

---

## Kapitel 6

### Experimente an $\text{Fe}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{Br}_2$

---

Die Experimente an der schwach verdünnten Substanz  $\text{Fe}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{Br}_2$  bestehen sowohl aus magnetometrischen Messungen an unserem SQUID-Magnetometer (Kap. 6.1), als auch aus Messungen der spezifischen Wärmekapazität mit einem kommerziellen Kalorimeter am RIKEN-Institut in Tokyo, Japan (Kap. 6.2). Für die Verdünnung von  $x = 0,05$  sind keine früheren Experimente bekannt. Schließlich wird in Kap. 6.3 dann aus allen bestehenden Daten das  $H$ - $T$ -Phasendiagramm dieser Substanz konstruiert.

#### 6.1 Magnetometrie

Die hier gezeigten Ergebnisse wurden an demselben SQUID-Magnetometer gewonnen, wie in Kap. 3.1 für das reine  $\text{FeBr}_2$ . Zum besseren Überblick über die Daten, soll zunächst ein vorläufiges Phasendiagramm, das aus den magnetometrischen Daten aufgebaut wurde gezeigt werden (Abb. 6.1). Dazu wurden bestimmte charakteristische Punkte aus Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen herangezogen, um die vermuteten Phasengrenzen bzw. Anomalie-Linien darzustellen (siehe Legende).

Zum einen fällt sofort eine gewisse Ähnlichkeit zu dem Phasendiagramm von  $\text{FeBr}_2$  auf (Abb. 2.10). So dürfte die vorläufig als  $H_c$  bezeichnete Linie mit der Phasenlinie 2. Ordnung beim  $\text{FeBr}_2$  korrespondieren. Die zugehörigen Phasenübergänge zeichnen sich sowohl in der Suszeptibilität als auch in der Magnetisierung als deutliche Peaks aus. Ebenso gesichert ist das Auftreten eines breiten Peaks im Imaginärteil der Suszeptibilität,  $\chi''$  bei  $H = H_-(T)$  und  $H = H_+(T)$ , ähnlich zum  $\text{FeBr}_2$ . Höchstwahrscheinlich sind diese auch hier auf nicht-kritische Fluktuationen zurückzuführen. Die Linien  $H_-$  und  $H_c$  laufen bei niedrigen Temperaturen zusammen. Man kann vermuten, daß sie sich ebenso wie im  $\text{FeBr}_2$  an einem multikritischen Punkt (MCP),  $T_{\text{MCP}} \approx 4$  K, treffen.

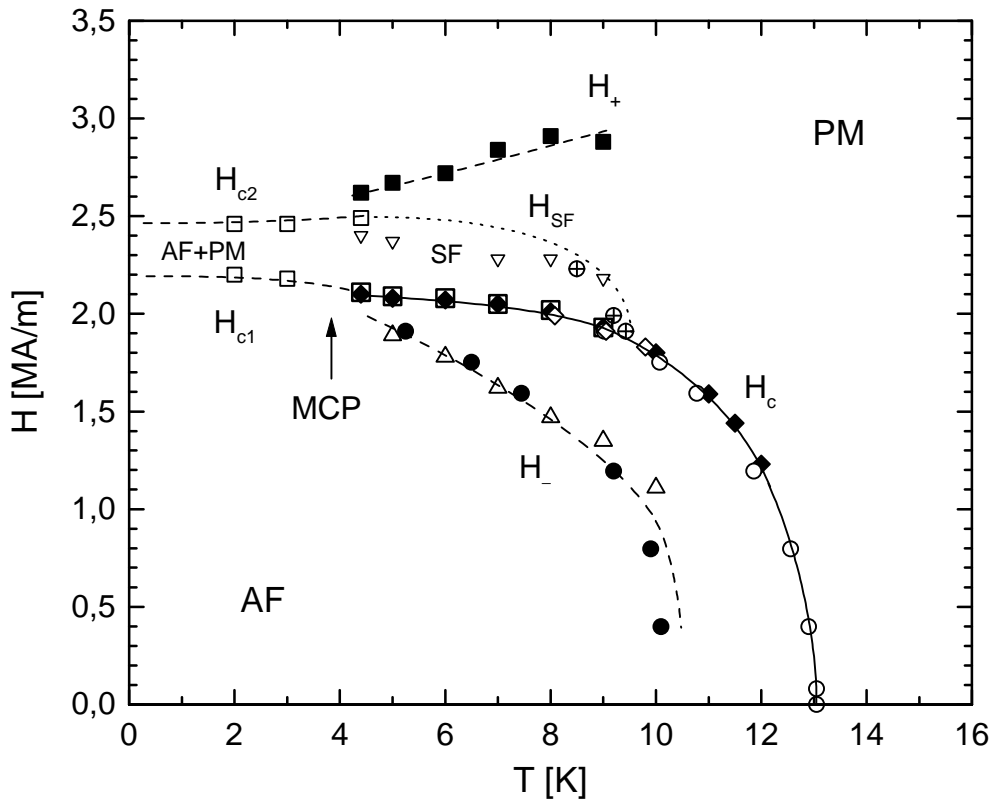


Abb. 6.1 Vorläufiges  $H$ - $T$ -Phasendiagramm von  $\text{Fe}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{Br}_2$  aus magnetometrischen Daten. Die Symbole markieren charakteristische Punkte in Magnetisierungs- und Suszeptibilitäts-Messungen mit folgender Legende:

- |   |   |   |   |
|---|---|---|---|
| □ | $H_c$ -Peak in $dM/dH$ vs. $H$ ,  | ◇ | $T_c$ -Peak in $dM/dT$ vs. $T$ ,            |
| ⊕ | $T_{\text{SF}}$ aus $d^2M/dT^2$ vs. $T$ ,   | ◆ | $H_c$ -Peak in $c\mathcal{C}$ vs. $H$ ,     |
| ■ | $H_+$ -Peak in $c\mathcal{C}$ vs. $H$ ,   | △ | $H_-$ -Peak in $dc\mathcal{C}/dH$ vs. $H$ , |
| ▽ | $H_e$ -Peak in $c\mathcal{C}$ bzw. $dc\mathcal{C}/dH$ vs. $H$ ,   | ● | $T_c$ -Peak in $c\mathcal{C}$ vs. $T$ ,     |
| ○ | $T_c$ -Peak in $c\mathcal{C}$ vs. $T$ . Die Linien sind lediglich Hilfslinien. Insbesondere die gepunktete Linie ( $H_{\text{SF}}$ ) stellt nur eine Vermutung dar. Dies gilt ebenso für Zuweisung der Bezeichnungen neben den Linien (siehe Text.) |   |   |

Zum anderen fallen auch deutliche Unterschiede zum  $\text{FeBr}_2$  auf. Die Phasenlinie  $H_c$  hat nicht den aufgewölbten Verlauf wie er für  $\text{FeBr}_2$  charakteristisch ist. Ferner zeichnet sich oberhalb von  $H_c$  für Temperaturen  $T < 10$  K ein noch nicht genau identifizierter Bereich ab, der vorläufig als Spin-Flop-Phase (SF) bezeichnet wird. Diese Nomenklatur erfolgt in Anlehnung an die Erkenntnisse von M. Karszewski an dem etwas stärker verdünnten  $\text{Fe}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{Br}_2$  [88, Abb. 5.2]. Dort wurde aus Faraday-Rotations-Kurven,  $q$  vs.  $H$ , auf eine solche Phase geschlossen. Weiter unten sind Kurven der Magnetisierung gezeigt, die einen dazu sehr ähnlichen Verlauf haben (Abb. 6.8).

Bei den Magnetisierungskurven wird außerdem die Beobachtung gemacht, daß bei  $T = 2$  K der Verlauf von  $M$  vs.  $H$  eher dem Verlauf im reinen  $\text{FeBr}_2$  entspricht. Dies deutet auf

eine mit dem reinen System vergleichbare Mischphase (AF+PM) hin, die bei Temperaturerhöhung in eine Spin-Flop-Phase (SF) übergeht.

### 6.1.1 Messungen der Suszeptibilität

Die folgenden Abbildungen, 6.2 – 6.7, stellen einige Kurven der Wechselfeldsuszeptibilität,  $\chi'$  und  $\chi''$ , als Funktion der Temperatur (Abb. 6.2 und 6.3) und als Funktion der Feldstärke (Abb. 6.4 – 6.7) dar, wobei  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  und die Wechselfeldfrequenz,  $f = 20$  Hz ist. Alle Kurven haben zum einen eine Normierung auf das jeweilige Probenvolumen,  $V \approx 2,5 \text{ mm}^3$ , und zum anderen eine Phasenkorrektur durchlaufen. Letzteres ist lediglich eine Drehung der komplexen Zahl,  $\chi = \chi' - i \chi''$  um einen Winkel  $\delta \sim 1^\circ$ , so daß stets  $\chi'' > 0$  ist. Zu beachten ist, daß für die Abbildungen 6.2 – 6.5 und für 6.6 – 6.7 zwei unterschiedliche Proben benutzt wurden. Das heißt, die Amplituden der Kurven sind nur eingeschränkt zu vergleichen. Die Proben waren in der Regel dünne Plättchen im Größenbereich  $3,0 \times 3,0 \times 0,3 \text{ mm}^3$ , so daß der Entmagnetisierungsfaktor  $N \approx 0,9$  ist.

Die Kurven  $\chi'$  und  $\chi''$  vs.  $T$  (Abb. 6.2 und 6.3) zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf zum reinen  $\text{FeBr}_2$  [23]. So liegt es nahe, den breiten Peak als Merkmal der nicht-kritischen Fluktuationen bei  $T_- = T(H_-)$  und den zweiten schärferen Peak als Merkmal des Phasenübergangs bei  $T_c = T(H_c)$  zu betrachten. Die Kurve Nr. 7 ( $H = 3,02 \text{ MA/m}$ ) hat analog zum  $\text{FeBr}_2$  bei  $T_+ = T(H_+)$  ein Maximum. Aus dem Wendepunkt der Nullfeld-Kurve läßt sich die Néel-Temperatur dieser Substanz bestimmen. Es folgt:  $T_N = 13,05 \text{ K}$ . Andererseits folgt nach einer Interpolation im  $x$ - $T$ -Phasendiagramm (Abb. 5.1) gerade  $x \approx 0,05$ . Dies entspricht dem gewünschten Mischungsverhältnis gemäß der Probenpräparation.

Im Gegensatz dazu offenbaren die Kurven  $\chi'$  und  $\chi''$  vs.  $H$  (Abb. 6.4 – 6.7) völlig unerwartete Informationen. So sind im Realteil,  $\chi'$  drei charakteristische Feldstärken zu sehen, die hier als  $H_c$ ,  $H_d$  und  $H_e$  bezeichnet sind.  $H_c$  ist im Vergleich zu allen übrigen Messungen höchstwahrscheinlich die Feldstärke des Phasenübergangs von der antiferromagnetische Phase (AF) in die paramagnetische Phase (PM) bzw. die Spin-Flop-Phase (SF). Zwischen  $H_c$  und  $H_d$  wird ein schwacher zusätzlicher Beitrag bei niedrigen Temperaturen in  $\chi'$  vs.  $H$  gefunden, der bei einer klassischen Spin-Flop-Phase ( $\chi' = \text{konst.}$ ) fehlt und momentan nicht erklärt werden kann. Möglicherweise spielen disperse Effekte eine Rolle ( $f = 20 \text{ Hz}$ ), denn im Gleichfeld gilt  $\chi' = \text{konst.}$  (Abb. 6.9). Schließlich findet man im Realteil bei  $H = H_e$  einen sehr deutlichen Peak bei  $T = 4,4 \text{ K}$ .

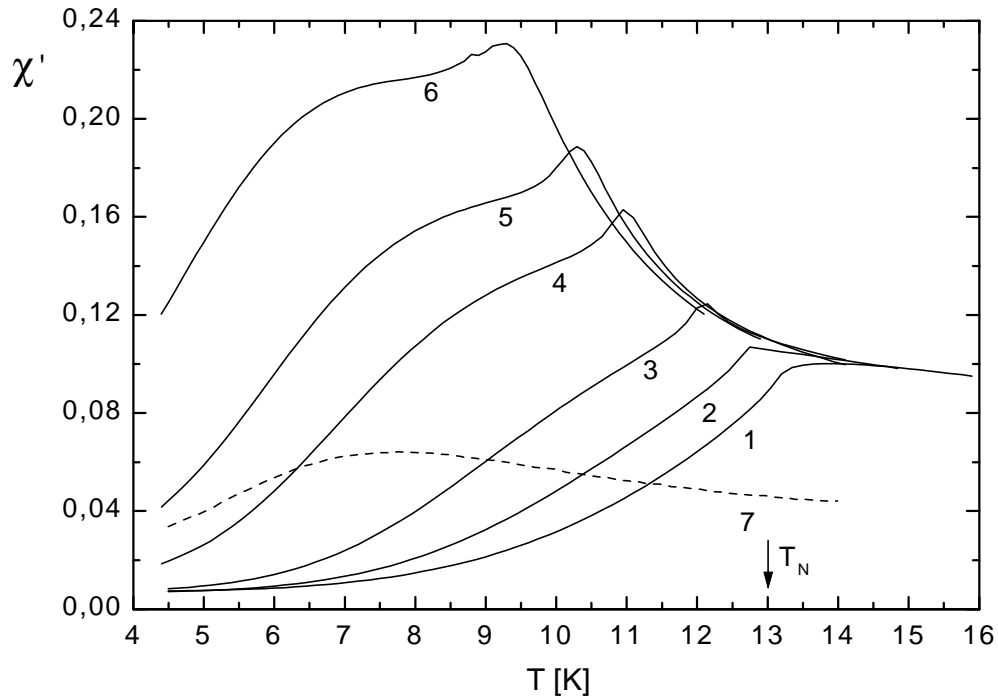


Abb. 6.2 Realteil der Wechselfeld-Suszeptibilität,  $c\chi'$  vs.  $T$ , bei  $H = 0$  (1), 0,8 (2), 1,19 (3), 1,59 (4), 1,75 (5), 1,91 (6) und 3,02 MA/m (7).

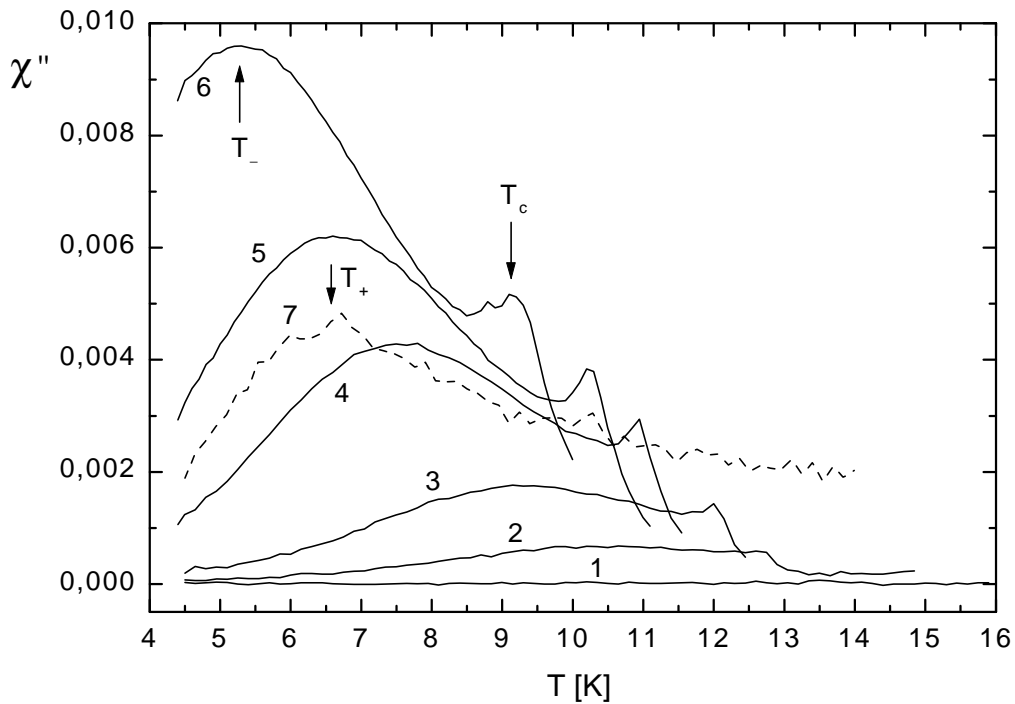


Abb. 6.3 Imaginärteil der Wechselfeld-Suszeptibilität,  $c\chi''$  vs.  $T$ , bei  $H = 0$  (1), 0,8 (2), 1,19 (3), 1,59 (4), 1,75 (5), 1,91 (6) und 3,02 MA/m (7). Die beiden Pfeile bei Kurve Nr. 6 markieren die beiden beobachteten Peaks bei  $T_- = T(H_-)$  und  $T_c = T(H_c)$ . Wenn  $H = 3,02$  MA/m, ist bei  $T = T_+$  ein Maximum zu sehen.

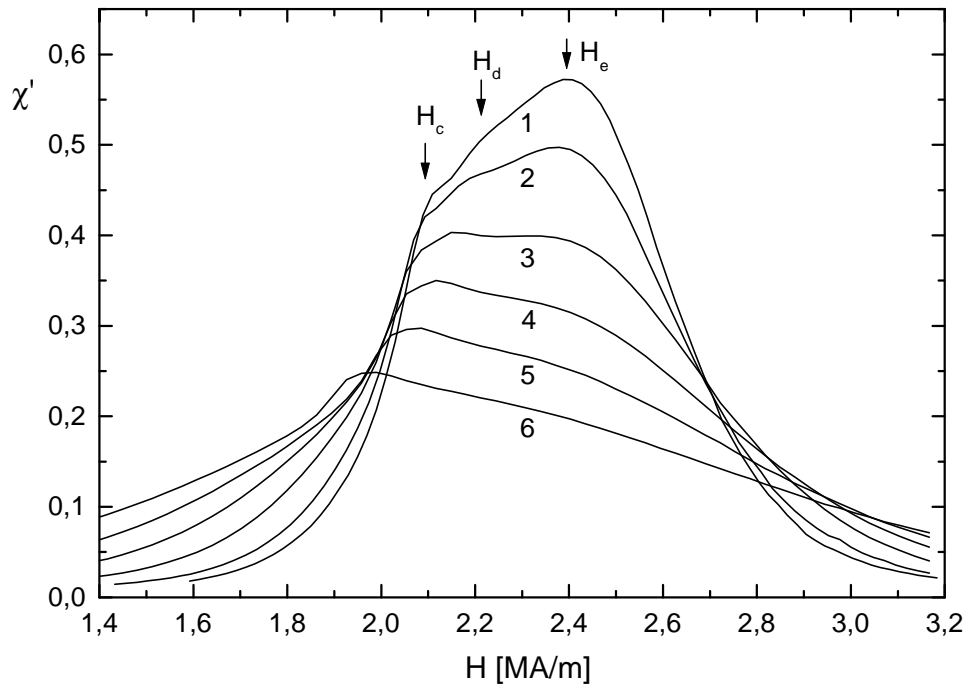


Abb. 6.4 Realteil der Wechselfeld-Suszeptibilität,  $c\chi'$  vs.  $H$ , bei  $T = 4,4$  (1),  $5,0$  (2),  $6,0$  (3),  $7,0$  (4),  $8,0$  (5) und  $9,0$  K (6).  $H_c$  ist mit großer Sicherheit die kritische Feldstärke (siehe Imaginärteil). Bei  $H_d$  ist ein schwacher zweiter Peak in den Kurven Nr. 1 – 4 zu sehen und bei  $H_e$  findet sich ein dritter Peak.

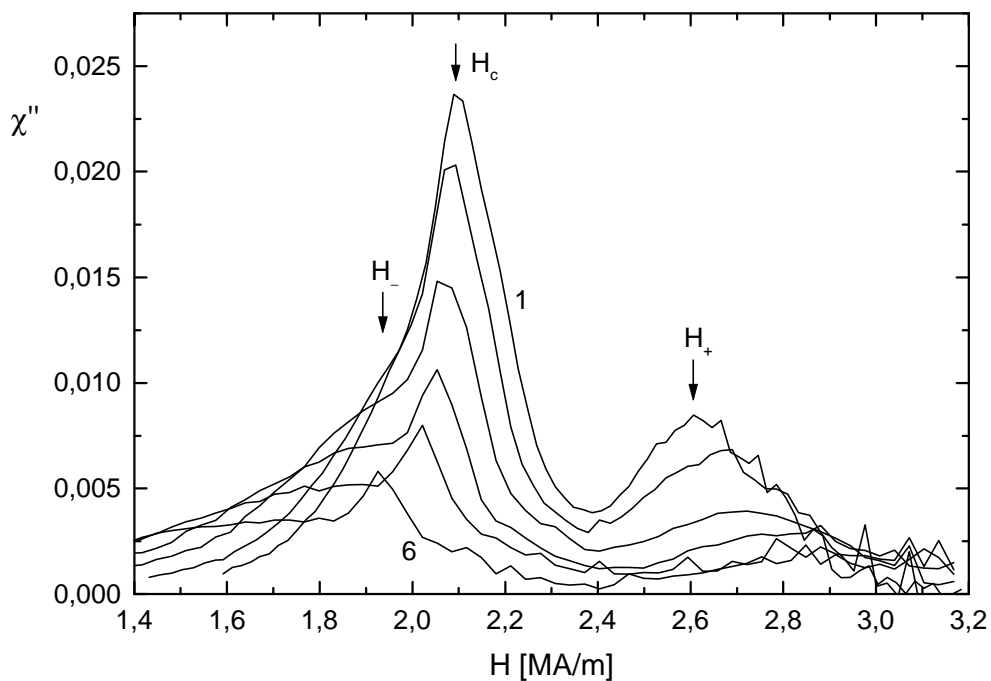


Abb. 6.5 Imaginärteil der Wechselfeld-Suszeptibilität,  $c\chi''$  vs.  $H$ , bei  $T = 4,4$  (1),  $5,0$  (2),  $6,0$  (3),  $7,0$  (4),  $8,0$  (5) und  $9,0$  K (6). Die drei Pfeile markieren die Feldstärken  $H_-$ ,  $H_c$  und  $H_+$ , wobei  $H = H_-$  durch einen Peak in der Ableitung,  $d c\chi' / dH$ , definiert ist.

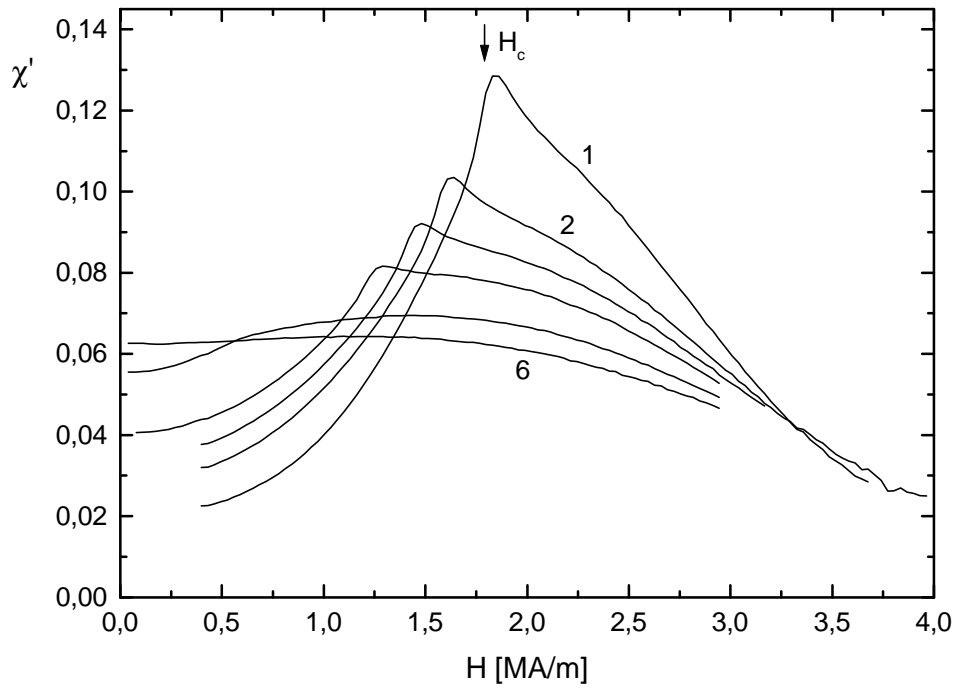


Abb. 6.6 Realteil der Wechselfeld-Suszeptibilität,  $\chi'$  vs.  $H$ , bei  $T = 10,0$  (1),  $11,0$  (2),  $11,5$  (3),  $12,0$  (4),  $13,0$  (5) und  $14,0$  K (6).  $H_c$  ist durch den Peak im Imaginärteil definiert.

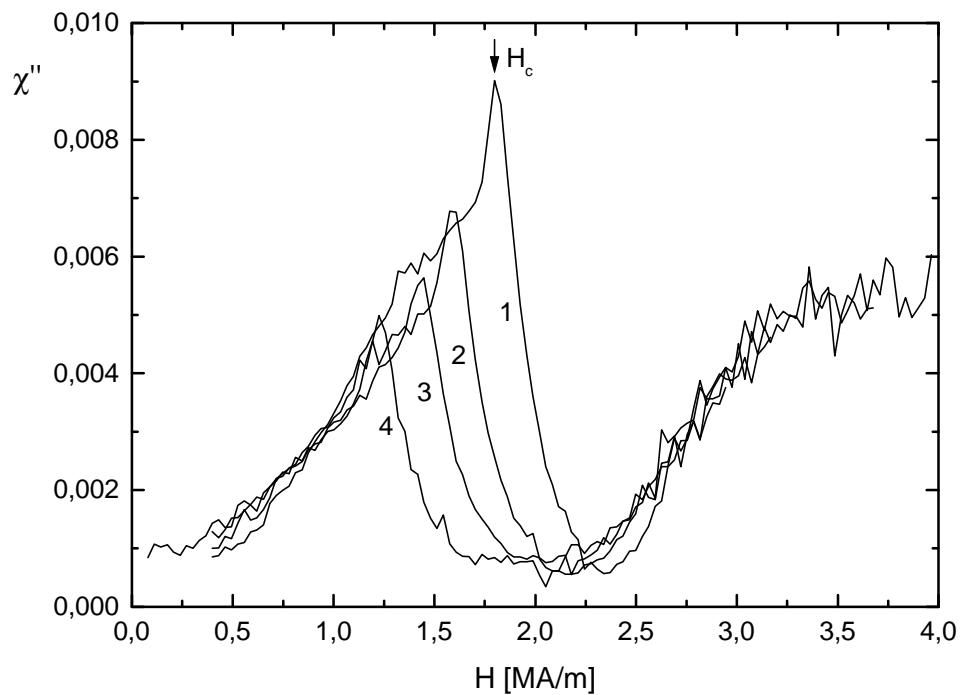


Abb. 6.7 Imaginärteil der Wechselfeld-Suszeptibilität,  $\chi''$  vs.  $H$ , bei  $T = 10,0$  (1),  $11,0$  (2),  $11,5$  (3),  $12,0$  K (4). Die Kurven für  $T = 13,0$  und  $14,0$  K zeigen nur Rauschen und wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Bei Erhöhung der Temperatur geht der Peak bei  $H_e$  in eine Schulter über. Die Werte für  $H_e$  folgen, für den Fall  $T \leq 5$  K, aus der Temperatur des Peaks selber und ansonsten aus der des Peaks der Ableitung  $d\chi/dH$ . Offensichtlich ist dieser Beitrag charakteristisch für die Spin-Flop-Phase mit  $H_c < H < H_{SF}$ . Dieser Beitrag wird unter Erhöhung der Temperatur kleiner. Die Tatsache, daß selbst für  $T = 13$  K (Abb. 6.6) noch eine Schulter zu sehen ist, läßt jedoch vermuten, daß auch andere Effekte für diesen Beitrag verantwortlich sind, zum Beispiel aufgrund des Griffiths-Effektes in verdünnten Magneten [15] bzw. des feldinduzierten Griffiths-Effektes in Antiferromagneten im axialen Feld [89, 90].

Der Imaginärteil,  $\chi''$  hingegen zeigt bei  $H = H_e$  keinerlei Besonderheiten (Abb. 6.5 und 6.7). Es sind jedoch auch drei charakteristische Punkte festzustellen. Bei  $H = H_e$  befindet sich eine leichte Aufwölbung in der Kurve. In der Ableitung,  $d\chi''/dH$ , läßt sich diese Position durch einen kleinen Peak definieren. Im Phasendiagramm (Abb. 6.1) erkennt man, daß diese Werte  $H_e(T)$  gut mit den Werten aus den Messungen  $\chi''$  vs.  $T$  übereinstimmen. Ferner findet man bei  $H = H_c$  einen ausgeprägten Peak in  $\chi''$  vs.  $H$ , der sich unter Erhöhung der Temperatur erwartungsgemäß zu niedrigeren Feldstärkewerten verschiebt (vgl. Phasenlinie  $H_c(T)$  in Abb. 6.1). Wenn  $T > 13$  K =  $T_N$  ist, verschwindet dieser Peak. Schließlich sieht man, ähnlich wie im  $\text{FeBr}_2$ , noch einen weiteren Peak bei  $H = H_+$ . Es liegt nahe, diesen ebenfalls mit nicht-kritischen Fluktuationen in Verbindung zu bringen (vgl. Abb. 3.3) [23].

### 6.1.2 Messungen der Magnetisierung

In diesem Unterkapitel sollen die Ergebnisse aus den Messungen der Magnetisierung,  $M$  vs.  $T$  und vs.  $H$ , dargestellt werden (Abb. 6.8 – 6.12). Es wurden sowohl Messungen mit  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ , als auch mit schrägem Feld  $\mathbf{H} \angle \mathbf{c}$  ( $\mathbf{q} = 30^\circ$ ) unternommen. Alle Kurven sind auf das Probenvolumen normiert.

Zunächst folgen die Ergebnisse für den Fall  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ , d.h.  $\mathbf{q} = 0^\circ$ . Abb. 6.8 zeigt die Magnetisierung als Funktion der Feldstärke bei verschiedenen Temperaturen. Die Kurve für den Fall  $T = 4,4$  K ist hervorgehoben. Man erkennt bei dieser Kurve zwei Steigungen. Dies erinnert stark an die Faraday-Rotationskurven von M. Karszewski et al. [88]. In der Ableitung,  $dM/dH$  vs.  $H$  (Abb. 6.9), findet man oberhalb von  $T = 3$  K einen Peak bei  $H = H_c$  (vgl. Suszeptibilitätsdaten, Abb. 6.5) und eine Art Plateau bei  $H > H_c$ . Analog zu der Arbeit von Karszewski et al. wird eine Feldstärke  $H_{SF}$  an der oberen Kante des Plateaus definiert.

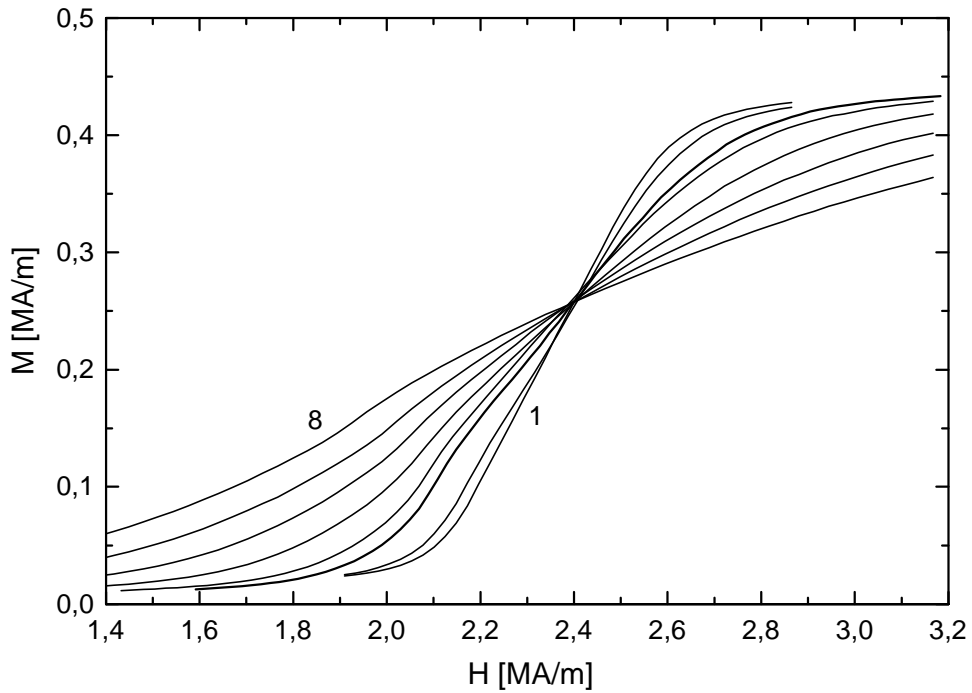


Abb. 6.8 Magnetisierung,  $M$  vs.  $H$ , bei  $T = 2,0$  (1),  $3,0$  (2),  $4,4$  (3),  $5,0$  (4),  $6,0$  (5),  $7,0$  (6),  $8,0$  (7) und  $9,0$  K (8). Die Kurve 3 ist hervorgehoben. Die Linien 1 und 2 stammen von einer zweiten Probe und sind mit einem Faktor 1,43 multipliziert worden, um zu den Kurven 3–8 zu passen.

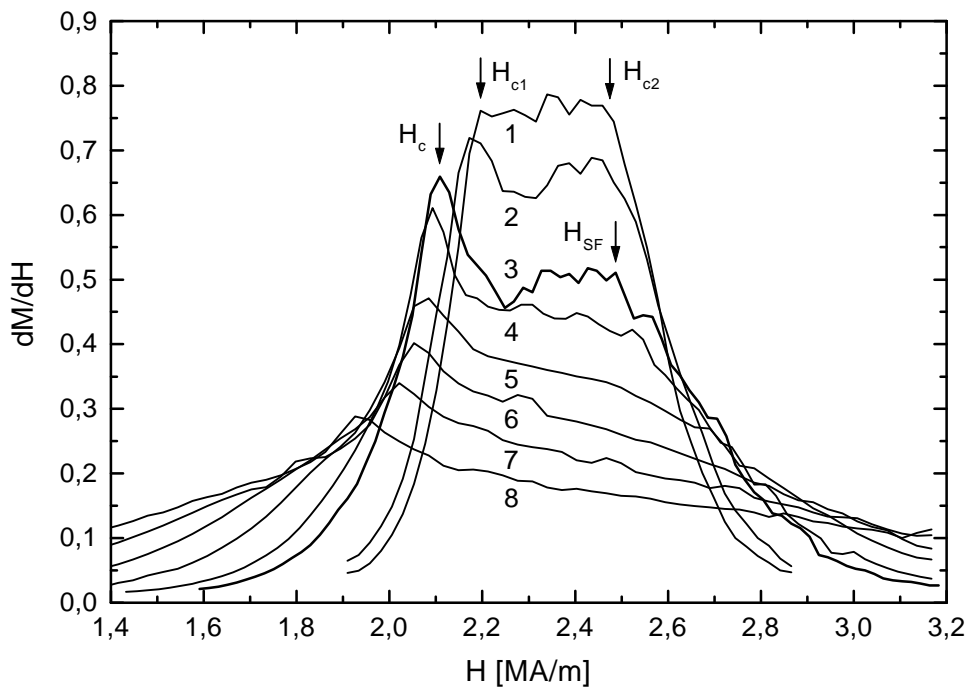


Abb. 6.9 Ableitung der Magnetisierung,  $dM/dH$  vs.  $H$ , bei  $T = 2,0$  (1),  $3,0$  (2),  $4,4$  (3),  $5,0$  (4),  $6,0$  (5),  $7,0$  (6),  $8,0$  (7) und  $9,0$  K (8), wobei die Linien 1 und 2 mit einem Faktor 1,43 multipliziert wurden (vgl. Magnetisierung oben). Die Kurve 3 ist hervorgehoben.



Man kann vermuten, daß für Feldstärken  $H_c < H < H_{SF}$  eine Spin-Flop-Phase existiert. Betrachtet man nun das annähernd lineare Kurvenstück zwischen  $H_c$  und  $H_{SF}$  und extrapoliert zu  $M = 0$  hin, so wird die  $H$ -Achse bei  $H_{M \rightarrow 0} \approx 1,85$  MA/m geschnitten. Dies ist untypisch für eine klassische Spin-Flop-Phase, die in den Ursprung zurück extrapoliert werden kann. Diese Beobachtung wird auch an  $\text{Fe}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{Br}_2$  gemacht [88], wo jedoch keine Begründung für den endlichen Wert von  $H_{M \rightarrow 0}$  angeboten wird. Solche Spin-Flop-artigen Kurvenverläufe mit  $H_{M \rightarrow 0} > 0$  können durchaus auch in anderen Antiferromagneten beobachtet werden, wie z.B. bei  $\text{DyPO}_4$  [91, 92],  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Br}_2$  [70] und  $\text{Fe}_{0,73}\text{Co}_{0,27}\text{Cl}_2$  [93]. Es läßt sich nicht ausschließen, daß eine nicht-diagonale Austauschwechselwirkung für dieses Phänomen eine große Rolle spielt.

Geht man nun zu niedrigeren Temperaturen (Kurven 1 und 2 in Abb. 6.8 und 6.9), so sieht man sowohl in  $M$  vs.  $H$ , als auch in der Ableitung, daß der Kurvenknick bei  $H_c$  kontinuierlich geglättet wird. (Hier muß angemerkt werden, daß zwei unterschiedliche Proben für die Kurven 1-2 und für die Kurven 3-8 verwendet wurden. Offenbar wurde das Volumen der Probe für die Kurven 1 und 2 falsch bestimmt. Dies führt zu großen Diskrepanzen nach der Normierung auf das Volumen. Aus diesem Grund wurden diese Kurven mit einem Faktor 1,43 multipliziert, um sie mit den übrigen Kurven vergleichbar zu machen.) Bei  $T = 2$  K ist nur noch ein einziges lineares Kurvenstück zwischen den Punkten  $H_{c1}$  und  $H_{c2}$  zu beobachten. Dieses Verhalten ähnelt stark der Magnetisierung in der Mischphase (AF+PM) von  $\text{FeBr}_2$  bei  $T < T_{MCP} = 4,6$  K. Das Feldintervall  $\Delta H = H_{c2} - H_{c1}$  beträgt ungefähr 0,28 MA/m. Dies ist unerwartet klein. Wenn es sich nämlich um eine Mischphase wie im reinen  $\text{FeBr}_2$  handelte, so würde man theoretisch  $\Delta H \approx 0,4$  MA/m erwarten. Zu diesem Wert kommt man durch folgende Rechnung:

Die theoretische Sättigungsmagnetisierung von  $\text{FeBr}_2$  kann berechnet werden aus der Dichte,  $r = 4,64$  g/cm<sup>3</sup> [94], dem g-Faktor,  $g_{\text{eff}} = 3,9$  [20] und der molaren Masse,  $m_{\text{mol}} = 215,65$  g/mol. Dann folgt für die Sättigungsmagnetisierung:

$$M_{\text{sätt}} = (r / m_{\text{mol}}) \cdot N_A \cdot 3,9 \mu_B / \text{cm}^3 = 5,054 \cdot 10^{22} \mu_B / \text{cm}^3 \approx 0,47 \text{ MA/m.} \quad (6.1)$$

Ferner gilt für das innere Feld:

$$H_i = H - N \cdot M, \quad (6.2)$$

wobei  $H$  das angelegte Magnetfeld,  $N$  der Entmagnetisierungsfaktor und  $M$  die Magnetisierung ist. An der Phasenlinie 1. Ordnung gilt ja  $H_i = \text{const.}$ , so daß mit Gl. 6.2 folgt:

$$\Delta H = N \cdot \Delta M. \quad (6.3)$$

Angenommen, es gilt am Phasenübergang  $M_{\text{sätt}} = \Delta M$  und es sei  $N \approx 0,9$ , was für die verwendete Probengeometrie durchaus realistisch ist [95], so erhält man für  $\text{Fe}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{Br}_2$ :

$$\Delta H \approx 0,9 \cdot 0,95 \cdot 0,47 \text{ MA/m} \approx 0,4 \text{ MA/m}, \quad (6.4)$$

wobei der Faktor 0,95 der Verdünnung,  $x = 0,95$ , Rechnung trägt. Diese Abschätzung baut auf den Annahmen auf, daß die Dichte und der  $g$ -Faktor den selben Wert des reinen  $\text{FeBr}_2$  haben und daß ein metamagnetischer Phasenübergang stattfindet, bei dem  $M_{\text{sätt}} = \Delta M$  gilt. Tatsächlich verrundet jedoch der Phasenübergang 1.Ordnung bei verdünnten Metamagneten [80], so daß ein großer Anteil der Magnetisierung auch außerhalb des Intervalls  $(H_{c1}, H_{c2})$  aufgebaut wird.

Geht man jedoch, ausgehend von  $T = 4,4 \text{ K}$ , zu höheren Temperaturen (Kurven 4-8 in Abb. 6.9), so bleibt der Peak bei  $H_c$  in  $dM / dH$  vs.  $H$  erhalten. Mit steigender Temperatur verschiebt sich  $H_c$  zu niedrigeren Werten, wie es auch anhand des Phasendiagramms zu erwarten ist (Abb. 6.1). Die Merkmale einer Spin-Flop-Phase werden jedoch kontinuierlich schwächer. Bei  $T = 9 \text{ K}$  ist nur noch der Peak bei  $H = H_c$  zu sehen.

Die folgenden zwei Abbildungen zeigen die Magnetisierung,  $M$  vs.  $T$ , und deren Ableitung,  $dM / dT$  vs.  $T$  bei  $H = 1,83$  ( Kurve 1),  $1,91$  (2),  $1,99$  (3),  $2,23$  (4) und  $2,39 \text{ MA/m}$  (5) (Abb. 6.10 und 6.11). Die Magnetisierungskurven sind durch einen relativ glatten und strukturlosen Verlauf gekennzeichnet. Solange  $H < H_c(T) \approx 2,1 \text{ MA/m}$  ist, ähneln die Kurven denen beim  $\text{FeBr}_2$ . Wenn  $H > H_c(T)$  wird, so zeigt  $M(T)$  lediglich ein rundes Maximum bei  $T_{\text{max}} = 10,2 \text{ K}$  bzw.  $8,6 \text{ K}$ , für den Fall, daß  $H = 2,23$  bzw.  $2,39 \text{ MA/m}$  ist. Die Ableitung der Magnetisierung zeigt wesentlich mehr Informationen. Während Kurve Nr. 1 in Abb. 6.11 gewohntermaßen den breiten Peak bei  $T$  und den Peak bei  $T_c$  zeigt, enthalten die Kurven 2 und 3 eine weitere Struktur. Diese Kurven zeigen bei einer Temperatur  $T_{\text{SF}} > T_c$  eine Art Knick, wobei erst für  $T > T_{\text{SF}}$  ein  $1/T$ -artiger Verlauf zu sehen ist. Daraus kann man folgern, daß drei Phasen durchlaufen werden, und zwar die antiferromagnetische Phase (AF) bis zu  $T = T_c$ , die Spin-Flop-Phase (SF) bis zu  $T = T_{\text{SF}}$ , und schließlich die paramagnetische Phase (PM).

Bei höheren Feldstärken (Kurven 4 und 5) ist die Temperatur  $T_{\text{SF}}$  nur noch unsicher zu finden. Dies deutet darauf hin, daß eine Spin-Flop-Phase im herkömmlichen Sinne nicht vorliegt. Es handelt sich wohl eher um einen „Bereich“, wobei sich hier über die Spin-Ordnung nur schwerlich eine Aussage treffen läßt.

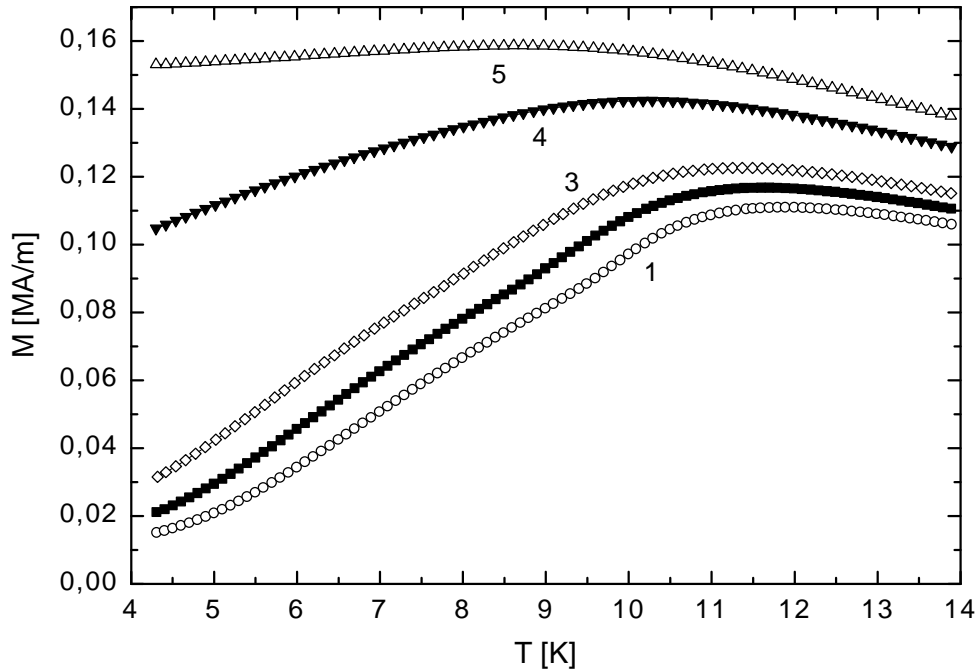


Abb. 6.10 Magnetisierung,  $M$  vs.  $T$ , bei konstanten Magnetfeldern,  $H = 1,83$  (1),  $1,91$  (2),  $1,99$  (3),  $2,23$  (4) und  $2,39$  MA/m (5).

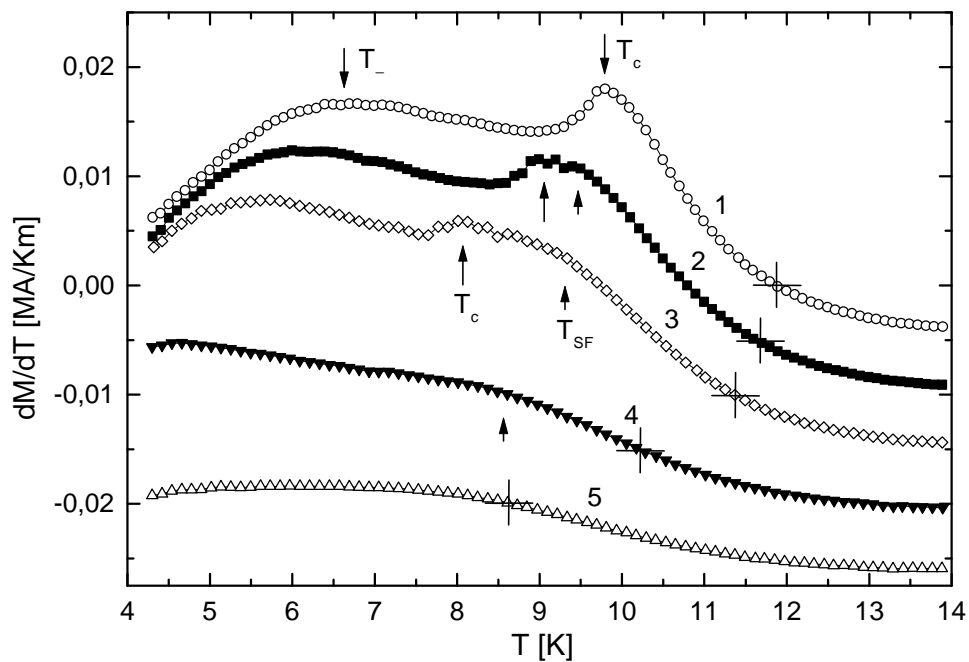


Abb. 6.11 Ableitung der Magnetisierung,  $dM/dT$  vs.  $T$ , bei  $H = 1,83$  (1),  $1,91$  (2),  $1,99$  (3),  $2,23$  (4) und  $2,39$  MA/m (5). Die Kurven  $n = 2-5$  wurden um konstante Beträge  $-(n-1) \cdot 0,005$  MA/Km vertikal verschoben. Die Pfeile markieren den Peak der nicht-kritischen Fluktuationen bei  $T_-$ , den Phasenübergang bei  $T_c$  und die Temperatur,  $T_{SF}$ , bei der sich die Steigung wesentlich ändert. Die Temperaturen, bei denen  $dM/dT = 0$  ist, sind ebenfalls markiert.

Die Abbildung 6.12 zeigt zwei Magnetisierungskurven,  $M$  vs.  $H_{ax} = H \cdot \cos \mathbf{q}$ , bei der gleichen Temperatur,  $T = 3$  K, jedoch einmal mit  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  ( $\mathbf{q} = 0^\circ$ , Kurve 1), und zum anderen mit verkippter Probe ( $\mathbf{q} \approx 30^\circ$ , Kurve 2). Es wurde ein und dieselbe Probe verwendet. Somit ist es direkt möglich, den Einfluß des transversalen Feldes,  $H_{pl} = H \cdot \sin \mathbf{q}$ , zu studieren. Betrachtet man die Ableitungen,  $dM / dH_{ax}$  vs.  $H_{ax}$ , so fallen folgende Unterschiede auf: Die Steigung des linearen Kurvenstücks nimmt ab, wenn die Probe verkippt wird. Bei  $H < 2$  MA/m liefert  $c_{pl}$  die erhöhte Magnetisierung ( $c_{pl} > c_{ax}$ ), während bei  $H > 3$  MA/m das System mit niedrigerem Moment ( $g_{pl} < g_{ax}$ ) sättigt. Folglich muß bei  $2 < H < 3$  MA/m die Steigung,  $dM/dH$ , kleiner sein als bei axialem Feld.

Der zweite Unterschied besteht darin, daß offenbar die Spin-Flop-Grenzen ausgeglättet werden. Während für den Fall von  $\mathbf{q} = 0^\circ$  in der Ableitung eine Peak-artige Struktur bei  $H_{SF}$  zu sehen ist, findet man im verkippten Fall oberhalb von  $H_c$  lediglich eine runde Schulter. Offensichtlich dämpft das transversale Feld den Übergang bei  $H_{SF}$  ab. Tatsächlich findet man bei Spin-Flop-Systemen, daß bei genügend hohen transversalen Feldern, kein Phasenübergang zwischen AF- und SF-Phase mehr vorkommt [2].

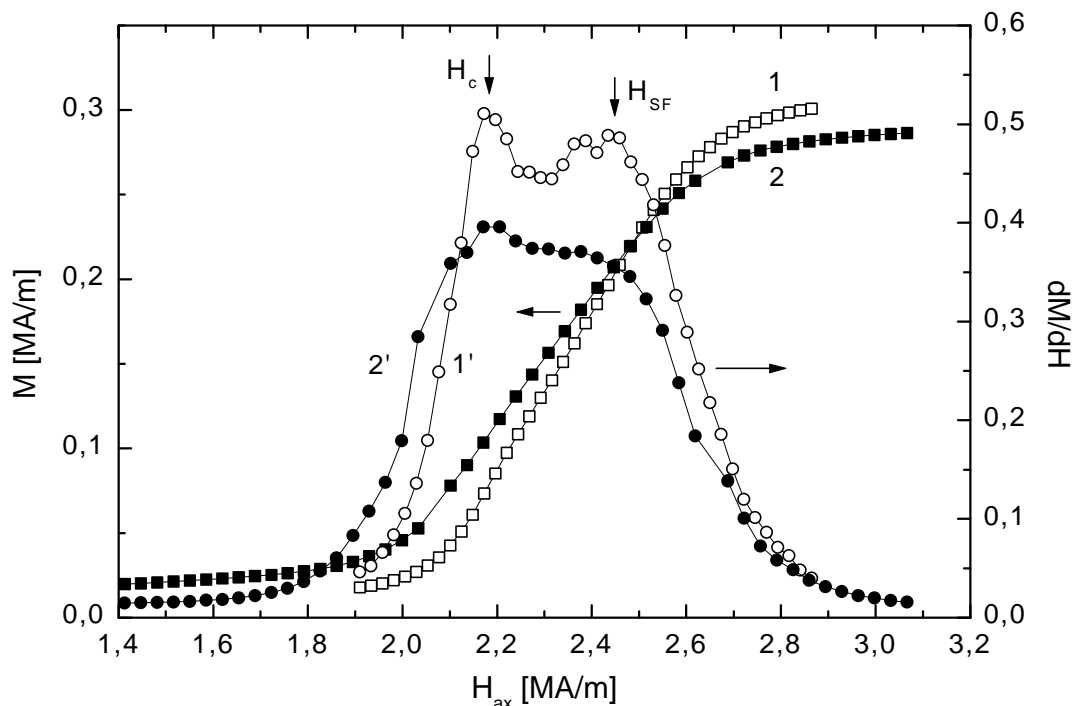


Abb. 6.12 Magnetisierung,  $M$ , und deren Ableitung,  $dM / dH_{ax}$  vs.  $H_{ax}$ , bei  $T = 3$  K. Im ersten Fall war  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  (Kurven 1 und 1'), im zweiten Fall war die Probe um  $\mathbf{q} \approx 30^\circ$  verkippt (Kurven 2 und 2').

Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß der Peak in  $dM / dH_{\text{ax}}$  bei  $H_c$  unter Verkippung kaum seinen Wert,  $H_{\text{ax}} = H_c \approx 2,18 \text{ MA/m}$ , verändert. Das bedeutet, daß tatsächlich das System bezüglich des axialen kritischen Verhaltens nur vom axialen Feld getrieben wird. Dies heißt wiederum, daß ähnlich wie  $\text{FeBr}_2$  auch  $\text{Fe}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{Br}_2$  qualitativ als Ising-System und damit auch als Metamagnet betrachtet werden kann.

## 6.2 Kalorimetrie

Nach einer kurzen Erläuterung der meßtechnischen Grundlagen werden die Ergebnisse im Kap. 6.2.2 vorgestellt werden. Es handelt sich dabei um Kurven der magnetischen spezifischen Wärmekapazität,  $c_m$ , als Funktion der Temperatur, bzw. der Feldstärke.

### 6.2.1 Meßtechnische Grundlagen

Die Messungen wurden an einem kommerziellen Kalorimeter (MagLab<sup>HC</sup>, Oxford Instruments) am RIKEN-Institut in Tokyo durchgeführt. Kernstück der Apparatur ist ein  $4 \times 4 \text{ mm}^2$  großer Kalorimeter-Chip aus Saphir, auf den die Probe mit Wärmeleitpaste aufgeklebt wird. Dieser Chip beinhaltet sowohl einen Temperatursensor als auch eine aufgedampfte elektrische Heizung. Diese Einheit ist durch  $20 \text{ }\mu\text{m}$  dicke Wolframdrähte an einem Rahmen aufgehängt. Diese Konstruktion befindet sich im Vakuum, so daß nur eine geringe Wärmeleitung vom Chip zur Umgebung stattfindet. Wird nun über die Heizung eine definierte Wärmemenge,  $dQ = U\mathcal{A}$ , eingeführt, so erfährt der Chip mitsamt der Probe eine Temperaturerhöhung,  $\Delta T = T_2 - T_1$ . Aus dem Verlauf der gemessenen Temperatur,  $T(t) = T_1 + \Delta T \cdot (1 - \exp(-t/\tau))$ , läßt sich numerisch ein Wert für die Wärmekapazität des Chips und der Probe,  $C$ , ermitteln. Dabei ist  $\tau = C \cdot R_{\text{th}}$  die Zeitkonstante und  $R_{\text{th}}$  der Wärmeleitwiderstand, mit  $R_{\text{th}} = \Delta T / \Delta P$ . Die Temperaturerhöhung,  $\Delta T$ , wird durch eine sprunghafte Erhöhung der Leistung,  $P$ , um den Betrag  $\Delta P \sim 10 \text{ }\mu\text{W}$  hervorgerufen [96].

Bei Kenntnis der Wärmekapazität des leeren Chips kann diese von den Daten mit Probe subtrahiert werden. Man erhält die Wärmekapazität der Probe, bzw. nach einer Normierung auf die molare Masse, die molare spezifische Wärmekapazität,  $c_{\text{mol}}$ . Diese Größe enthält sowohl den magnetischen, als auch den Gitterbeitrag. Um ausschließlich zu dem magnetischen Beitrag zu gelangen, ist es nötig eine strukturell sehr ähnliche Substanz zu haben, die weder einen nennenswerten magnetischen Beitrag, noch einen Phasenübergang im gesuchten Temperatur- und Feldbereich zeigt. Diese Bedingungen erfüllt das diamagnetische  $\text{MgBr}_2$ . Es wurde eine Messung an  $\text{MgBr}_2$  im Nullfeld durchgeführt (Abb. 6.14). Dieser Beitrag kann nun ebenfalls von den Meßergebnissen an  $\text{Fe}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{Br}_2$  subtrahiert werden und man erhält die magnetische spezifische Wärmekapazität,  $c_m$ .

Der Kalorimeter-Chip befindet sich in Höhe einer supraleitenden Spule, die Magnetfelder im Bereich  $|B| \leq 12 \text{ T}$  erzeugen kann. Das Ganze ist in einem  $\text{He}^3\text{-He}^4$ -Mischungskryostaten

untergebracht, in dem Temperaturen im Bereich  $0,5 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$  am Ort der Probe zur Verfügung stehen.

Es muß erwähnt werden, daß die Flächennormale des Chips senkrecht zu der Magnetfeldachse liegt. Dies bedeutet, daß es speziell für Substanzen wie z.B.  $\text{FeBr}_2$  eine ungünstige Anordnung ist. Die Proben haben in der Regel die Form eines flachen Plättchens, wobei die Flächennormale gerade die  $c$ -Achse des Kristalls ist. Möchte man –wie in unserem Fall– die  $c$ -Achse parallel zum Magnetfeld ausrichten, ist es nötig, die Probe über eine Art „Winkel“ aus Saphir auf den Kalorimeter-Chip zu kleben (Abb. 6.13).

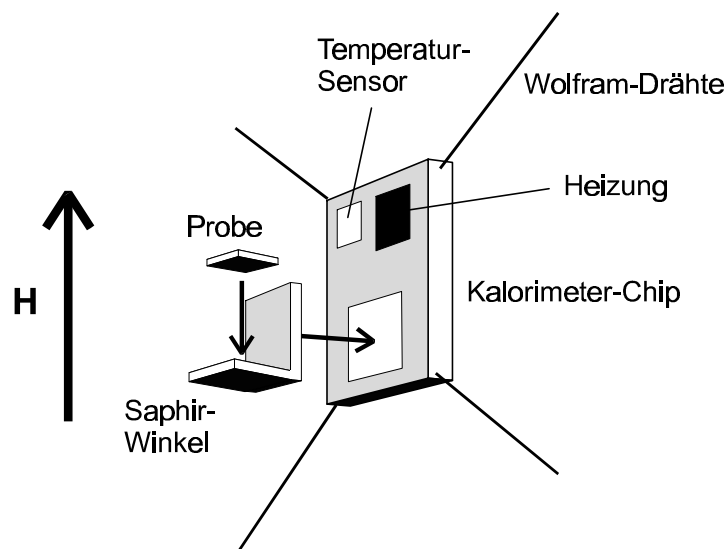


Abb. 6.13 Schematische Skizze des Kalorimeter-Chips, der über Wolframdrähte in einem Rahmen am Probenhalter aufgehängt ist. Der Chip enthält einen Temperatur-Sensor sowie eine elektrische Heizung. Die Probe wird mit Wärmeleitpaste auf den Saphir-Winkel und dieser auf den Chip aufgeklebt. Die Feldrichtung ist in der Skizze als Pfeil angedeutet. Die ganze Anordnung befindet sich im Vakuum.

## 6.2.2 Ergebnisse

Abbildung 6.14 zeigt die molare spezifische Wärmekapazität,  $c_{\text{mol}} \equiv c$ , von  $\text{MgBr}_2$  als Funktion der Temperatur im Nullfeld. Man erkennt das typische Debyesche- $T^3$ -Verhalten zu  $T \rightarrow 0$  hin [46] und eine Sättigung zu höheren Temperaturen bei ca.  $c_{\text{sätt}} \approx 80 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \approx 9,6 N_A \times k_B$ . Abbildung 6.15 zeigt die magnetische spezifische Wärmekapazität,  $c_m$  vs.  $T$ , von  $\text{Fe}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{Br}_2$  bei  $H = 0$ , nachdem der Gitteranteil durch geeignete Subtraktion der  $\text{MgBr}_2$ -Kurve herausgerechnet wurde.

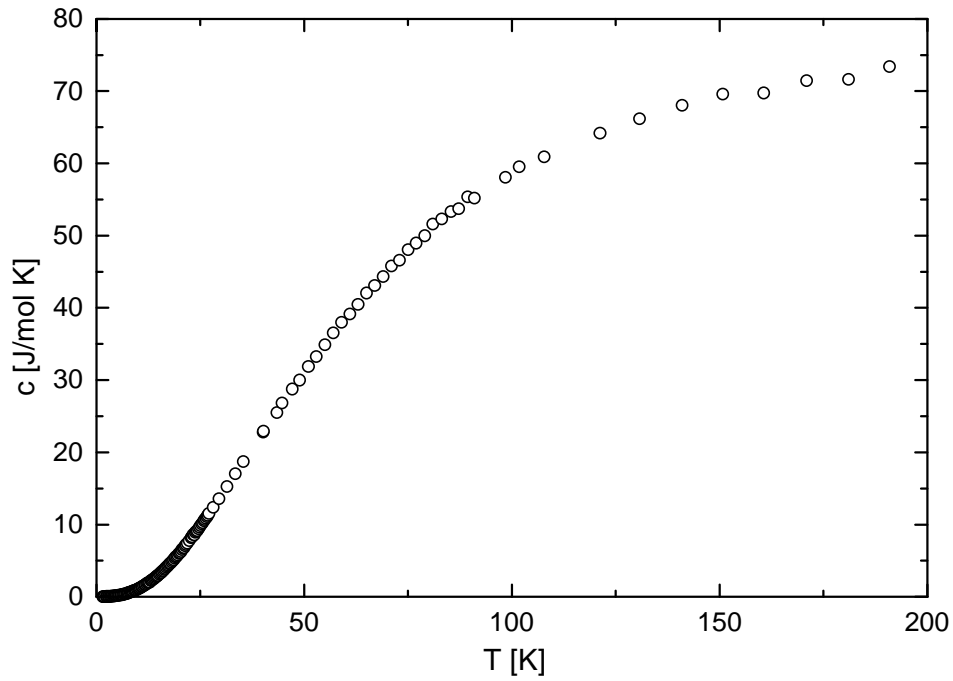


Abb. 6.14 Molare spezifische Wärmekapazität,  $c$  vs.  $T$ , von  $\text{MgBr}_2$  bei  $H = 0$ . Die Auswertung liefert eine Debye-Temperatur,  $\theta_D \approx 250$  K.

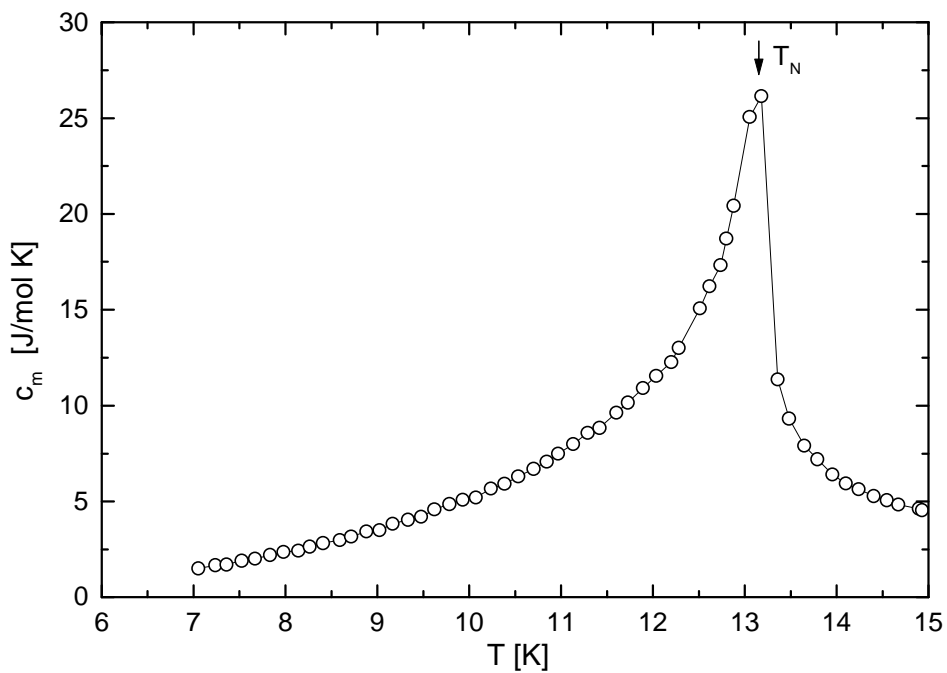


Abb. 6.15 Magnetische spezifische Wärmekapazität,  $c_m$  vs.  $T$ , von  $\text{Fe}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{Br}_2$  bei  $H = 0$ . Der Gitteranteil ist bereits durch geeignete Subtraktion der  $\text{MgBr}_2$ -Kurve (s.o.) herausgerechnet. Der Pfeil markiert die Néel-Temperatur,  $T_N \approx 13,15$  K.



Dabei müssen die leicht unterschiedlichen Debye-Temperaturen,  $\theta_D(\text{MgBr}_2) \approx 250 \text{ K}$  und  $\theta_D(\text{Fe}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{Br}_2) \approx 232 \text{ K}$  berücksichtigt werden. Aus der Nullfeldkurve folgt als Néel-Temperatur,  $T_N \approx 13,15 \text{ K}$ . Anzeichen für eine inhomogene Verteilung der  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen, sind hier nicht ersichtlich.

Erhöht man nun die Feldstärke, so verschiebt sich erwartungsgemäß  $T_c$  zu niedrigeren Werten (Abb. 6.16). Der Peak, der mit dem Phasenübergang bei  $T_c(H)$  korrespondieren sollte wird immer verschmierter. Ferner stimmt bei höheren Feldstärken,  $H \geq 1,99 \text{ MA/m}$ , die Position des Peaks nicht mehr mit  $T_c$  überein. Dieser Fall ist in Kurve 4 von Abb. 6.16 zu sehen. Das aus magnetometrischen Messungen bestimmte  $T_c$  liegt bei ca. 8 K und das eigentliche Maximum der Kurve bei ca. 10,2 K. Der eigentliche Phasenübergang bei  $T_c$  ist bei höheren Feldern nicht mehr zu sehen. Dies kann jedoch auch in der begrenzten Auflösung der Apparatur begründet sein.

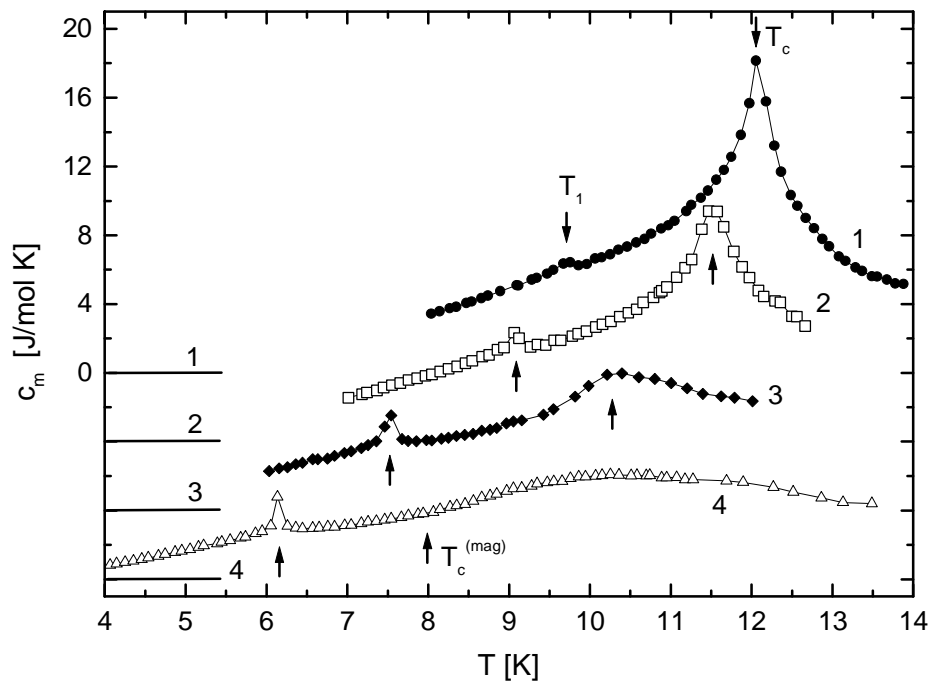


Abb. 6.16 Magnetische spezifische Wärmekapazität,  $c_m$  vs.  $T$ , bei verschiedenen Magnetfeldern,  $H = 1,19$  (1),  $1,43$  (2),  $1,79$  (3) und  $1,99 \text{ MA/m}$  (4). Die Kurven  $n = 2-5$  sind um konstante Beträge  $-(n-1) \cdot 4 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  vertikal verschoben. Die Nullpunktlinien sind für jede Kurve links an der Achse eingezeichnet. Zwei Pfeile an jeder Kurve markieren die beiden Peaks,  $T_1$  und  $T_c$ . Bei Kurve 4 ist  $T_c$  nicht mehr zu erkennen. Dort ist das  $T_c$  aus den magnetometrischen Messungen gezeigt.

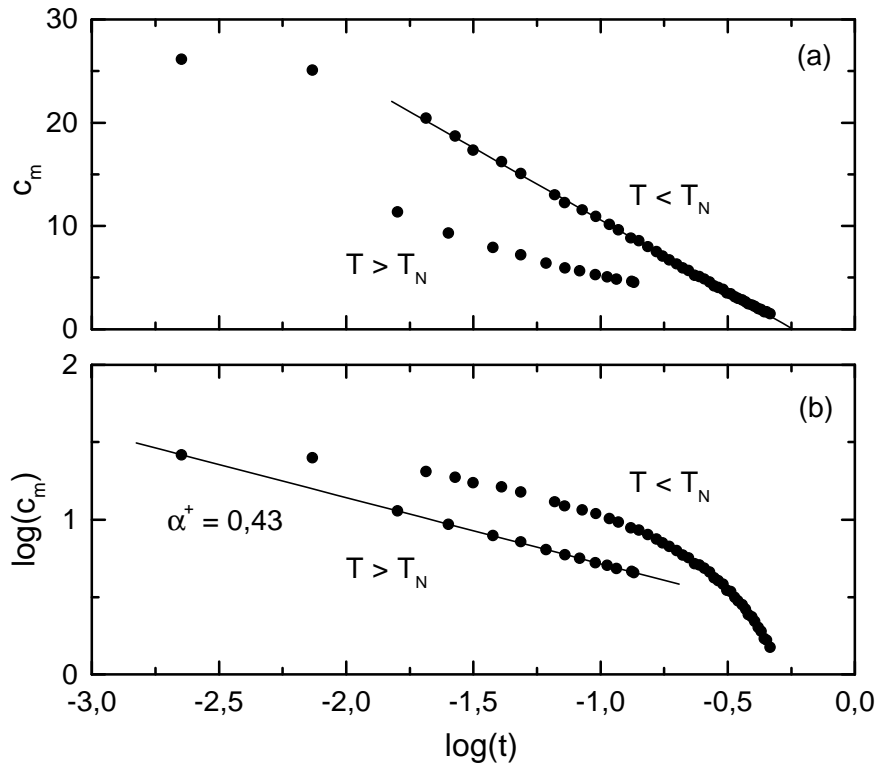


Abb. 6.17 Einfach- (a) und doppeltlogarithmischer Plot (b) der magnetischen Wärmekapazität,  $c_m$  vs.  $t = |T - T_N|/T_N$ , bei  $H = 0$ . Es wurden zwei Geraden angepaßt. In (b) ergibt sich als kritischer Exponent  $\mathbf{a}^+ = 0,427$  für den Kurvenast  $T > T_N = 13,15$  K.

Beim Vergleich von Abb. 6.15 und 6.16 (Kurven 1-3) fällt auf, daß die Anomalie der spezifischen Wärmekapazität mit zunehmendem Feld von einer  $\lambda$ -förmigen in eine nahezu symmetrische Divergenz übergeht. Ein ähnliches Verhalten ist von anderen DAFF-Systemen, z.B.  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_2$  [97] oder  $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_2$  [98], gut bekannt. Es sollte dem Crossover vom 3d-Ising- zum 3d-RFIM-Verhalten entsprechen und von charakteristischen Änderungen der kritischen Exponenten ( $\mathbf{a}^+$ ,  $\mathbf{a}^-$ ) und des Amplitudenverhältnisses ( $A^+/A^-$ ) begleitet sein. Dies wird deutlich durch Auftragungen der  $c_m$ -Anomalie gegen den Logarithmus der reduzierten Temperatur,  $t = |T - T_c(H)|/T_c(H)$ , wobei  $T_c(H=0) = T_N$ .

Abbildung 6.17 zeigt zwei Versuche, die kritischen Exponenten für  $H = 0$  zu bestimmen. Ähnlich wie beim reinen  $\text{FeBr}_2$  [99] gelingt es nicht, die von der Universalitätshypothese geforderte Gleichheit  $\mathbf{a}^+ = \mathbf{a}^-$  nachzuweisen. Abb. 6.17 scheint auf eine komplexe Struktur der  $c_m$ -Anomalie hinzuweisen, bei der für  $T > T_N$  kritisches Verhalten mit  $\mathbf{a}^+ = 0,427$ , bei  $T < T_N$  hingegen eine logarithmische Divergenz ( $\mathbf{a}^- = 0$ ) vorliegt. Ähnliches wurde für  $\text{FeBr}_2$  gefunden ( $\mathbf{a}^+ \approx 1,4$ ;  $\mathbf{a}^- = 0$  [99]).

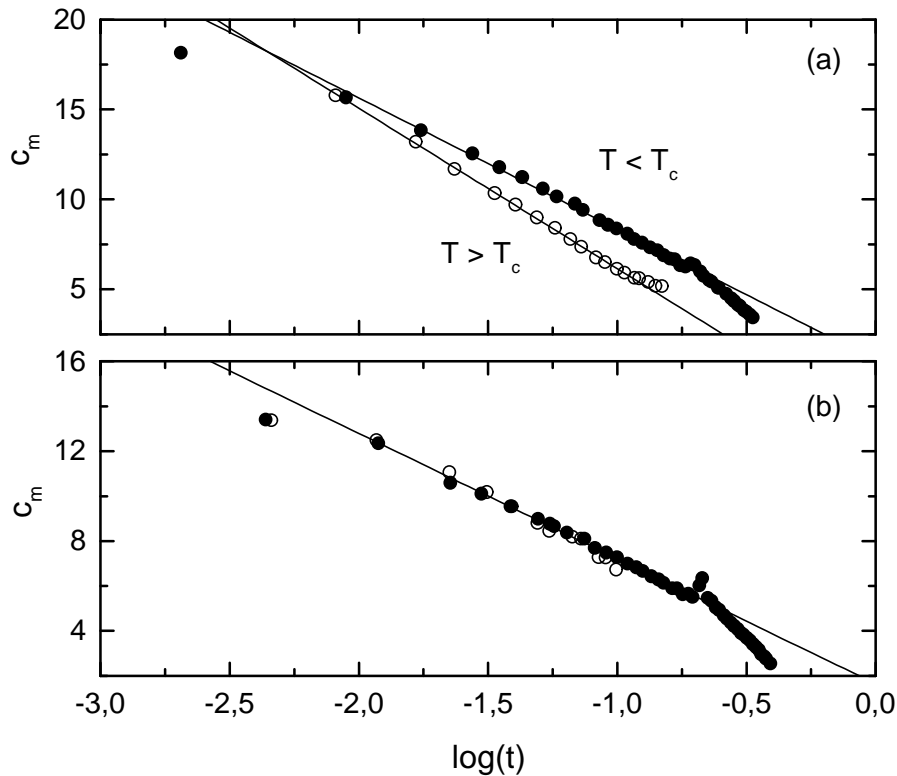


Abb. 6.18 Einfachlogarithmische Auftragung der magnetischen spezifischen Wärmekapazität,  $c_m$  vs.  $t = |T - T_c(H)| / T_c(H)$  bei  $H = 1,19$  MA/m (a) und  $1,43$  MA/m (b).

Mit zunehmendem Feld nähert sich der Verlauf von  $c_m(t)$  einer symmetrischen logarithmischen Divergenz. Während bei  $H = 1,19$  MA/m die einfach-logarithmische Auftragung (Abb. 6.18) noch verschiedene Steigungen der beiden Äste aufweist, zeigt sich bei  $H = 1,43$  MA/m im Rahmen der Meßgenauigkeit eine symmetrische logarithmische Divergenz ( $\mathbf{a}^+ = \mathbf{a}^- = 0$ ,  $A^+ / A^- = 1$ ) im Temperaturbereich  $-2,0 \leq \log t \leq -0,6$ . Für  $t \leq 10^{-2}$  flacht die Divergenz vermutlich infolge der kritischen Verlangsamung des DAFF-Systems ab.

Das Verrunden des kritischen Peaks, das sich besonders deutlich bei  $H = 1,79$  MA/m (Abb. 6.16) bemerkbar macht, kann folgende Ursachen haben:

- 1.) Es tritt eine dynamische Verlangsamung der kritischen Fluktuationen auf [75, 76]. Wegen der extrem groß werdenden Zeitkonstante der kritischen Fluktuationen, ist es meßtechnisch nicht mehr möglich eine Divergenz bei  $T = T_c$  zu beobachten.
- 2.) In der Nähe von  $T_c$  zerfällt das System in einen Domänenzustand, so daß ein globaler Phasenübergang verhindert wird.
- 3.) Der Übergang bei  $T = T_c(H)$  ist schon im reinen  $\text{FeBr}_2$  kein Phasenübergang zweiter Ordnung. Wenn es überhaupt ein Phasenübergang ist, dann von einer anderen Ordnung. Die Verdünnung hätte womöglich einen unerwartet größeren Einfluß auf das „kritische“ Verhalten bei  $T_c$ .

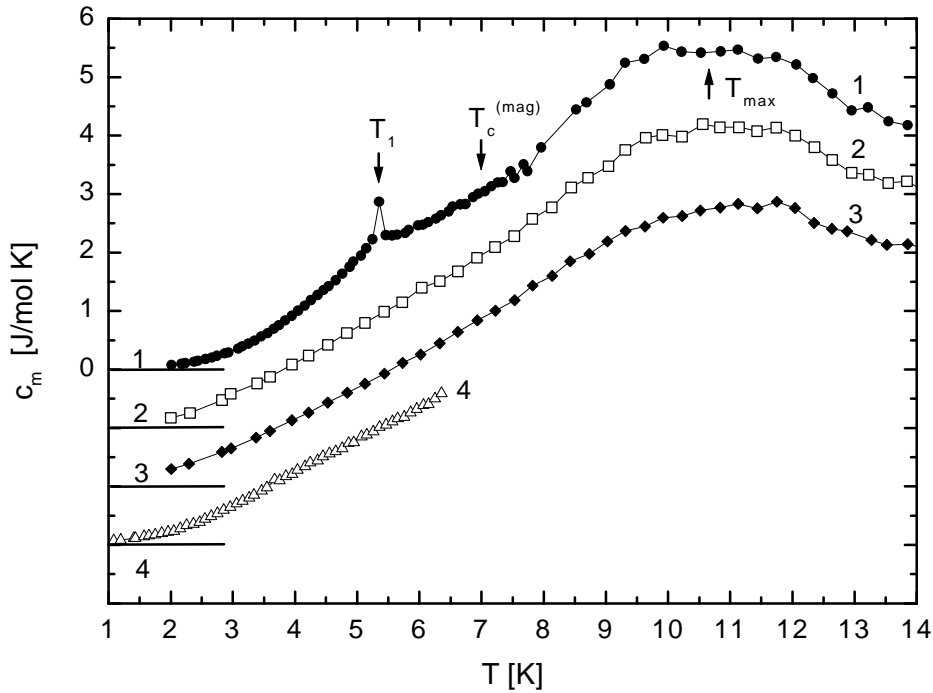


Abb. 6.19 Magnetische spezifische Wärmekapazität,  $c_m$  vs.  $T$ , bei  $H = 2,07$  (1),  $2,2$  (2),  $2,39$  (3) und  $2,55$  MA/m (4). Die Kurven  $n = 2-4$  sind um konstante Beträge  $-(n-1) \cdot 1$  J/mol·K vertikal verschoben.

4.) Die Verrundung ist nicht primär auf die Zufallsfelder zurückzuführen, sondern man beobachtet lediglich die Überlagerung des kritischen Peaks bei  $T_c$  mit dem Beitrag aus der Spin-Flop-Phase. Mit wachsender Feldstärke wird auch der Beitrag der Spin-Flop-Phase größer (Abb. 6.19). Bereits in den Kurven  $dM/dT$  vs.  $T$  (Abb. 6.11) wurde beobachtet, daß drei Phasen (AF–SF–PM) durchlaufen werden, für Feldstärken  $H_{\text{BCP}} < H < H_c$ . Dabei ist  $H_{\text{BCE}} \approx 1,8$  MA/m die Feldstärke eines vermutlich bikritischen Endpunktes (BCE) an dem sich die Linien  $H_{\text{SF}}(T)$  und  $H_c(T)$  treffen und  $H_c \approx 2,1$  MA/m sei die Obergrenze der Phasenlinie  $H_c(T)$ . Wenn  $H > H_c \approx 2,1$  MA/m ist, d.h. wenn die Temperatur-Scans durch die Spin-Flop-Phase laufen, ist nur ein breites Maximum bei  $T = T_{\text{max}} \approx 10,5$  K zu sehen (Abb. 6.19, Kurven 2 und 3). Unterhalb von  $T_{\text{max}}$  ist kein Übergang zu finden. Ähnlich Kurven tauchen auch bei dem Metamagneten  $\text{TbPO}_4$  auf [100]. Dort wird oberhalb von  $H = H_c$  eine Spin-Flop-Phase vermutet. Wird  $T = T_{\text{max}}$  als Wert für die Spin-Flop-Grenze angenommen, kommt man zu einem anderen Verlauf der Grenzlinie  $H_{\text{SF}}(T)$  als in Abb. 6.1. Die SF-Phase erstreckt sich offensichtlich weiter als oben vermutet (siehe Abb. 6.23).

Diese Diskrepanz kann jedoch leicht verstanden werden, wenn die beiden Meßmethoden, d.i. Magnetometrie und Kalorimetrie, verglichen werden. Die Messung der axialen Magnetisierung berücksichtigt nur Beiträge aus der axialen Magnetisierung. Die Kalorimetrie detektiert sämtliche Fluktuationen, sowohl axiale als auch transversale. Offenbar treten starke

Fluktuationen hauptsächlich in den transversalen Komponenten bei Temperaturen  $T_c(H) < T < T_{\max}(H)$  auf. Diese können nicht in  $dM/dT$  vs.  $T$  (Abb. 6.11) gefunden werden.

Als weiteres Merkmal in den  $c_m(T)$ -Kurven erkennt man einen deutlichen scharfen Peak bei  $T = T_1$ . Es ist anzunehmen, daß es sich hier um jenen zusätzlichen Phasenübergang handelt, der auch im reinen  $\text{FeBr}_2$  auftaucht [7]. Im Feldbereich  $1,19 \text{ MA/m} \leq H \leq 2,07 \text{ MA/m}$  ist dieser Peak sichtbar (Abb. 6.19) und nimmt mit steigendem Feld in seiner Schärfe noch zu. Dies ist bemerkenswert für ein verdünntes System, in dem man eigentlich eher eine Verschmierung erwartet.

Wie im Kapitel 3 festgestellt wurde, sind hauptsächlich transversale Spin-Komponenten für den Phasenübergang bei  $T = T_1$  verantwortlich. Man kommt somit unmittelbar zu dem Schluß, daß die Zufallsfelder des verdünnten Antiferromagneten im axialen Feld (DAFF) nicht an die transversalen Spin-Komponenten ankoppeln. Dies ist in unserem Fall auch durchaus anzunehmen, da nur ein axiales Feld ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ ) anliegt und gemäß dem Ausdruck 5.3 das effektive Zufallsfeld,  $h$ , mit dem homogenen angelegten Feld,  $H$ , skaliert, d.h.  $h \propto H$ . Da  $H_{\text{pl}} \approx 0$ , folgt auch  $h_{\text{pl}} \approx 0$ .

Unverständlich ist das Fehlen eines Peaks der nicht-kritischen Fluktuationen, der jedoch deutlich in der Magnetisierung sowie der Suszeptibilität gefunden wird (Kap. 6.1). Bei  $H = 1,19$  bis  $1,99 \text{ MA/m}$  (Abb. 6.16) ist lediglich der Peak bei  $T_1$  zu erkennen. Dies ist unterschiedlich zu den Ergebnissen am reinen  $\text{FeBr}_2$  [7]. Dort ist der scharfe Peak bei  $T = T_1$  auf einem breiteren aber deutlichen Peak bei  $T = T_-$  aufgesetzt. Hier jedoch ist nur für den Fall  $H = 2,07 \text{ MA/m}$  (Kurve 1 in Abb. 6.19) eine schwache Aufwölbung der  $c_m$ -Kurve in der Nähe von  $T = T_1$  zu erkennen. Für den Unterschied zwischen den magnetometrischen und kalorimetrischen Ergebnissen ist zur Zeit noch keine Erklärung vorhanden.

Abbildung 6.20 zeigt zwei Kurven,  $c_m$  vs.  $T$ , bei  $H = 1,79 \text{ MA/m}$ , wobei im ersten Fall im Nullfeld gekühlt und dann im Feld mit steigender Temperatur (ZFC) und im zweiten Fall im Feld mit sinkender Temperatur gemessen wurde (FC). Die kritische Temperatur,  $T_c$ , wird gut reproduziert. Im Gegensatz dazu, ist sowohl in der ZFC-, als auch in der FC-Kurve der Peak bei  $T = T_1$  scharf. Man findet:  $T_{1, \text{ZFC}} = 7,54 \text{ K}$  und  $T_{1, \text{FC}} = 7,48 \text{ K}$ , also:  $\Delta T = 0,06 \text{ K}$ .

Die Annahme einer Hysterese ist, bei Betrachtung der übrigen Meßpunkte, durchaus angebracht. Wenn es eine Hysterese ist, so wäre die Vermutung gestützt, daß es sich bei  $T = T_1$  um einen Phasenübergang 1. Ordnung handelt.

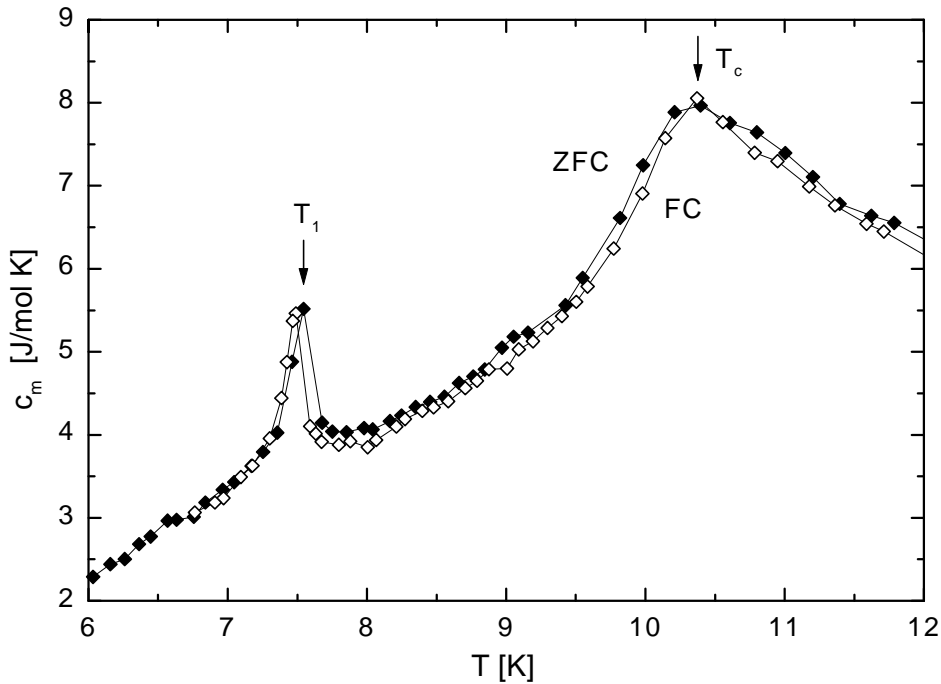


Abb. 6.20 Magnetische spezifische Wärmekapazität,  $c_m$  vs.  $T$ , bei  $H = 1,79$  MA/m. Im ersten Fall wurde im Nullfeld abgekühlt und dann im Feld geheizt (ZFC, schwarze Symbole) und im zweiten Fall wurde im Feld abgekühlt (FC, offene Symbole).

Abbildungen 6.21 und 6.22 zeigen Kurven von  $c_m$  als Funktion der Feldstärke,  $H$ . Bei niedrigen Temperaturen ( $T = 1$  K) ist ein relativ schwaches und strukturloses Maximum zu erkennen. Ein Art Kante bei  $H \approx 2,25$  MA/m wird mit der Feldstärke  $H_{c1}$  (vgl. Abb. 6.1) identifiziert. Diese niedrige Amplitude der  $c_m(H)$ -Kurve bei niedrigen Temperaturen wurde bereits bei Messungen am reinen  $\text{FeBr}_2$  beobachtet [101]. Dieses Verhalten kann relativ einfach anhand der Clausius-Clapeyron-Gleichung [102] verstanden werden. Aus der Tatsache, daß die Phasenlinie 1. Ordnung im  $H$ - $T$ -Phasendiagramm zu  $T \rightarrow 0$  hin waagrecht verläuft, folgt, daß  $dH/dT = 0$  und somit auch, daß die latente Wärme verschwindet,  $\Delta Q = 0$ . Dies impliziert dann gerade  $c = 0$ .

Unter Erhöhung der Temperatur, wächst die Amplitude an, und bei  $T = 3,5$  K zeigt sich ein Peak bei  $H \approx 2,19$  MA/m. Dieser Peak wird mit dem zusätzlichen Phasenübergang bei  $H_1(T)$  identifiziert. Mit weiter steigender Temperatur zeichnet sich ein breiterer Peak bei  $H = H_+$  ab. Dieser korrespondiert mit großer Wahrscheinlichkeit mit dem Peak der nicht-kritischen Fluktuationen bei  $H_+(T)$ .

Bei  $T = 6$  K sind sogar die drei charakteristischen Merkmale bei  $H = H_-$ ,  $H_1$  und  $H_+$  zu erkennen. Die nicht-kritischen Fluktuationen erscheinen hier als breiter Peak, auf dem der scharfe Peak des zusätzlichen Phasenübergangs aufgesetzt ist. Für höhere Temperaturen ist auch der kritische Peak bei  $H = H_c$  zu erkennen.

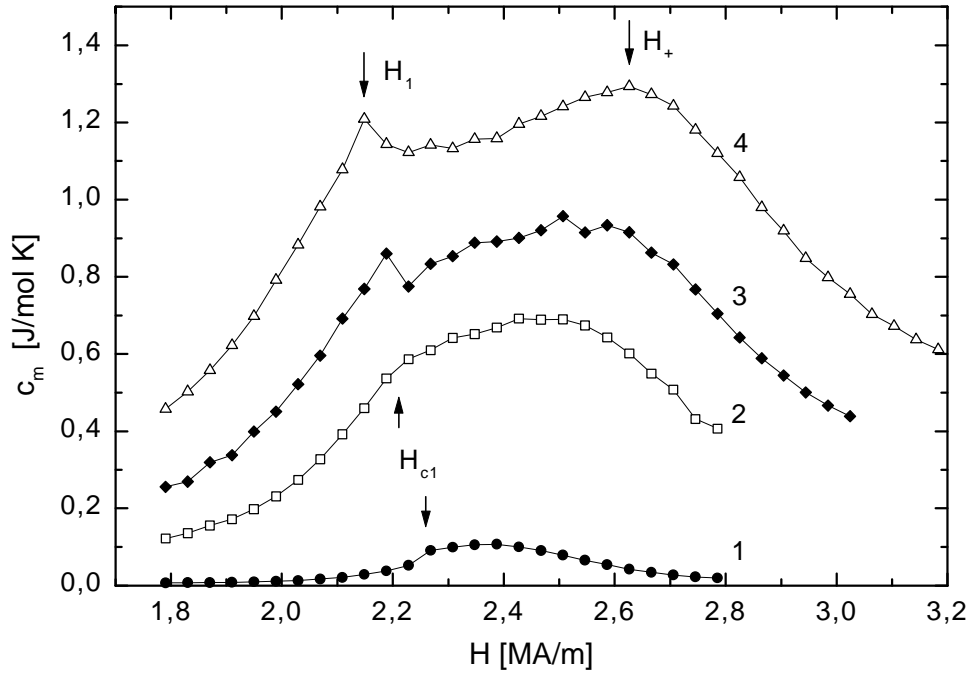


Abb. 6.21 Magnetische spezifische Wärmekapazität,  $c_m$  vs.  $H$ , bei  $T = 1,0$  (1),  $3,0$  (2),  $3,5$  (3) und  $4,0$  K (4). Der Pfeil bei  $H = H_{c1}$  markiert an den Kurven 1 und 2 eine Art Kante.

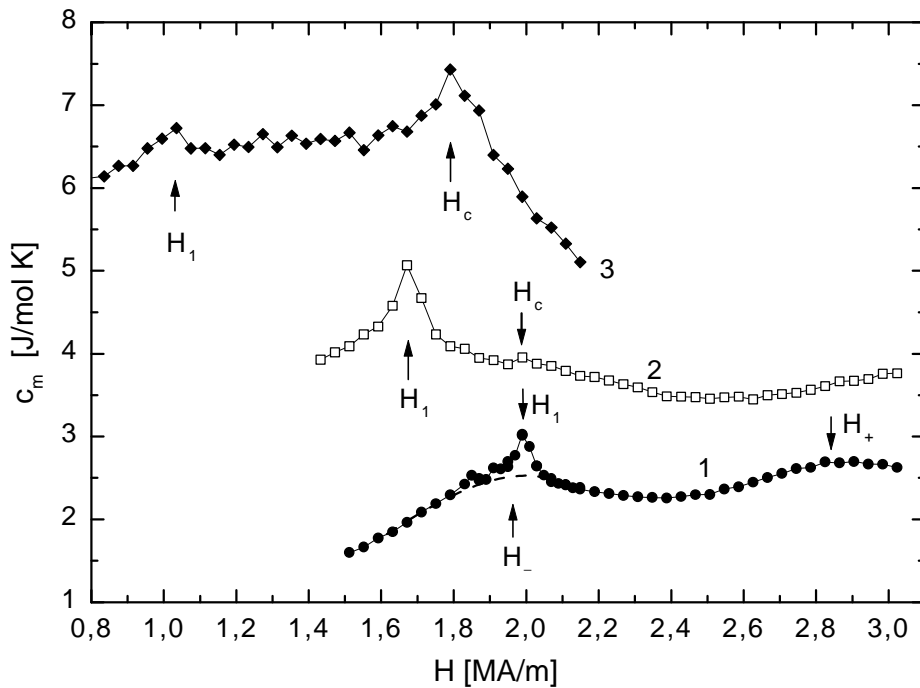


Abb. 6.22 Magnetische spezifische Wärmekapazität,  $c_m$  vs.  $H$ , bei  $T = 6,0$  (1),  $8,0$  (2) und  $10,0$  K (3). Die Pfeile markieren sichtbare Peaks bei  $H = H_1$ ,  $H_c$  oder  $H_+$ . Bei Kurve 1 ist der vermutete Verlauf ohne Peak bei  $H_1$  angedeutet (gestrichelte Linie).

Diese Ergebnisse bestätigen gut die vorangehenden, wie es auch im zusammenfassenden Phasendiagramm in Abb. 6.23 zu sehen ist. Offen bleibt die Frage, warum die nicht-kritischen Fluktuationen durchaus in Feld-Scans zu finden sind, während sie sich in Temperatur-Scans kaum manifestieren.



## 6.3 Zusammenfassung

Die Ergebnisse aus Kap. 6.1 und 6.2 können in einem gemeinsamen Phasendiagramm dargestellt werden (Abb. 6.23). Dabei wurden nicht alle Punkte aus den magnetometrischen Messungen übernommen. An der Existenz und Lage der Linien,  $H_-(T)$ ,  $H_c(T)$  und  $H_+(T)$ , können kaum Zweifel bestehen. Nach wie vor ungeklärt ist die Grenzlinie der Spin-Flop-Phase,  $H_{SF}(T)$ . Aus den magnetometrischen und kalorimetrischen Messungen ergibt sich der in Abb. 6.23 dargestellte Verlauf. Ob es sich wirklich um eine „Phase“, oder um einen „Bereich“ mit kurzreichweitiger transversaler Spinordnung handelt, kann hier nicht entschieden werden. Es gilt auch festzuhalten, daß diese Spin-Flop-Phase zu tiefen Temperaturen in eine metamagnetische Mischphase (AF+PM) übergeht, deren Grenzen wie erwartet durch die Verdünnung verschmiert sind [85].

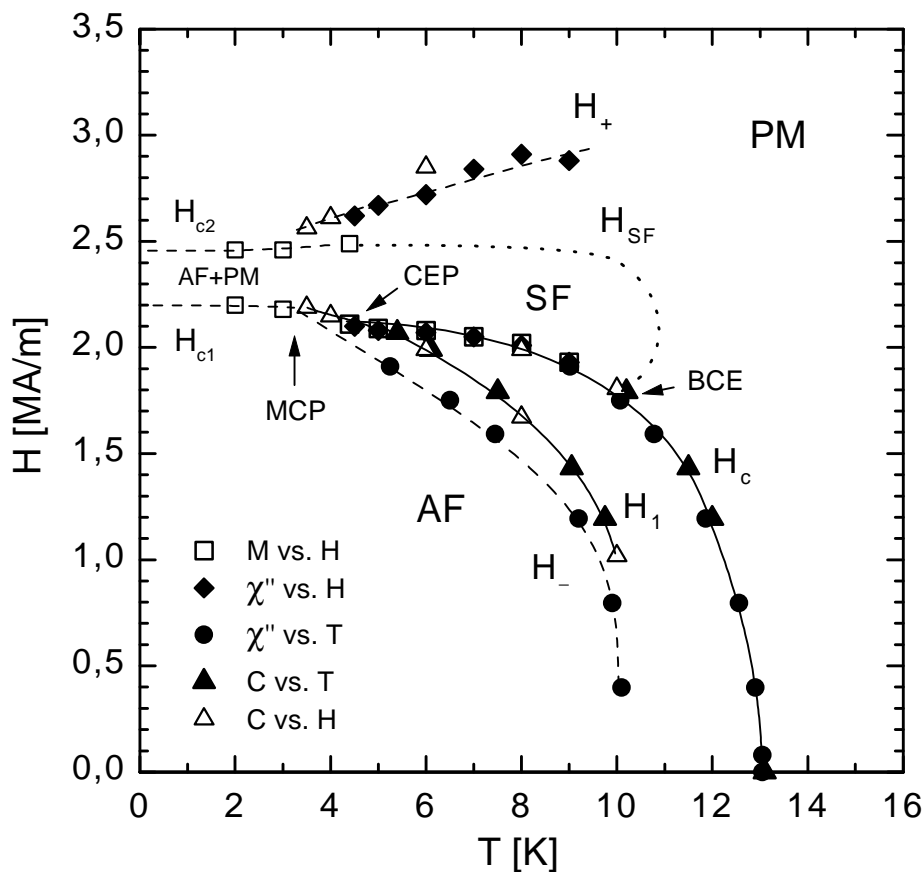


Abb. 6.23  $H$ - $T$ -Phasendiagramm aus den magnetometrischen (Quadrate, Rauten und Kreise) sowie kalorimetrischen Messungen (Dreiecke). MCP markiert einen multikritischen Punkt bei  $T_{MCP} \approx 3,3$  K, CEP den Treffpunkt der  $H_c$ - und  $H_1$ -Linie bei  $T \approx 4,6$  K und BCE einen bikritischen Endpunkt bei  $T_{BCE} \approx 9,8$  K und  $H_{BCE} \approx 1,8$  MA/m.

Ebenso kann die Existenz der Phasenlinie 1. Ordnung,  $H_1(T)$ , als gesichert gelten. Diese Phasenlinie hat einen sehr ähnlichen Verlauf zu der im  $\text{FeBr}_2$  (vgl. Abb. 2.10) Überhaupt erinnert die Aufeinanderfolge der Linien  $H_-(T)$ ,  $H_1(T)$  und  $H_c(T)$  stark an das reine System.

Die Unterschiede zum  $\text{FeBr}_2$  sind folgendermaßen zusammengefaßt:

1.) Die Phasenlinie,  $H_c(T)$ , hat nicht mehr den charakteristischen aufgewölbten Verlauf. Die Entropie-Stabilisierung der AF-Phase, die im  $\text{FeBr}_2$  zu jener Aufwölbung geführt hat, scheint hier nicht mehr zu greifen. Eine plausible Erklärung wäre, daß durch die Verdünnung die Anisotropie reduziert wird. In Begriffen des Hamiltonoperators heißt es, daß die Einzelionenanisotropie-Konstante,  $D$ , kleiner wird (vgl. Gl. 2.1 und Tab. 2.1). Dies würde auch das Auftreten einer Spin-Flop-Phase erklären.

2.) Es existiert eine Art Spin-Flop-Phase mit einem bikritischen Endpunkt (BCE), mit  $T_{\text{BCE}} \approx 9,8 \text{ K}$  und  $H_{\text{BCE}} \approx 1,8 \text{ MA/m}$ .

3.) Es existieren zwei charakteristische Punkte im Phasendiagramm, die beide multikritische Punkte sein könnten. Zum einen, findet man einen Punkt, in dem sich die Linien  $H_{c1}(T)$ ,  $H_-(T)$  und  $H_1(T)$  treffen, d.i. bei  $T \approx 3,3 \text{ K}$  und  $H \approx 2,19 \text{ MA/m}$ . Dieser Punkt wird, in Anlehnung an das Phasendiagramm von  $\text{FeBr}_2$ , als multikritischer Punkt (MCP) bezeichnet. Ferner findet man einen zweiten charakteristischen Punkt bei  $T \approx 4,6 \text{ K}$  und  $H \approx 2,11 \text{ MA/m}$ , in dem sich die Linien  $H_1(T)$  und  $H_c(T)$  treffen. Diese Temperatur von  $4,6 \text{ K}$  ist gerade diejenige des multikritischen Punktes im  $\text{FeBr}_2$ . Ein Zusammenhang kann hier vermutet jedoch schwerlich verstanden werden. Vermutlich handelt es sich hier um einen kritischen Endpunkt (CEP).