K und  $T_- = 7,3$  K (Pfeile). Sowohl in  $I(0,0,-1/2)$ , als auch in  $I(0,2,0)$  ist deutlich der Phasenübergang bei  $T \approx 11,5$  K zu sehen. Dies korrespondiert gut mit dem Wert aus dem Phasendiagramm. Das zweite Merkmal in der  $(0,0,-1/2)$  – Kurve ist das Maximum bei  $T_{\max} \approx 7,8$  K. Dies könnte nun mit dem zusätzlichen Phasenübergang bei  $T_1 \hat{c} = 8,2$  K, als auch mit dem Maximum der nicht-kritischen Fluktuationen bei  $T_- = 7,3$  K korrespondieren. Hier sei nochmals an das Ergebnis aus den magnetometrischen Messungen erinnert, welche zeigten, daß ebenso wie  $T_1$  auch  $T_-$  eine Verschiebung zu höheren Temperaturen bei wachsender Verkippung,  $q$ , erfährt (vgl. Abb. 3.10). Komplementär zu dem Maximum in  $I(0,0,-1/2)$  beobachtet man einen stufenartigen Abbau in der transversalen ferromagnetischen Ordnung,  $I(0,0,-1)$ . Diese Kurve hat einen ähnlichen Verlauf wie ein ferromagnetischer Ordnungsparameter mit einer kritischen Temperatur bei  $T_{\max} \approx 7,8$  K. Deren Wendepunkt ist bei ungefähr  $T \approx 7$  K zu finden. (Der „Peak“ bei  $T \approx 3,2$  K ist wahrscheinlich ein „Ausreißer“.) Das dritte Merkmal der  $(0,0,-1/2)$ –Kurve ist das Sättigen zu tiefen Temperaturen bei ca. 50% der Höhe des Maximums.

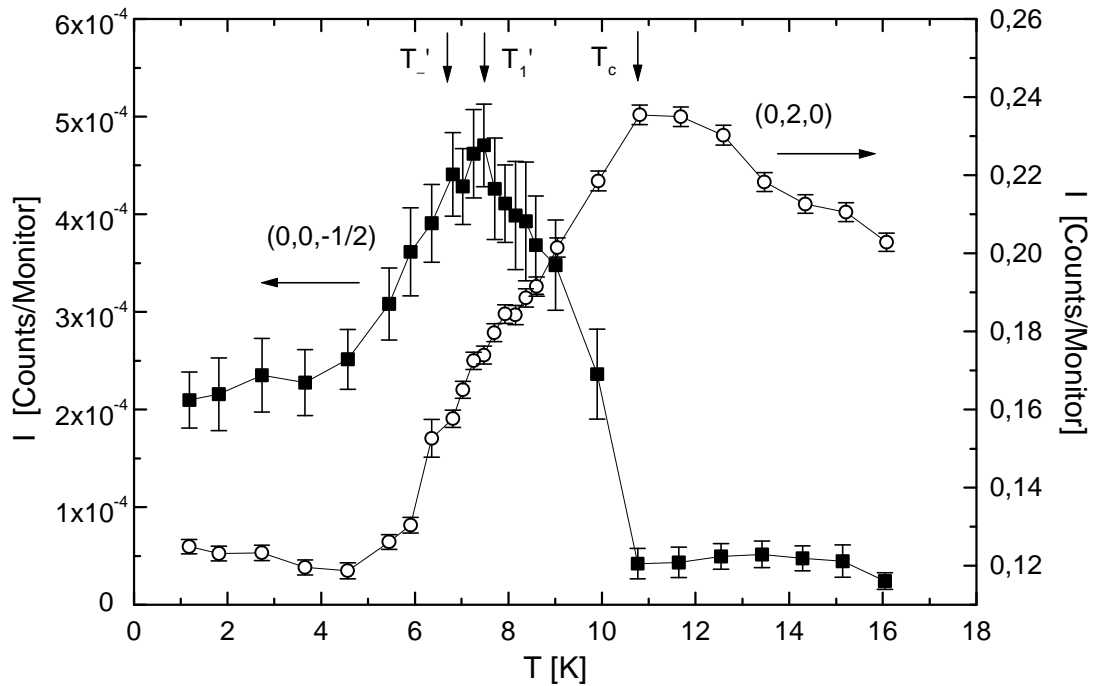


Abb. 3.20 Streuintensität,  $I$ , vs.  $T$ , der Bragg-Reflexe  $(0,0,-1/2)$  und  $(0,2,0)$  bei der Feldstärke,  $H = 2,55$  MA/m, und somit  $H_{\text{ax}} = H \cdot \cos(30^\circ) \approx 2,21$  MA/m, wobei  $q \approx 30^\circ$ .

Ein ähnliches Ergebnis erhält man für ein etwas höheres Feld,  $H = 2,55 \text{ MA/m}$ , und damit  $H_{\text{ax}} = H \cdot \cos(30^\circ) \approx 2,21 \text{ MA/m}$  (Abb. 3.20). Hier konnte leider nur die Streuintensität des  $(0,0,-1/2)$ - und des  $(0,2,0)$ -Bragg-Reflexes gemessen werden. Relativ deutlich ist wieder der Phasenübergang bei  $T_c \approx 10,5 \text{ K}$  und ebenso ein scharfes Maximum bei  $T_{\text{max}} \approx 7,5 \text{ K}$  und ein Sättigen zu tiefen Temperaturen zu erkennen. Die charakteristischen Kennzeichen des Phasendiagramms (Abb. 2.10) lauten für diese Feldstärke:  $T_c = 10,7 \text{ K}$ ,  $T_1 \zeta = 7,5 \text{ K}$  und  $T_- = 5,5 \text{ K}$ , während aus der  $dM/dT$ -Kurve Nr. 4 in Abb. 3.5 folgt:  $T_c = 10,8 \text{ K}$ ,  $T_1 \zeta = 7,5 \text{ K}$  und  $T_- = 6,7 \text{ K}$  (Pfeile). Die kritischen Temperaturen werden somit gut reproduziert. Ebenso erhärtet sich hier die Vermutung, daß  $T_{\text{max}}$  mit  $T_1 \zeta$  korrespondiert, d.h. daß das Maximum von  $I(0,0,-1/2)$  mit dem zusätzlichen Phasenübergang zusammenfällt oder mit anderen Worten, daß der Phasenübergang bei  $T_1 \zeta$  sich durch ein Maximum in der transversalen antiferromagnetischen Ordnung auszeichnet. Das Sättigen zu tiefen Temperaturen kann zwei Ursachen haben:

- 1.) Das transversale homogene Magnetfeld,  $H_{\text{pl}} = H \cdot \sin(\mathbf{q})$ , induziert in der antiferromagnetischen Phase eine transversale antiferromagnetische Ordnung. In Kapitel 4.2 wird gezeigt, daß in der Simulation eines klassischen Heisenberg-Antiferromagneten ein ähnliches Verhalten zu beobachten ist.
- 2.)  $\text{FeBr}_2$  hat auch im Grundzustand nicht-verschwindende transversale Komponenten, was auf eine „gekantete“ Spin-Struktur hinweist.

Die zweite Möglichkeit wird offenbar durch folgende Abbildung 3.21 gestützt. Es wurden im Null-Feld die Streuintensitäten des  $(0,0,-1/2)$ -,  $(0,2,0)$ - und des axialen antiferromagnetischen  $(1,1,1/2)$ - Bragg-Peaks aufgenommen. Deutlich zu sehen ist der Anstieg in der Intensität für alle drei Kurven in der Nähe der Néel-Temperatur,  $T_N = 14,2 \text{ K}$ . Leider sind aus technischen Gründen nur die Daten für  $T > 8 \text{ K}$  vorhanden, so daß der weitere Verlauf zu tieferen Temperaturen unbekannt ist. Bemerkenswert ist die Kurve  $I(0,0,-1/2)$  vs.  $T$ , da hier die Beobachtung gemacht wird, daß auch im Grundzustand eine nicht-verschwindende transversale antiferromagnetische Ordnung zu existieren scheint. Man kann hier vermuten, daß die Kurve auch für  $T < 8 \text{ K}$  in einer Sättigung bleibt. Der extrapolierte Wert zu  $T = 0$  hin wäre dann  $I_{\text{sätt}}(0,0,-1/2)(H=0) \approx 1,4 \cdot 10^{-4}$  (in Einheiten der Zählrate). Man vergleiche hierzu den nur etwas höheren Sättigungswert der  $(0,0,-1/2)$ -Kurve für  $H = 2,39 \text{ MA/m}$ , nämlich  $I_{\text{sätt}}(H=2,39 \text{ MA/m}) \approx 1,7 \cdot 10^{-4}$  (Abb. 3.19).



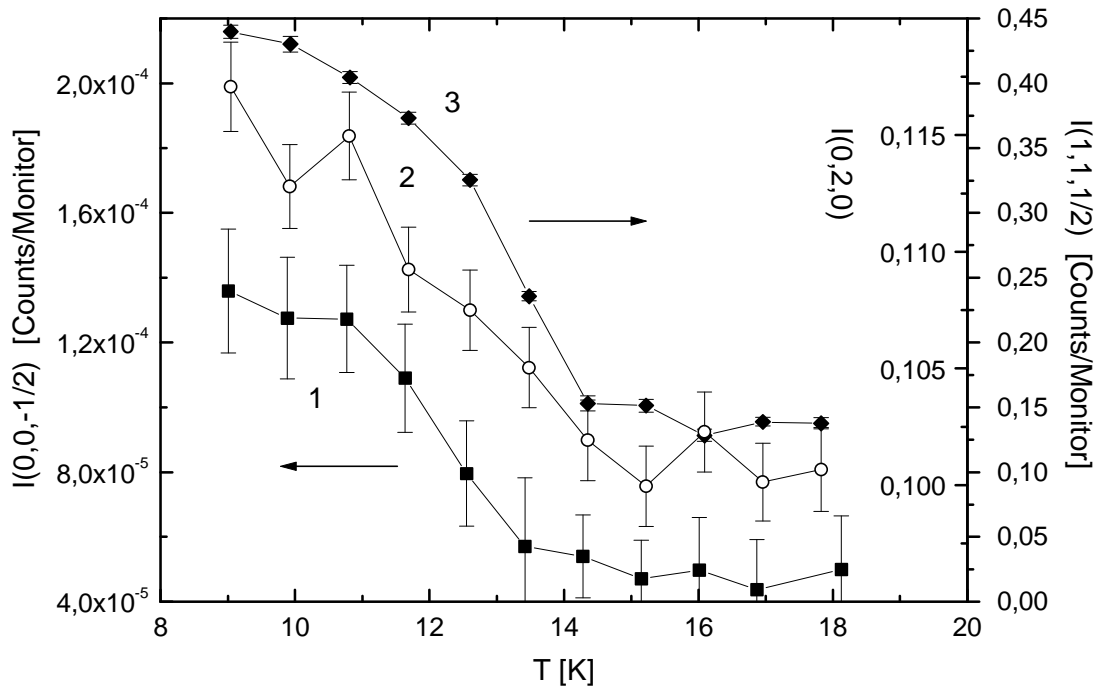


Abb. 3.21 Streuintensität,  $I$ , vs.  $T$ , von drei Bragg-Peaks,  $(0,0,-1/2)$  (Kurve 1),  $(0,2,0)$  (Kurve 2) und  $(1,1,1/2)$  (Kurve 3) im Null-Feld,  $H = 0$ . Für Kurve 2 gilt die innere rechte und für Kurve 3 die äußere rechte Skala.

Ein ähnlicher Verlauf ergibt sich in der  $(0,2,0)$ -Kurve, was eigentlich überraschend ist, da im Grundzustand keine totale ferromagnetische Ordnung vorhanden sein sollte. Die Beobachtung impliziert eine asymmetrische Ordnung der beiden Untergitter, was durch die Annahme eines kleinen Rest-Magnetfeldes zu verstehen wäre. Tatsächlich ist es so, daß supraleitende Spulen auch bei nominellem Nullfeld ein schwaches Restfeld aufweisen.

Die dritte Kurve,  $I(1,1,1/2)$  vs.  $T$ , reproduziert lediglich die bereits bekannte Null-Feld-Kurve des antiferromagnetischen axialen Ordnungsparameters (vgl. Kurve 1 in Abb. 3.15). Aus diesen Ergebnissen stellt sich direkt die Frage, wie sich die  $(0,0,-1/2)$ -Intensität als Funktion der Feldstärke verhält.

In Abb. 3.22 sind die Streuintensitäten,  $I$ , als Funktion der axialen Feldkomponente,  $H_{ax} = H \cdot \cos \mathbf{q}$ , des  $(0,0,-1/2)$ -,  $(0,2,0)$ - und des  $(0,2,1/2)$ -Bragg-Peaks bei  $T \approx 9$  K, zu sehen. Die Feldstärke,  $H$ , wurde durch einen kontinuierlichen „field-sweep“ variiert. Das wachsende Magnetfeld impliziert dabei auch eine steigende transversale Feldkomponente,  $H_{pl} = H \cdot \sin \mathbf{q}$ . Ebenso muß hier angemerkt werden, daß die beiden  $y$ -Skalen in diesem Plot nicht miteinander zu vergleichen sind, da sie aus unterschiedlichen Fit-Prozeduren stammen. In den meisten Fällen stammen die  $I$ -Werte aus einem automatischen Lorentz-Fit, den der Meßrechner vor Ort sofort lieferte, wo in geeigneter Weise der Untergrund, die Detektorcharakteristik, und ähnliche Parameter herausgerechnet sind.

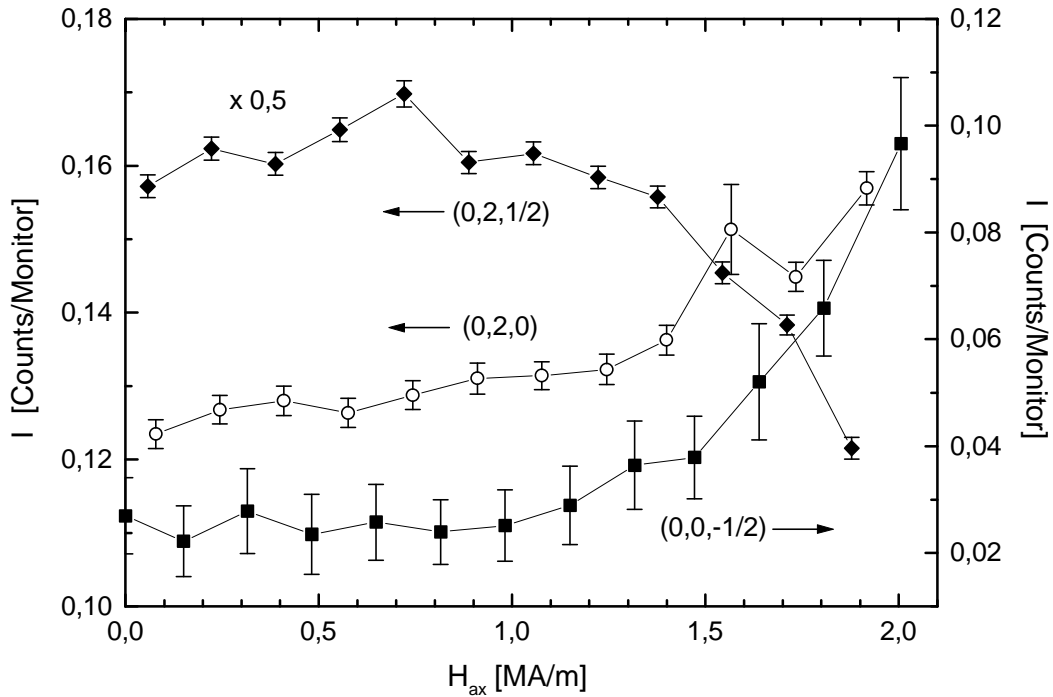


Abb. 3.22 Streuintensität,  $I$ , vs.  $H_{ax} = H \cdot \cos \mathbf{q}$ , des  $(0,0,-1/2)$ -,  $(0,2,0)$ - und  $(0,2,1/2)$ -Bragg-Peaks bei  $T \approx 9$  K. Die  $(0,2,1/2)$ -Kurve wurde mit 0,5 multipliziert, um sie in die gleiche y-Skala (links) einzufügen. Die Skalen links und rechts sind nicht miteinander zu vergleichen (siehe Text). Hier gilt ebenfalls  $\mathbf{q} \approx 30^\circ$ .

Im Fall des  $(0,0,-1/2)$ -Reflexes versagte jedoch diese Prozedur, da im Omega-Scan zwei Peaks aufzufinden sind. Auf diese Problematik wird weiter unten eingegangen werden. Die  $I$ -Werte des  $(0,0,-1/2)$ -Peaks in Abb. 3.22 wurden daher aus eigenen Lorentz-Fits ermittelt, wobei  $I$  die berechnete Fläche des Peaks darstellt. In Abb. 3.19 und 3.20 sind die  $(0,0,-1/2)$ -Kurven nur teilweise durch eigene Fits ergänzt worden (genaugenommen für  $T < T_{max}$ ), wobei die  $I$ -Werte derart normiert wurden, daß sie mit den übrigen Intensitäten vergleichbar sind.

$I(0,0,-1/2)$  vs.  $H_{ax}$  ist eine monoton anwachsende Kurve, und zwar von einem niedrigen Sättigungswert von  $H = 0$  aus zu vermutlich einem Maximum oder einem Wendepunkt bei  $H_{c,ax} \approx 2,5$  MA/m (vgl. Phasendiagramm, Abb. 2.10). Daten für  $H_{ax} > 2,0$  MA/m wurden leider nicht aufgenommen. Die  $(0,0,-1/2)$ -Kurve ähnelt einem  $H^4$ -Verlauf, mit einem Plateau zwischen  $H = 0$  und 1,0 MA/m. Zusammen mit der Null-Feld-Kurve schließt man hieraus, daß auch im Grundzustand, ohne angelegtes Feld, nicht-verschwindende transversale antiferromagnetische Ordnung herrscht, die unter Erhöhung der Feldstärke wächst.

Die anderen beiden Kurven ergeben, im Vergleich zu Abb. 3.18 keine neue Einsichten, da im Wesentlichen der  $(0,2,1/2)$ - zu dem  $(1,0,1/2)$ -Bragg-Peak und der  $(0,2,0)$ - zu dem  $(1,0,0)$ -Bragg-Peak äquivalent ist.

Wie oben bereits erwähnt gab es bei der Untersuchung des  $(0,0,-1/2)$ -Bragg-Reflexes das Problem, daß im Omega-Scan zwei Peaks zu sehen sind (Abb. 3.23), aus denen nicht klar hervorgeht, welcher der „echte“ Peak ist. Trotzdem ist es sehr wahrscheinlich, daß es Peak Nr. 1 ist, da der Computer aufgrund seiner berechneten Orientierungsmatrix den Detektor auf die vermutete Position des  $(0,0,-1/2)$ -Peaks fährt und dann einen symmetrischen Omega-Scan um diese zentrale Position herum mißt. In Abb. 3.23 sieht man ebenfalls die beiden unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten von Peak Nr. 1 und Nr. 2.

Offensichtlich sind beide Reflexe magnetisch, d.h. sie zeigen eine deutliche Intensitätsänderung bei der kritischen Temperatur  $T_c \approx 10,5$  K. Man kann nun zu folgenden Erklärungen gelangen:

- 1.) Peak Nr. 2 ist ein nicht-identifizierter Bragg-Reflex vom Typ  $(h, k, 1/2)$ , welcher die axiale antiferromagnetische Ordnung widerspiegelt.
- 2.) Es treten zwei oder mehrere Peaks auf, weil die Probe aus unterschiedlich orientierten Kristalliten besteht. In diesem Fall ist jedoch unklar, wie es zu zwei unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten kommen kann.

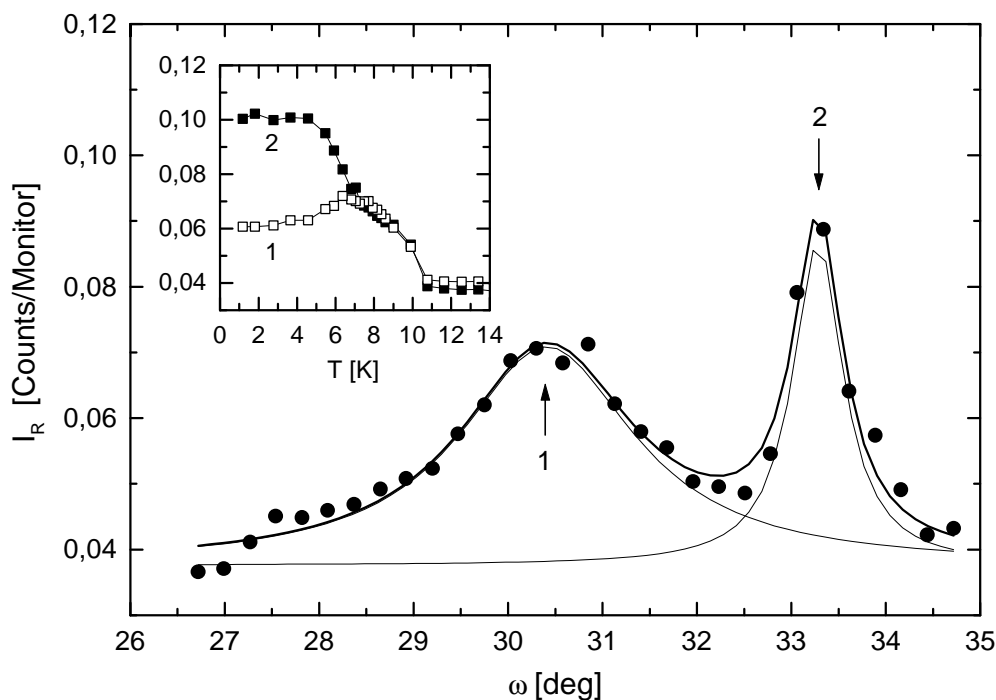


Abb. 3.23 Omega-Scan,  $I_R$  vs.  $\omega$ , um den  $(0,0,-1/2)$ -Bragg-Peak bei  $T = 6,68$  K und  $H = 2,55$  MA/m (vgl. Abb. 3.20). Im Inset sind die beiden Temperaturabhängigkeiten der beiden Peaks (1 und 2) als Zählraten an der Position des Maximums dargestellt. Die durchgezogenen Linien sind die einzelnen angepaßten Lorentz-Kurven und deren Summe.

### 3.2.3 Messungen am HMI

Dieser Befund machte es nötig, eine dritte und vierte Meßperiode am Hahn-Meitner-Institut (HMI) in Berlin anzuschließen. Der dort laufende Reaktor hat eine Leistung von 10 MW mit einem Gesamtneutronenfluß von  $\Phi \sim 10^{14}$  n / cm<sup>2</sup>s. Das benutzte E4-Instrument baut auf dem gleichen Prinzip wie das D15-Instrument in Grenoble auf (Abb. 3.13), jedoch mit dem wesentlichen Unterschied, daß im Kryostaten ein supraleitender Magnet für ein horizontales Feld eingebaut ist. Diese Konstruktion macht es nun möglich, den (0,0,1/2)–Bragg-Peak zu beobachten, während  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  ist. Das bedeutet, man kann die transversale antiferromagnetische Ordnung ohne transversales Feld,  $H_{\text{pl}} \approx 0$ , messen. Diese Option verspricht, die oben gewonnenen Daten deutlich zu bereichern. Ferner sollte anhand eines zweiten unabhängigen Experiments an einer zweiten FeBr<sub>2</sub>-Probe die Doppelpeakstruktur im Omega-Scan um den (0,0,-1/2)–Peak aufgeklärt werden.

Weitere relevante Daten zum E4-Instrument sind :

Benutzter Monochromator:	PG(002),
Wellenlänge der Neutronen :	0,24 nm,
Neutronenfluß an der Probe:	$2,5 \cdot 10^6$ n / cm <sup>2</sup> s,
I/2-Kontamination:	(Unbekannt).

Es wurde eine FeBr<sub>2</sub>-Probe mit den Abmessungen 6 x 6 x 2 mm<sup>3</sup> benutzt. Die Probe wurde mit der c-Achse parallel zum Magnetfeld in den Kryostaten eingebaut. Alle Experimente wurden mit einer Streugeometrie durchgeführt, in der einfallender und ausfallender Neutronenstrahl sowie die c-Achse in einer Ebene lagen. Der Omega-Scan erfolgte somit um eine Drehachse orthogonal zur c-Achse.

Ein Ergebnis dieser Messungen war, daß auch hier im Omega-Scan um den (0,0,1/2)–Bragg-Reflex eine Mehrfach-Peak-Struktur auftrat. Genaugenommen konnten acht Peaks identifiziert werden, was auf eine Mosaik-Struktur der Probe hindeutet. Im Gegensatz zu den ILL-Messungen ist hier jedoch kein unterschiedliches Temperaturverhalten zu finden. Abb. 3.24 zeigt die Intensität,  $I$ , vs.  $T$ , die H. Aruga Katori durch Anpassen von acht Gauss-Kurven und durch Subtraktion des Untergrundes am Omega-Scan um den (0,0,1/2)–Peak bei einer Feldstärke  $H = 2,07$  MA/m ermittelt hat [50]. Dies entspricht gerade der axialen Feldkomponente,  $H_{\text{ax}}$ , in der ILL-Messung, deren Daten in Abb. 3.19 zu sehen sind.

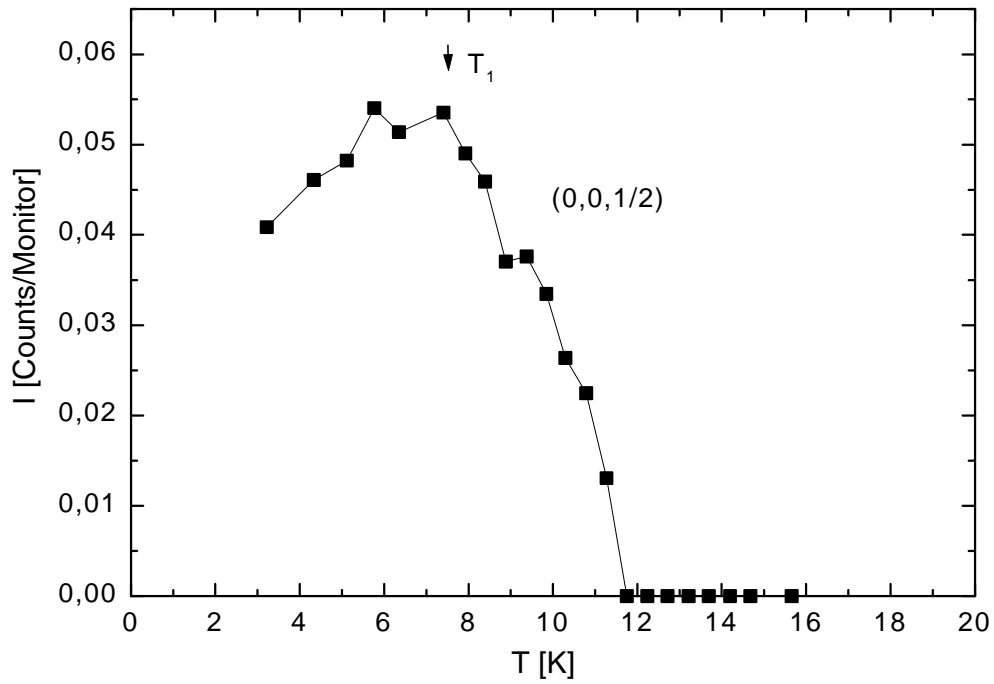


Abb. 3.24 Streuintensität,  $I$ , vs.  $T$  des  $(0,0,1/2)$ -Bragg-Peaks bei  $H = 2,07$  MA/m und  $q \approx 0$  nach einer geeigneten Anpassung von acht Gauss-Kurven [50]. Der Untergrundbeitrag wurde subtrahiert.

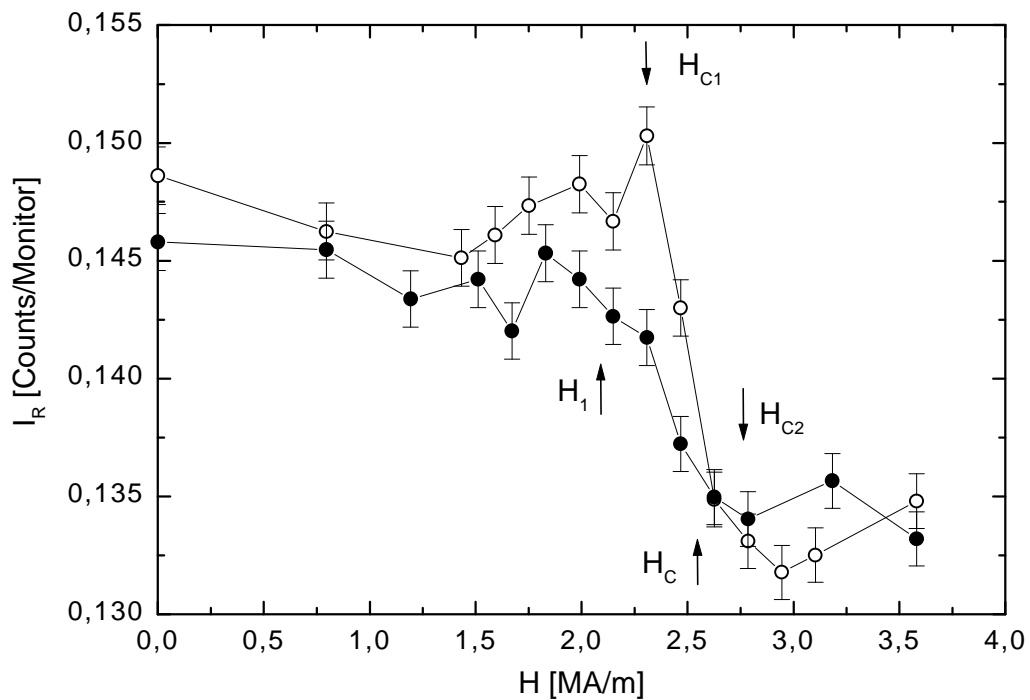


Abb. 3.25 Zählrate,  $I_R$ , vs.  $H$  an der Position des  $(0,0,1/2)$ -Bragg-Peaks bei  $T = 1,8$  K (offene Kreise) und  $7,8$  K (schwarze Kreise) [50].

Man kann somit erwarten, daß  $I(0,0,-1/2)$  aus Abb. 3.19 vergleichbar ist zu  $I(0,0,1/2)$  aus Abb. 3.24, was durchaus auch der Fall ist. Sogar die leichte Verschiebung von  $T_{\max}$  zu niedrigeren Temperaturen entspricht der bereits bekannten Verschiebung von  $T_1'$  zu  $T_1$ , aufgrund des Kippwinkels,  $\mathbf{q}$ . Die Tatsache, daß  $\mathbf{q} \approx 0$ , d.h. wiederum daß  $H_{\text{pl}} \approx 0$ , scheint keinen Einfluß auf die Kurvenform zu haben.

Abbildung 3.25 zeigt zwei Kurven der Zählrate,  $I_R$ , an der Position des  $(0,0,1/2)$ -Peaks als Funktion des angelegten Feldes,  $H$ , bei  $T = 1,8$  und  $7,8$  K. Zum einen ist der Durchgang durch die Mischphase bei tiefen Temperaturen und, zum anderen, das Durchqueren der Linien  $H_1$  und  $H_c$  bei  $T = 7,8$  K zu sehen. Im Gegensatz zu Abb. 3.22 zeigt  $I(0,0,1/2)$  ein Absinken der Werte unter Erhöhung der Feldstärke. Offensichtlich hat die transversale Feldkomponente einen entscheidenden Einfluß auf den Verlauf der transversalen antiferromagnetischen Ordnung. In Abb. 3.22 gilt  $H_{\text{pl}} = H \cdot \cos(30^\circ) = 0,5 \cdot H > 0$ , wodurch ein Anstieg in  $I(0,0,-1/2)$  induziert wird, während in Abb. 3.25  $H_{\text{pl}} \approx 0$  ist und somit die transversale Ordnung im Wesentlichen durch den Abbau der axialen Ordnung beherrscht wird. Es folgt jedoch eindeutig, daß auch im Grundzustand des Systems nicht-verschwindende transversale antiferromagnetische Ordnung auftritt. Diese bleibt, unter Erhöhung der Feldstärke, erst konstant und wird dann in der Mischphase zerstört. Bei Temperaturen oberhalb des multikritischen Punktes wird die Ordnung bereits zwischen  $H_1$  und  $H_c$  abgebaut.

### 3.2.4 Zusammenfassung

Wie im Fall der Magnetometrie, kommt man zu dem Resultat, daß der zusätzliche Phasenübergang bei  $H_1(T)$  nicht in den axialen Ordnungsparametern zu sehen ist, wenn  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ . Genau genommen ist weder im antiferromagnetischen, noch im ferromagnetischen axialen Ordnungsparameter ein Effekt zu sehen. Dies gilt auch unter Verkippung der Probe. Erst die Untersuchung der rein transversalen Ordnung hilft hier zu weiteren Einblicken. Repräsentativ ist hierbei die Abbildung 3.19, die die antiferromagnetische sowie die ferromagnetische transversale Ordnung bei einer verkippten Probe als Funktion der Temperatur darstellt. Da ist zum einen der mehrfach reproduzierte Verlauf der antiferromagnetischen transversalen Ordnung, in der ein Sättigungsplateau bei niedrigen Temperaturen zu finden ist, dann ein ausgeprägtes Maximum in der Nähe von  $T_1'(H)$  und ein drastischer Abbau dieser Ordnung bei Annäherung an  $T_c(H)$ . Oberhalb von  $T_c$  scheint es keine solche Ordnung zu geben. Diese Beobachtung gilt auch für den Fall von  $H_{\text{pl}} \approx 0$  der HMI-Messungen. Das bedeutet, daß jener Kurvenverlauf unabhängig vom transversalen Feld ist.

Die (0,0,-1)-Kurve, d.h. der Verlauf der ferromagnetischen transversalen Ordnung erinnert an ein Ordnungsparameterverhalten mit einer Übergangstemperatur,  $T_c \approx T_1'$ . Diese Beobachtung kann so interpretiert werden, daß im FeBr<sub>2</sub> „schwacher Ferromagnetismus“ (weak ferromagnetism) [50 – 52] existiert, der dann bei  $T_1$  einen Phasenübergang erfährt. Für diese Annahme fehlen jedoch nach wie vor eindeutige Beweise. Viel wahrscheinlicher erscheint da die Annahme einer Art intraplanaren Spin-Flops, der wesentlich durch die homogene transversale Feldkomponente getrieben wird [50].

Der Vergleich der Kurven  $I(0,0,-1)$  vs.  $T$  (Abb. 3.19) und  $M_{\text{pl}}$  vs.  $T$  (Abb. 3.8) ergibt zunächst einen Widerspruch. Der ferromagnetische transversale Ordnungsparameter und die transversale Magnetisierung müßten identisch sein. Jedoch zeigen sich sehr unterschiedliche Kurvenverläufe.  $M_{\text{pl}}$  (z.B. bei  $H = 2,71$  MA/m, d.h.  $H_{\text{ax}} = 2,35$  MA/m) ist im Wesentlichen monoton steigend, während  $I(0,0,-1)$  monoton fallend ist. In beiden zeigt sich ein Übergang bei  $T = T_1$ . Beide Messungen fanden unter Verkippung statt. Eine genauere Betrachtung der beiden physikalischen Größen löst diesen Widerspruch auf. Die transversale Magnetisierung,  $M_{\text{pl}}$ , stellt den Mittelwert der transversalen Spinkomponenten parallel zu der horizontalen Pick-Up-Spule dar. Hingegen der ferromagnetische transversale Ordnungsparameter, der sich in der Intensität,  $I(0,0,-1)$ , widerspiegelt, ist ein Maß für die ferromagnetische Spin-Ordnung entlang der c-Achse in beiden transversalen Spin-Komponenten,  $S^x$  und  $S^y$ .

Offensichtlich existiert ferromagnetische transversale Ordnung orthogonal zum anliegenden transversalen Feld bei tiefen Temperaturen. Bei  $T = T_1$  bricht diese Ordnung zusammen, während die Komponente parallel zum transversalen Feld geringfügig anwächst. Vermutlich ist dieser Verlauf allein auf die induzierte Komponente,  $M^x = c_{\perp} H^x$ , zurückzuführen, während die Zunahme bei  $T < T_1$  von  $I(0,0,-1) \propto ((M^x)^2 + (M^y)^2)$  gemäß den Neutronenstreudaten (Abb. 3.19) einem Phasenübergang in eine wohldefinierte intraplanare Richtung entspricht. Diese wird durch sekundäre intraplanare Anisotropierichtungen definiert [53], die nicht notwendig mit der zufällig gewählten planaren Feldrichtung übereinstimmen müssen.

Eine weitere wichtige Beobachtung ist, daß selbst im Grundzustand des Systems transversale antiferromagnetische Ordnung vorhanden ist. Dieses Ergebnis kann nur mit der Annahme eines zusätzlichen ordnenden Mechanismus verstanden werden. Eine Möglichkeit wurde bereits erwähnt, nämlich der nicht-diagonale Austausch. Dieser allein kann jedoch keine spontane transversale Ordnung bewirken, da eine nähere Betrachtung ergibt, daß bei einer kollinearen Spin-Anordnung die nicht-diagonalen Beiträge sich aufheben [54]. Ein weiterer Mechanismus ist somit nötig. Zum Beispiel könnte eine planare Anisotropie im

System zu einer Domänenbildung führen, ähnlich derjenigen in der „schiefen“ antiferromagnetischen Phase im  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2$  [53]. Wegen der durch die Domänenwände induzierten Spin-Unordnung, kann der nicht-diagonale Austausch aktiviert werden [50].



### 3.3 Dispersion der Suszeptibilität

Messungen der Wechselfeld-Suszeptibilität,  $\chi = \chi' - i \chi''$  als Funktion der Temperatur oder der Feldstärke sind an sich nichts Ungewöhnliches. Zum Beispiel in Abb. 3.3 sind Real- und Imaginärteil der Suszeptibilität als Funktion der Feldstärke von  $\text{FeBr}_2$  dargestellt. Dort wurde eine Wechselfeldfrequenz von  $f = 20$  Hz verwendet. Das bedeutet, daß (neben dem konstanten Feld,  $H$ ) ein schwaches Wechselfeld,  $H_{ac}(t) = H_{max} \times \cos(2\pi t / f)$  angelegt wird (vgl. Kap. 3.1). Jedoch die verwunderliche Beobachtung war, daß die Höhe der Kurven sehr stark von der Frequenz abhingen, ja sogar, daß eine deutliche Dispersionsstufe in  $\chi'$  vs.  $f$  bei relativ niedrigen Frequenzen auftrat (Abb. 3.26).

Solche Kurven sind insbesondere an Positionen im Phasendiagramm von  $\text{FeBr}_2$  zu finden, bei denen die nicht-kritischen Fluktuationen maximal werden, d.h. bei  $H = H_-(T)$ . Die Kurven erinnern stark an Relaxationseffekte mit einer Peak-Relaxationsfrequenz,  $f_0$ , in der Größenordnung von 0,1 bis 1 Hz. Diese Beobachtung wurde zunächst mit dem Auftreten einer stark verlangsamten Dynamik der nicht-kritischen Fluktuationen in Verbindung gebracht, die sich in einem polydispersiven Relaxationsspektrum von unterschiedlich großen Spin-Clustern widerspiegelt [27].

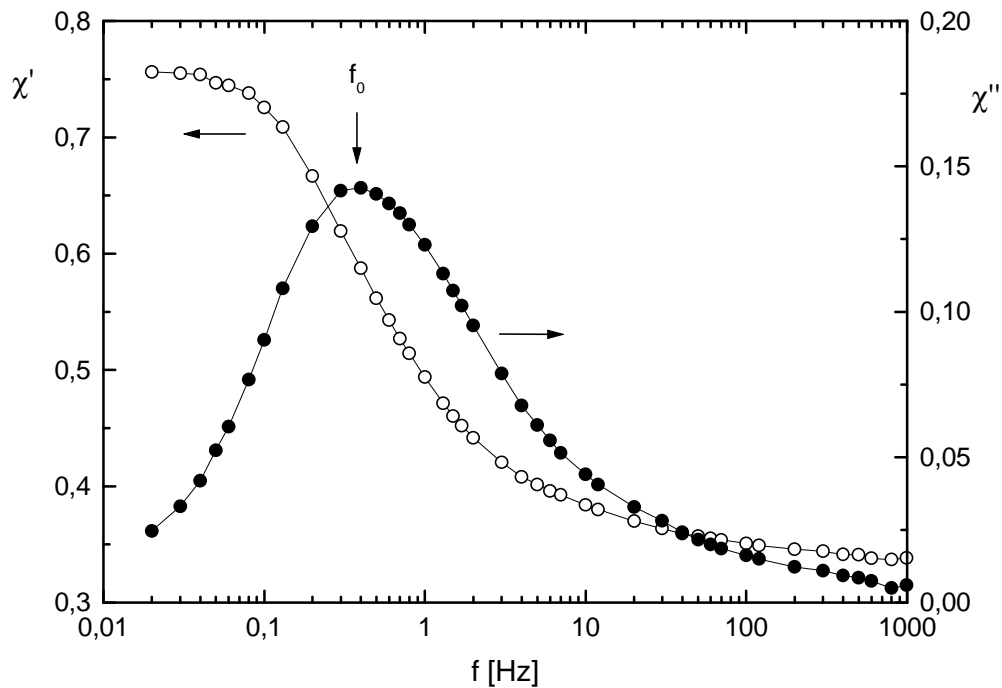


Abb. 3.26 Real- und Imaginärteil der magnetischen komplexen Wechselfeld-Suszeptibilität,  $\chi'$  und  $\chi''$  vs. Wechselfeldfrequenz,  $f$ , bei  $T = 5$  K und  $H = H_- = 2,33$  MA/m.

Tatsächlich lassen sich die Kurven relativ gut mit der Chamberlin'schen Theorie [55, 56] von dynamisch gekoppelten Domänen beschreiben [27]. Ungeklärt blieb jedoch, durch welchen physikalischen Effekt es möglich sein sollte, eine derart langsame Dynamik zu erreichen, die so viele Größenordnungen unterhalb der Spin-Wellen-Frequenz,  $f \sim 10^{10}$  Hz, liegt. Ferner war es nicht möglich, das sehr unterschiedliche Aussehen der Dispersionskurven je nach Position im Phasendiagramm zu erklären. Abb. 3.27 zeigt ein Beispiel, bei dem fünf Dispersionskurven,  $\chi''$  vs.  $f$ , bei fünf verschiedenen Temperaturen,  $T = 5,0$  (1), 4,8 (2), 4,7 (3), 4,6 (4) und 4,5 K bei  $H = 2,33$  MA/m aufgenommen wurden.

Erst die systematische Untersuchung der Dispersion in Abhängigkeit von der Probendicke bzw. vom  $-$ volumen führte hier zu einer Erklärung. Abb. 3.28 zeigt eine Schar von Dispersionskurven,  $\chi''$  vs.  $f$ , für jeweils unterschiedliche Proben mit unterschiedlichen Abmessungen. Es wurde jedoch immer bei derselben Temperatur,  $T = 5$  K und Feldstärke  $H = H_-(T) \approx 2,3$  MA/m gemessen. ( $H = H_-$  mußte für jede Probe neu bestimmt werden, da unterschiedliche Proben unterschiedliche Entmagnetisierungsfelder aufweisen (siehe Kap. 2.3).) Die Daten wurden nicht mit dem Volumen der Probe normiert. Man erkennt einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Höhe der Kurve mit der Peak-Frequenz,  $f_0$ .

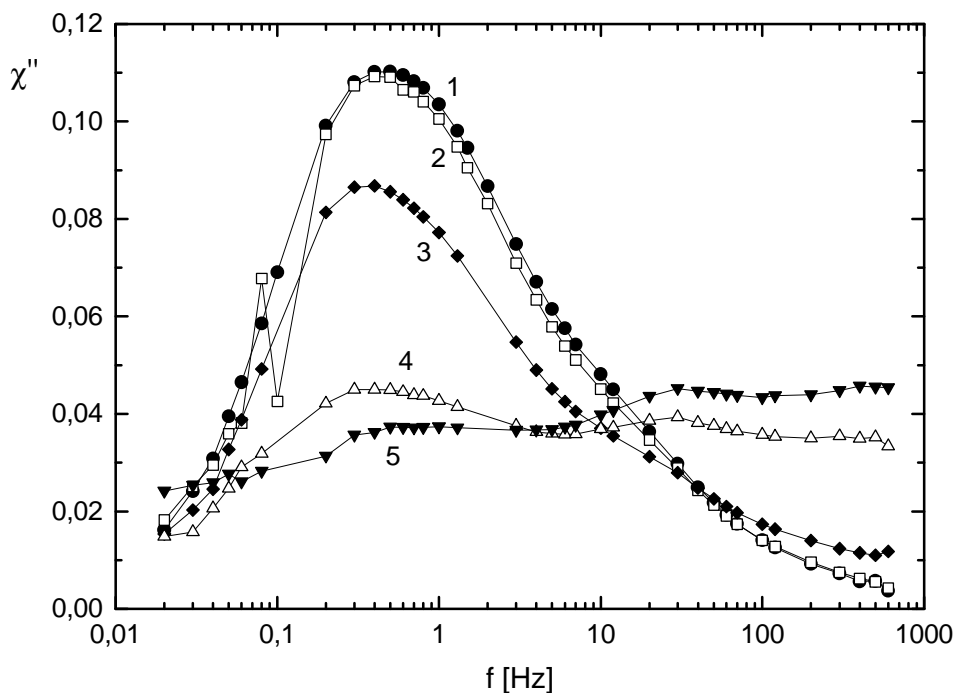


Abb. 3.27 Imaginärteil der Suszeptibilität,  $\chi''$  vs.  $f$ , bei verschiedenen Temperaturen  $T = 5,0$  (1), 4,8 (2), 4,7 (3), 4,5 (4), 4,5 K (5) und  $H = 2,33$  MA/m.

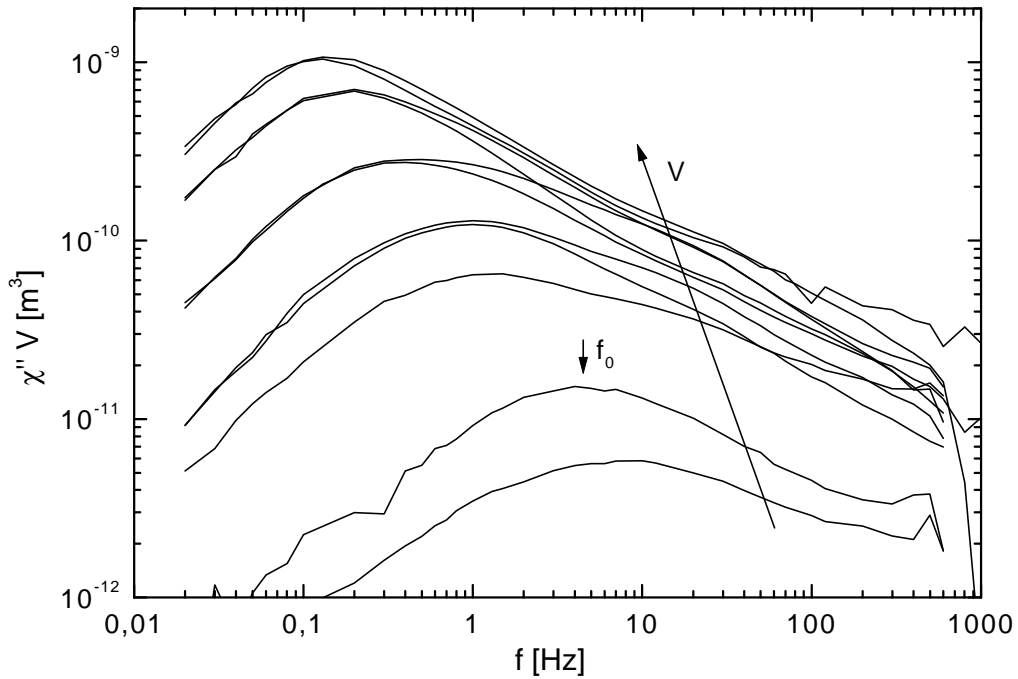


Abb. 3.28 Schar von nicht-normierten Suszeptibilitätskurven,  $\chi'' V$  vs.  $f$ , von unterschiedlichen Proben mit unterschiedlichen Volumina bei  $T = 5$  K und  $H = H_c(T) \approx 2,3$  MA/m.

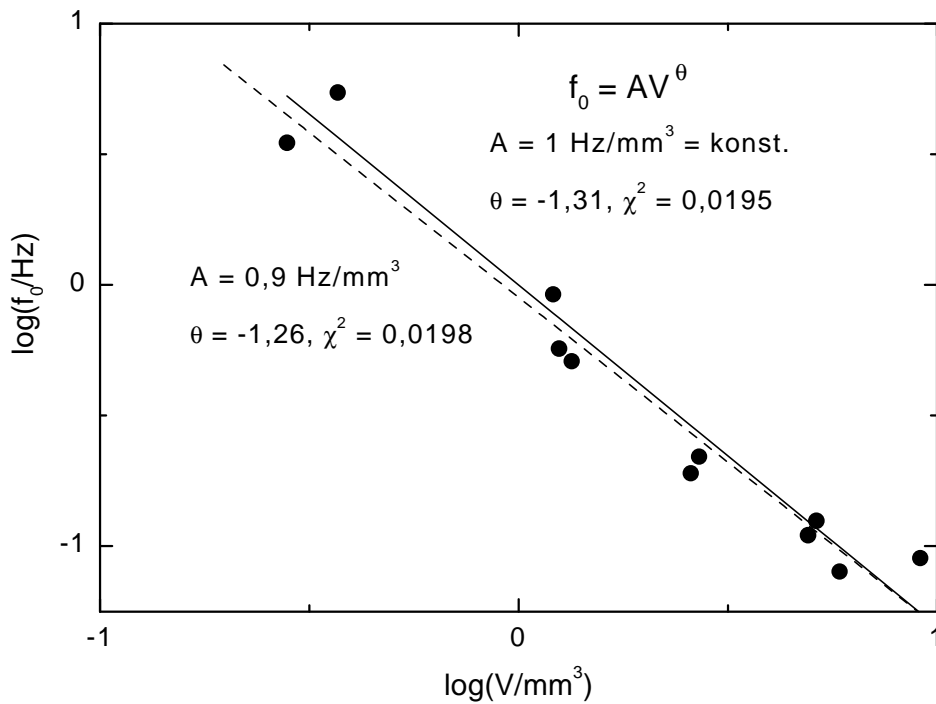


Abb. 3.29 Peakwerte der Frequenz der  $\chi''(f)$  – Kurven,  $f_0$  vs. Volumen der Probe. Zwei Fitergebnisse nach der Anpassung an eine Funktion  $f_0 = A \cdot V^q$  sind dargestellt. Im ersten Fall wurde  $A = 1$  Hz/mm<sup>3</sup> konstant gesetzt (durchgezogene Linie), im zweiten wurden beide Parameter,  $A$  und  $q$ , für die Anpassung freigelassen (gestrichelte Linie).

Da nun die Amplitude des gemessenen Signals proportional zum Volumen der Probe ist, liegt es nahe, einen direkten Zusammenhang zwischen  $f_0$  und  $V$  zu vermuten. Diesen kann man auch gut in einem Plot erkennen, wo die Peakwerte,  $f_0$ , als Funktion des Volumens dargestellt sind (Abb. 3.29). In diesem doppelt-logarithmischen Plot liegen alle Punkte offenbar auf einer Geraden. Somit bietet es sich an, eine Funktion der Form  $f_0 = A \cdot V^q$  an die Daten anzupassen. Abb. 3.29 zeigt zwei mögliche Ergebnisse. In dem einen Fall wurde  $A = 1 \text{ Hz/mm}^3$  konstant gesetzt und nur  $q$  berechnet. Hier ergab sich:  $q = -1,31 \pm 0,08$  mit  $c^2 = 0,0195$  (durchgezogene Linie). Im zweiten Fall wurden beide Parameter,  $A$  und  $q$ , freigegeben und berechnet. Dies ergab:  $A = 0,9 \pm 0,1 \text{ Hz/mm}^3$  und  $q = -1,26 \pm 0,09$  mit  $c^2 = 0,0198$  (gestrichelte Linie). Demgemäß ist der erste Fit mit nur einem freien Parameter besser.

Die Frequenz hängt somit direkt vom Kehrwert des Volumens ab, gemäß  $f_0 = 1 / V^{1,31}$ . Dies läßt vermuten, daß die beobachtete Dispersion der Suszeptibilität nicht ausschließlich ein intrinsischer Effekt der Fluktuationen im  $\text{FeBr}_2$  sein kann. Eine Literaturrecherche führte zu einer Arbeit an  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (DAG), wo man anhand der Wechselfeldsuszeptibilität Dickenabhängigkeiten der Relaxationszeiten von der Art  $\tau_0 = 1/f_0 \propto d$  fand [57]. Die gemessenen Relaxationszeiten lagen im Bereich von 0,1 s (d.h.  $f_0 \approx 10 \text{ Hz}$ ). Eine zweite experimentelle Arbeit an  $\text{DyPO}_4$  zeigt ebenfalls sehr ähnliche Suszeptibilitätskurven,  $c\chi(f)$  und  $c\chi'(f)$ , wie in Abb. 3.26, mit Peak-Frequenzen,  $f_0$ , im Bereich von 10 – 1000 Hz [58].

Es wurde auf eine theoretische Arbeit von J. Flokstra et al. [59] hingewiesen, wo solche Dispersionskurven als Folge eines sogenannten Spin-Gitter-Bad-Relaxations-Mechanismus hergeleitet werden.

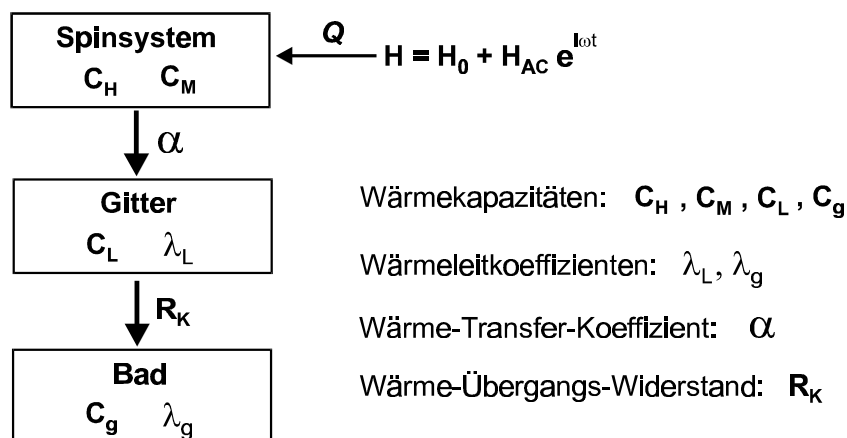


Abb. 3.30 Schema der Spin-Gitter-Bad-Relaxation nach Flokstra et al. [59]. Durch ein magnetisches Wechselfeld wird eine Wärmemenge,  $Q$ , in das Spinsystem eingeführt, die dann über das Kristallgitter in das Wärmebad abtransportiert werden muß.

Abb. 3.30 soll dieses Modell verdeutlichen. Eine Wärmemenge,  $Q$ , wird durch das Wechselfeld,  $H_{AC} \cdot \exp(i\omega t)$ , in das Spinsystem eingebracht. Dessen Wärmekapazitäten sind  $C_H$  und  $C_M$  bei konstantem Feld bzw. konstanter Magnetisierung. Die Wärmemenge,  $Q$ , wird über einen Wärme-Transferkoeffizienten,  $\mathbf{a}$ , zunächst auf das Kristallgitter und dann über einen Wärme-Übergangswiderstand,  $R_K$ , auf das Wärmebad übertragen. Das letztere wäre im Experiment der Probenhalter und das Helium-Austauschgas im Probenraum des SQUID-Magnetometers. Das Gitter und das Bad haben jeweils die Wärmekapazitäten  $C_L$  und  $C_g$  und die Wärmeleitkoeffizienten  $I_L$  und  $I_g$ .

In Falle einer dünnen plättchenförmigen Probe der Dicke  $2r_0$ , folgt nach einiger Rechnung für die komplexe Suszeptibilität als Funktion der Kreisfrequenz,  $\omega = 2\pi f$  [59]:

$$c(\omega) = 1 - F \frac{i\omega t}{1 + i\omega t} + F \frac{i\omega t}{(1 + i\omega t)^2} \frac{\mathbf{a}/I_L}{L(\omega)} \left[ -1 + \frac{1}{r_0^2 L(\omega)} \left\{ \frac{I_L R_K}{r_0} - \frac{I_L}{I_g} \frac{1}{r_0 b(\omega)} + \frac{1}{r_0 \sqrt{L(\omega)}} \coth(r_0 \sqrt{L(\omega)}) \right\}^{-1} \right],$$

wobei gilt: (3.7)

$$L(\omega) = \frac{\mathbf{a}}{I_L} \left( 1 + i\omega t \frac{C_L}{C_H} - \frac{1}{1 + i\omega t} \right) \text{ und } b(\omega) = -(1+i) \sqrt{\omega C_g / 2I_g} \quad (3.8)$$

sowie

$$F = (C_H - C_M) / C_H \text{ und } t = C_H / \mathbf{a}. \quad (3.9)$$

Eine Anpassung des Ausdrucks 3.7 mit den neun freien Parametern zu unternehmen, wäre ungeschickt und wenig erfolgreich. Besser ist es manche Parameter so zusammenzufassen, daß, erstens, Quotienten-Terme wie  $C_L / C_H$  wegfallen, und, zweitens, fast alle Fitparameter einheitenlos werden. Dies kann durch folgende Substitutionen erreicht werden :

$$D = \frac{C_H}{C_L}, \quad P = r_0^2 \frac{\mathbf{a}}{I_L}, \quad Q = \frac{I_L R_K}{r_0}, \quad S = \frac{I_L}{I_g} \text{ und } R = r_0 \sqrt{\frac{C_g \mathbf{a}}{2C_H I_g}}, \quad (3.10)$$

wobei  $F$  und  $t$  bleiben;  $t$  trägt die Einheit s (Sekunden) [59].

In dieser Konfiguration ist es zwar immer noch problematisch, aber dennoch möglich einen Fit an die Daten vorzunehmen. Abb. 3.31 zeigt das Ergebnis eines solchen Fits an die Suszeptibilitätsdaten, die vorher eine Entmagnetisierungskorrektur erfahren haben. Wie in

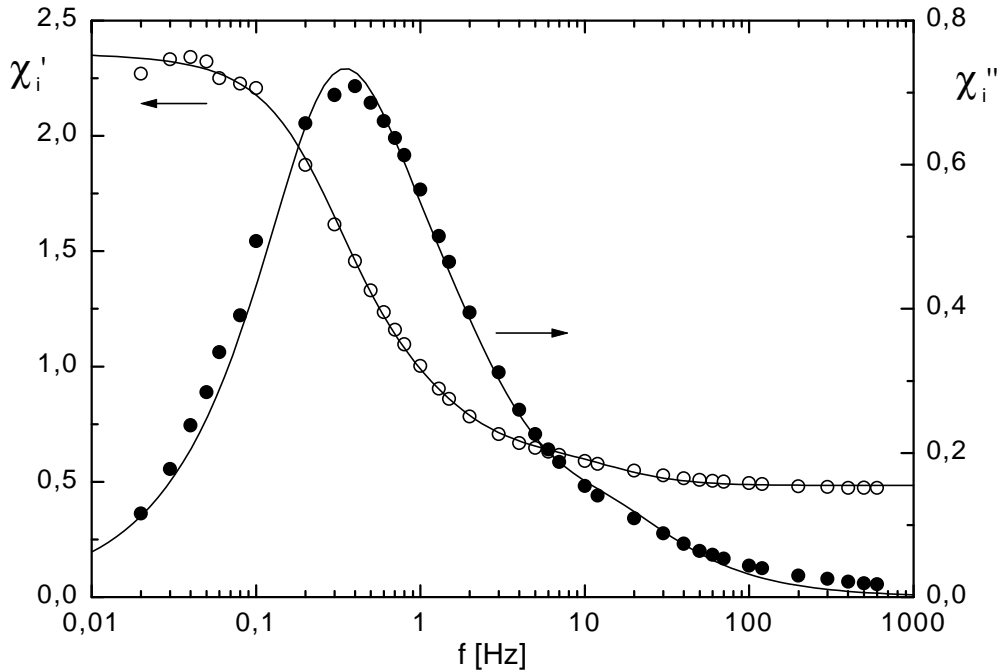


Abb. 3.31 Real- und Imaginärteil der inneren Suszeptibilität,  $c_i\mathcal{C}$  und  $c_i\mathcal{C}''$  vs.  $f$  bei  $T = 5$  K und  $H_i = 2,26$  MA/m. Die durchgezogenen Linien stammen aus Anpassungen an Gl. 3.7.

Kapitel 2.3 bereits erwähnt, erhält man das „wahre“, sogenannte innere Magnetfeld durch die Transformation  $H_i = H - N \cdot M$ , wobei  $M$  die Magnetisierung und  $N$  der Entmagnetisierungsfaktor der Probe ist. Gleichermäßen erhält man die sogenannte innere Suszeptibilität durch die Transformation  $c_i = \partial M / \partial H_i = c / (1 - N c)$ . An einen Datensatz,  $c_i\mathcal{C}(f)$ , wurde der Ausdruck 3.7 als  $\text{Im}\{ c(\omega)[D, P, Q, S, R, F, t] \}$  angepaßt und man erhält:

$$\begin{aligned}
 D &= 5,28409 \pm 0,479197, & P &= 8,88222 \pm 0,775712, \\
 Q &= 0,0 \text{ (fest)}, & S &= 0,04152 \pm 22,1243, \\
 R &= 0,47690 \pm 254,303, & F &= 1,54863 \pm 0,012678 \text{ und} \\
 t &= 0,39725\text{s} \pm 0,028782\text{s},
 \end{aligned}$$

als numerische Ergebnisse von Gnuplot Unix Version 3.5.

Die Werte sehen stellenweise durchaus realistisch aus. Weitere Aussagen kann man an dieser Stelle jedoch nur durch Vergleiche mit weiteren Fits und durch theoretische Abschätzungen erreichen. Da jedoch die Physik der Spin-Gitter-Bad-Relaxation im Rahmen dieser Arbeit nicht von Interesse ist, wurde auf weitere Analysen verzichtet.

Man kann festhalten, daß die langsame Dynamik in der Dispersion der Suszeptibilität nicht oder *nicht nur* ein intrinsischer Effekt des Systems  $\text{FeBr}_2$  ist, sondern komplett oder teilweise ein „Artefakt“ der Meßmethode ist. Man erzeugt nämlich durch das magnetische Wechselfeld eine Nicht-Gleichgewichtsdynamik, die eben solche niedrigen Frequenzen aufweisen kann.

Stark vereinfacht entspricht das beobachtete Relaxationsverhalten einem monodispersiven Debye-Relaxator mit der Relaxationszeit,  $t = RC \approx 0,4$  s, wobei  $R = 1/a$  der Wärmetransportwiderstand zwischen Spinsystem und Bad und  $C$  die Wärmekapazität des Spingitter-Systems darstellen. Daraus folgen das Maximum von  $\chi''$  und der Wendepunkt von  $\chi''$  bei  $f_0 = (2\pi t)^{-1} \approx 0,4$  Hz (Abb. 3.31). Die Frequenzabhängigkeiten der Funktionen  $L(\omega)$  und  $b(\omega)$  im dritten Summanden der rechten Seite von Gl. 3.7 führen zur Verbreiterung der Debye'schen Glockenkurve,  $\chi''$  vs.  $\log(f / \text{Hz})$ , von 1,15 Dekaden (monodispersives Verhalten) auf etwa 1,5 Dekaden.

### 3.4 Zusammenfassung

Bei den magnetometrischen Messungen an  $\text{FeBr}_2$  konzentrierte man sich vorrangig auf den Phasenübergang bei  $H_1(T)$ . Es handelt sich dabei um einen Phasenübergang 1. Ordnung. In axialer Feldanordnung ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ ) ist er nicht zu beobachten. Erst unter Verkipfung der Probe, d.h. bei Anwesenheit einer zusätzlichen transversalen Feldkomponente, ist ein Sprung der Magnetisierung bei  $T_1 \hat{c} = T(H_1 \hat{c})$  zu sehen. Die Verschiebung von  $T_1$  (Peak der spezifischen Wärmekapazität mit  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ ) zu  $T_1 \hat{c}$  (gekippte Probe), ist das Resultat des endlichen transversalen Feldes,  $H_{p1} = H \cdot \sin \varphi$ , welches stabilisierend auf das System wirkt.

Offensichtlich findet ein Phasenübergang zwischen zwei antiferromagnetischen Phasen (AF I und AF II) statt, bei denen zwei unterschiedliche Ordnungszustände in den transversalen Spinkomponenten vorliegen. Aus den Neutronenstreu-Messungen folgte, daß  $\text{FeBr}_2$  selbst im Grundzustand eine gekantete Spin-Ordnung aufweist. Bei Temperaturen  $T < T_1$  beobachtet man ein transversales ferromagnetisches Moment, das bei  $T_1$  zusammenbricht. Abbildung 3.32 soll die Spin-Ordnung schematisch verdeutlichen.

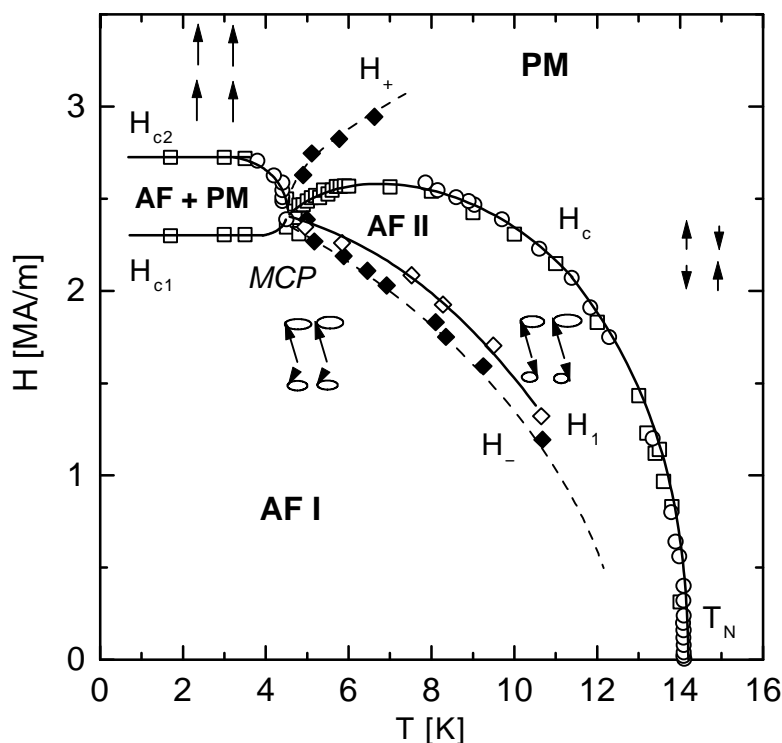


Abb. 3.32  $H$ - $T$ -Phasendiagramm von  $\text{FeBr}_2$  (vgl. Abb. 2.10). Der Übersichtlichkeit halber ist die Linie  $H_1 \hat{c}$  weggelassen. Die vermutete Spin-Ordnung ist durch Pfeile und deren Präzessionskegel angedeutet, entsprechend der Schichtung der magnetischen Untergitter von  $\text{FeBr}_2$ .