

KfK 4175  
Dezember 1986

**Das magnetische Verhalten  
im Mischkristallsystem  
 $\text{Rb}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_4$  auf der  
antiferromagnetischen Seite  
( $x < 0.5$ )**

E. Naumann  
Institut für Nukleare Festkörperphysik

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Festkörperphysik

KfK 4175

Das magnetische Verhalten im Mischkristallsystem  
 $\text{Rb}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_4$  auf der antiferromagnetischen Seite  
( $x < 0.5$ )\*

Ernst Naumann

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

---

\*vom Fachbereich Geowissenschaften der Philipps-Universität  
Marburg/Lahn genehmigte Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## ZUSAMMENFASSUNG

Das magnetische Verhalten im Mischkristallsystem  $\text{Rb}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_4$  wird auf der manganreichen Seite ( $0 \leq x < 0.41$ ) durch antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen geprägt. Im angegebenen Konzentrationsbereich treten zwei antiferromagnetische Phasen mit unterschiedlicher Spinorientierung auf. Die magnetischen Momente liegen im Bereich  $0 \leq x < 0.05$  (AF1-Phase) parallel zur kristallographischen c-Richtung (easy-axis Antiferromagnet). Ab ca. 5% Chrom-Zusatz in  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  werden als Folge des zunehmenden Einflusses der Einzelionenanisotropie der  $\text{Cr}^{2+}$ -Ionen die Momente in die a-b-Ebene senkrecht zur c-Richtung gedreht (AF2-Phase, erzwungener easy-plane Antiferromagnet). Der Übergang verläuft dabei nicht abrupt, sondern vollzieht sich kontinuierlich innerhalb einer sogenannten "Oblique-Antiferromagnetischen Phase" (OAF-Phase) im Konzentrationsbereich  $0.053 \leq x \leq 0.055$ . Bei höheren Cr-Konzentrationen wird der planare Antiferromagnetismus durch ferromagnetische Beiträge überlagert und die AF-Struktur mehr und mehr destabilisiert.

Das kritische magnetische Verhalten bei einer Probe mit  $x=0.237$  ist von den dominanten zweidimensionalen magnetischen Wechselwirkungen in der (001)-Ebene bestimmt. Es treten zwei verschieden große Nahordnungsbereiche auf, deren Durchmesser (Korrelationslängen) bei  $T=T_N$  maximal werden.

Im mittleren Konzentrationsbereich von  $\text{Rb}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_4$  zeigt sich bei einer Probe mit  $x = 0.41$  typisches Spinglasverhalten mit deutlich ausgeprägtem zweidimensionalen Charakter.

THE MAGNETIC BEHAVIOUR IN THE MIXED CRYSTAL SYSTEM  $\text{Rb}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_4$   
AT THE ANTIFERROMAGNETIC SIDE ( $x < 0.5$ )

ABSTRACT

The magnetic behaviour in the mixed crystal system  $\text{Rb}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_4$  at the Mn-rich side ( $0 \leq x < 0.41$ ) is characterized by antiferromagnetic exchange interactions. In the concentration range mentioned above there are two antiferromagnetic phases with different spin orientations. The magnetic moments in the range  $0 \leq x < 0.05$  (AF1 phase) are oriented parallel to the crystallographic c-axis (easy-axis antiferromagnet). At nearly 5% Cr doped in  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  the moments are forced to lie in the ab plane perpendicular to the c-direction because of the increasing influence of the single-ion anisotropy (AF2 phase, forced easy-plane antiferromagnet). This transition does not turn out abruptly, but develops continuously within a so-called "oblique antiferromagnetic phase" (OAF phase) in the concentration range  $0.053 \leq x \leq 0.055$ . At higher Cr-concentrations the planar antiferromagnetism is overlapped by ferromagnetic contributions and the antiferromagnetic structure is destabilized more and more.

The critical magnetic behaviour for a sample with  $x = 0.237$  is characterized by dominant two-dimensional magnetic interactions in the (001)-plane. There are two different areas of short-range order whose diameters (correlation lengths) are getting maximal at  $T = T_N$ .

A sample with  $x = 0.41$  of the middle concentration range of  $\text{Rb}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_4$  shows typical spin glass behaviour with strongly marked two-dimensional character.

<u>INHALTSVERZEICHNIS</u>	<u>Seite</u>
I. EINLEITUNG UND ALLGEMEINE ÜBERSICHT ÜBER DIE ZIELSETZUNG DER ARBEIT .....	1
II. HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER KRISTALLPROBEN .....	4
1. Kristallzüchtung .....	4
2. Untersuchungen zur Qualität der Kristalle mit Neutronenstrahlen .....	7
2.1 Test des Zuchtkörpers .....	7
2.2 Untersuchung der Proben nach dem Laue-Verfahren .....	7
2.3 Kristalltests am Vierkreisdiffraktometer .....	9
3. Chemische Zusammensetzung der Kristalle .....	11
4. Strukturelle Besonderheiten im System $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$ - $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$ .....	12
4.1 Elementarzelle und Kristallstruktur der Mischkristalle .....	12
4.2 Schwingungsverhalten von Cl(1), Cl(2), Mn und Rb .....	15
4.3 Metall-Chlor(2)-Bindungslänge .....	16
III. MAGNETISCHE MESSUNGEN .....	19
1. Ordnungsverhalten magnetischer Systeme .....	19
1.1 Ferromagnetismus .....	19
1.2 Antiferromagnetismus .....	20
1.3 Spinglas .....	22
1.4 Heisenberg-Modell .....	23
1.5 x-y-Modell .....	23
1.6 Ising-Modell .....	24
2. Meßapparatur .....	25
3. Meßergebnisse .....	26
3.1 Magnetisierungsverhalten der Endglieder $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$ (x=1) und $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$ (x=0) .....	26
3.1.1 $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$ -Feldabhängigkeitsmessung .....	26
3.1.2 $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$ .....	28
3.1.2.1 Feldabhängigkeitsmessung .....	28
3.1.2.2 Temperaturabhängigkeits- messung .....	30
3.1.2.3 Korrektur von paramag- netischen Verunreinigungen .....	32

3.2	Magnetisches Verhalten von Proben mit kleiner Cr-Dotierung ( $0 < x < 0.05$ ) aus der AF1-Phase .....	32
3.2.1	Orientierung der Probe zur Magnetfeldrichtung .....	32
3.2.2	Feldabhängigkeitsmessung .....	34
3.2.3	Temperaturabhängigkeitsmessung .....	36
3.2.4	Magnetisches H-T-Phasendiagramm für $x=0.034$ .....	38
3.3	Magnetisches Verhalten von Proben mit $0.05 < x < 0.25$ .....	44
3.3.1	Orientierung der Probe zur Magnetfeldrichtung .....	44
3.3.2	Feldabhängigkeit .....	46
3.3.3	Magnetisches H-x-Phasendiagramm.....	49
3.3.4	Temperaturabhängigkeit .....	51
3.3.5	23% Chrom in $Rb_2MnCl_4$ .....	53
IV.	ELASTISCHE UND QUASIELASTISCHE NEUTRONENSTREU EXPERIMENTE .....	56
1.	Grundlagen der Neutronenstreuung .....	56
2.	Das zweidimensionale und dreidimensionale magnetische Ordnungsverhalten für eine Probe mit $x = 0.237$ auf der antiferromagnetischen Seite..	62
2.1	Quasielastische Neutronenstreuexperimente .....	62
2.1.1	Beschreibung der quasielastischen Intensitätsverteilung mit einer einzigen Gauß-Lorentz-Faltungsfunktion .....	62
2.1.2	Beschreibung der quasielastischen Intensitätsverteilung mit zwei Gauß-Lorentz-Faltungsfunktionen .....	67
2.1.3	Das zweidimensionale magnetische Ordnungsverhalten .....	72
2.2	Elastische Neutronenstreuexperimente.....	74
3.	Die quasielastischen Neutronenstreuexperimente an einer Probe mit $x = 0.405$ .....	79
3.1	Rein elastische Messungen .....	79
3.2	Constant-Q-Scans .....	80
3.3	Das zweidimensionale magnetische Ordnungsverhalten .....	82
3.4	Schlußfolgerungen aus den Streuexperimenten an der Probe mit $x = 0.405$ .....	83



V. DAS MAGNETISCHE T-X-PHASENDIAGRAMM IM SYSTEM Rb <sub>2</sub> Cr <sub>x</sub> Mn <sub>1-x</sub> Cl <sub>4</sub> AUF DER ANTIFERROMAGNETISCHEN SEITE .....	84
VI. ZUSAMMENFASSUNG .....	87
VII. LITERATURVERZEICHNIS .....	89

# I. EINLEITUNG UND ALLGEMEINE ÜBERSICHT ÜBER DIE ZIELSETZUNG DER ARBEIT

Das große Interesse an quasi-zweidimensionalen magnetischen Systemen perowskitähnlicher Schichtstrukturen vom  $K_2NiF_4$ -Typ (Raumgruppe I4/mmm) hat sich in letzter Zeit in zahlreichen Arbeiten niedergeschlagen:

- Diamagnetische Verdünnungen von Antiferromagneten wie  $Rb_2Mn_{1-x}Mg_xF_4$  /1,2,3/ und  $Rb_2Co_{1-x}Mg_xF_4$  /4,5/.
- Diamagnetische Verdünnung von Ferromagneten wie  $K_2Cu_{1-x}Zn_xF_4$  /6/.
- Mischung zweier Antiferromagneten mit konkurrierender Anisotropie wie  $K_2Mn_{1-x}Fe_xF_4$  /7/,  $Rb_2Mn_{1-x}Ni_xF_4$  /8/ und  $K_2Co_{1-x}Fe_xF_4$  /9,10/.

Das Mischkristallsystem  $Rb_2Cr_xMn_{1-x}Cl_4$  zeichnet sich durch konkurrierende Austauschwechselwirkungen und konkurrierende Anisotropien aus. Durch die 3d-Übergangsmetallionen  $Cr^{2+}$  bzw.  $Mn^{2+}$  wird das magnetische Verhalten seiner beiden Endglieder  $Rb_2CrCl_4$  und  $Rb_2MnCl_4$  bestimmt. Während das Chrom-Endglied ferromagnetisches Verhalten unterhalb der Curie-Temperatur  $T_C = 52.8$  K /11/ bzw.  $T_C = 52.8(5)$  K /12/ zeigt, stellt sich bei  $Rb_2MnCl_4$  unterhalb der Néel-Temperatur  $T_N = 55.0(2)$  K /13/ eine antiferromagnetische Ordnung ein. Andere Autoren geben  $T_N = 57.0(5)$  K /14/ bzw.  $T_N = 54.8(3)$  K /15/ an.

Im Falle von  $Rb_2CrCl_4$  spricht man von einem "easy-plane" Ferromagneten, da sich die magnetischen Momente bevorzugt in der Ebene senkrecht zur c-Achse ((001)-Fläche) einstellen, im Falle von  $Rb_2MnCl_4$  von einem "easy-axis" Antiferromagneten, da sich die magnetischen Momente bevorzugt parallel zur c-Achse ([001]-Richtung) anordnen. Hierfür sind unterschiedlich starke Anisotropieenergien verantwortlich.

Über Kristallstruktur und magnetische Ordnung bei Mischkristallen aus dem gesamten System  $Rb_2Cr_xMn_{1-x}Cl_4$  wurde bereits in der Dissertation von G. Münnhoff berichtet /16/. Danach kri-

stallisieren Proben auf der chromreichen Seite analog zum Endglied  $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$  in einer Überstruktur des  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typs mit der Raumgruppe  $\text{Bbcm}$  /17/. Hierbei verursachen die Jahn-Teller instabilen  $\text{Cr}^{2+}$ -Ionen eine Verzerrung der Metall-Halogen-Oktaeder. Diese Jahn-Teller-Störung tritt für  $x \gtrsim 0.6$  auf und wird mit steigendem Cr-Gehalt größer /17/.

$\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  kristallisiert in der  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Struktur mit der Raumgruppe  $\text{I4/mmm}$  /18/. Auf der manganreichen Seite sowie im mittleren Konzentrationsbereich  $0.41 < x < 0.59$  wurde keine Überstruktur gefunden /16/.

### Ziel der Arbeit

Ziel der Arbeit war es, die konkurrierenden magnetischen Wechselwirkungen und konkurrierenden Anisotropien des Systems  $\text{Rb}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_4$  im Bereich kleiner Cr-Dotierungen ( $0 \leq x < 0.13$ ) genauer zu untersuchen. In der hier vorliegenden Arbeit wird über die beiden auftretenden magnetischen Phasen mit unterschiedlicher Ausrichtung der magnetischen Momente berichtet. Anhand von Magnetisierungsmessungen an Einkristallen werden Aussagen über das Ordnungsverhalten in Abhängigkeit von der Konzentration, der Temperatur und dem äußeren Magnetfeld gewonnen. Die Ergebnisse lassen sich in entsprechenden H-x- und H-T-Phasendiagrammen zusammenfassen.

An einem ausgewählten Kristall mit  $x = 0.237$  werden Resultate aus elastischen und quasielastischen Neutronenstreuexperimenten vorgestellt, die Auskunft über das zwei- und dreidimensionale magnetische Ordnungsverhalten geben. Entsprechende kritische Exponenten  $\nu$  und  $\beta$  werden bestimmt.

Für das genannte System wurde im mittleren Konzentrationsbereich ein zweidimensionales Spinglasverhalten vermutet. G. Münnhoff hatte an einer Probe aus diesem Bereich keine magnetischen Bragg-Reflexe gefunden /16/. An einer Kristallprobe mit  $x = 0.405$  wird dieses spezielle magnetische Nahordnungsverhalten durch quasielastische und inelastische Neutronenstreuung

untersucht. Die den Spinglaszustand charakterisierenden Größen werden aus den Meßdaten ermittelt. Alle bisher zugänglichen und in dieser Arbeit bestimmten Néel-Temperaturen werden in einem magnetischen T-x-Phasendiagramm zusammengestellt.

## II. HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER KRISTALLPROBEN

### 1. Kristallzüchtung

Für die Herstellung der Mischkristalle aus dem System  $\text{Rb}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_4$  wurden die in Pulverform vorliegenden Ausgangssubstanzen  $\text{RbCl}$ ,  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{CrCl}_2$  von der Firma Merck-Schuchardt eingesetzt.

Reinheitsgrade und Schmelzpunkte  $T_s$  sind in nachfolgender Tabelle 1 aufgeführt:

Substanz	Reinheitsgrad	$T_s$ / K
RbCl	p. a.	991
CrCl <sub>2</sub>	95%	923
MnCl <sub>2</sub>	99%	1097

Tabelle 1 Reinheitsgrade und Schmelzpunkte der Ausgangssubstanzen

Zur besseren Handhabung der Pulversubstanzen wurden diese einzeln im Hochvakuum aufgeschmolzen.

Für die Synthese der Mischkristalle wurde ein Teil dieser Substanzen in eine ausgeheizte Quarzampulle eingefüllt. Dabei war das Mengenverhältnis stöchiometrisch auf die jeweils gewünschte Cr-Konzentration  $x$  abgestimmt. Unter einem Vakuum von ca.  $10^{-5}$  mbar wurde diese Quarzampulle auf 473 K erhitzt und zugeschmolzen.

In einem horizontal angeordneten, drehbaren Einzonenofen wurde durch Aufschmelzen bei ca. 1020 K die gewünschte Verbindung hergestellt. Die Züchtung erfolgte dann in einer neuen Ampulle.

Aus den von Seifert et al. /19/ aufgestellten Phasendiagrammen der Systeme  $\text{RbCl-MnCl}_2$  und  $\text{RbCl-CrCl}_2$  geht hervor:

$\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  schmilzt bei 735 K inkongruent,  
 $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$  schmilzt bei 824 K kongruent.

Hieraus folgt für die Kristallzucht, daß die Bildung großer homogener Mischkristalle auf der manganreichen Seite des Mischkristallsystems  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4\text{-Rb}_2\text{CrCl}_4$  durch das inkongruente Schmelzverhalten des Mn-Endgliedes erschwert wird. Außerdem neigen diese Verbindungen zur Unterkühlung ( $\Delta T \sim 20\text{-}30$  K), was zusätzlich Schwierigkeiten bereiten kann.

Die Zuchtversuche erfolgten nach der Bridgman-Stockberger Methode in einem Zweizonenofen vertikaler Anordnung. Dabei stand die Ampulle in einem Quarzrohr, bewegt wurde der Ofen. Die Phasengrenze fest/flüssig war durch ein Sichtfenster gut zu beobachten, da sich flüssige und feste Phase deutlich in der Farbe unterscheiden.

Mit folgenden, in Tabelle 2 aufgeführten Parametern wurden die Züchtungsversuche durchgeführt:

Aufheizrate des Ofens	50 K/h
Verschiebungsgeschwindigkeit des Ofens	(0.1 - 0.5) mm/h
Temperaturgradient des Ofens	25 K/cm
Abkühlrate des Ofens	(2-5) K/h

Tabelle 2 Parameter bei der Kristallzuchtung

Es gelang, größere Einkristalle auf der Mn-reichen Seite sowie im mittleren Konzentrationsbereich ( $x \cong 0.5$ ) herzustellen. Das Ergebnis von G. Munninghoff einer lückenlosen Mischkristall-

bildung wurde für den oben angesprochenen Bereich bestätigt /16/.

Die Proben sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Alle Arbeitsvorgänge wurden deshalb unter sorgfältig gereinigtem Schutzgas (He, Ar) in einem Handschuhkasten durchgeführt.

Die Kristalle besitzen gute Spaltbarkeit nach (001). Da die Wechselwirkung von Schicht zu Schicht sehr schwach ist, können Kristallbereiche leicht gegeneinander verkippen. Dies gilt sowohl für das Wachstum als auch für die mechanische Bearbeitbarkeit der Proben. Ein büschelförmiges Auffächern der Schichten in den Randbereichen bei der Präparation war nicht zu vermeiden. So ist es bisher nicht gelungen, die für Röntgenuntersuchungen notwendigen kleinen Proben mit einem Volumen von ca.  $10^{-2} \text{ mm}^3$  zu erhalten.

Kristalle bis zu einem Volumen von ca.  $400 \text{ mm}^3$  konnten herauspräpariert werden, die für elastische und quasielastische Neutronenstreuexperimente Verwendung fanden. Diese Proben wurden zum Schutz gegen Feuchtigkeit in Aluminium-Kapseln der Wandstärke 0.1 - 0.2 mm unter He-Atmosphäre gasdicht eingeschlossen.

Für magnetische Messungen wurden die plättchenförmigen, rechteckig geschnittenen Proben in ein lösungsmittelfreies Epoxidharz (CIBA-GEIGY, Araldit D, Härter HY 956) eingebettet. Typische Kristallabmessungen waren  $5 \times 5 \times 1.5 \text{ mm}^3$ .

Die Farbe der Plättchen ändert sich von hellorange beim Mn-Endglied nach dunkelbraun mit zunehmender Cr-Beimischung. Zwischen gekreuzten Polarisatoren zeigten die transparenten Kristallplättchen einheitliche Auslöschung (optische Achse parallel c-Achse).

## 2. Untersuchungen zur Qualität der Kristalle mit Neutronenstrahlen

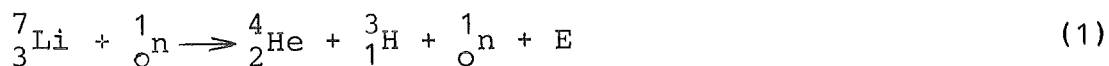
### 2.1 Test des Zuchtkörpers

Um erste Informationen über Größe, Lage und Orientierung einzelner Einkristallbereiche in den Zuchtkörpern erhalten zu können, wurde ein Teil der Ampullen am Vierkreisdiffraktometer P110 des Orphée-Reaktors / C.E.N. Saclay untersucht (siehe auch 2.3). Aus der Intensität von ausgewählten Reflexen ließ sich dabei die Größe von einkristallinen Bereichen abschätzen. Aus den erhaltenen Diffraktionswinkeln  $\chi$  und  $\phi$  konnte die Orientierung der Individuen im Zuchtkörper bestimmt werden. Dabei zeigte sich, daß die kristallographische c-Achse normalerweise senkrecht zur Zuchtrichtung orientiert ist. In der Regel konnten 2-4 große Einkristallbereiche lokalisiert werden. Um die Perfektion dieser Bereiche zu überprüfen, wurde die Linienform der Reflexe durch  $\omega$ -Scans untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen erlaubten eine gezieltere Vorgehensweise bei der Präparation von großen Einkristallen.

### 2.2 Untersuchung der Proben nach dem Laue-Verfahren

Um die für Magnetisierungsmessungen und Neutronenstreuexperimente präparierten Proben zu testen, wurden am Laue-Diffraktometer G3 für kalte Neutronen in der Neutronenleiterhalle des Orphée-Reaktors/C.E.N. Saclay Rückstrahltaufnahmen gemacht / 20/. Die Proben wurden so justiert, daß die c-Achse parallel zur Einfallrichtung des Neutronenstrahls verlief.

Da Neutronen keine Ladung besitzen und folgedessen einen Film nicht direkt schwärzen können, wird ein Konverter benötigt, der sich vor dem Registrierfilm befindet. Im Konverter führt eine  $n, \alpha$ -Reaktion beim Beschuß mit Neutronen zur Bildung von  $\alpha$ -Strahlen, welche den benachbarten Film schwärzen:





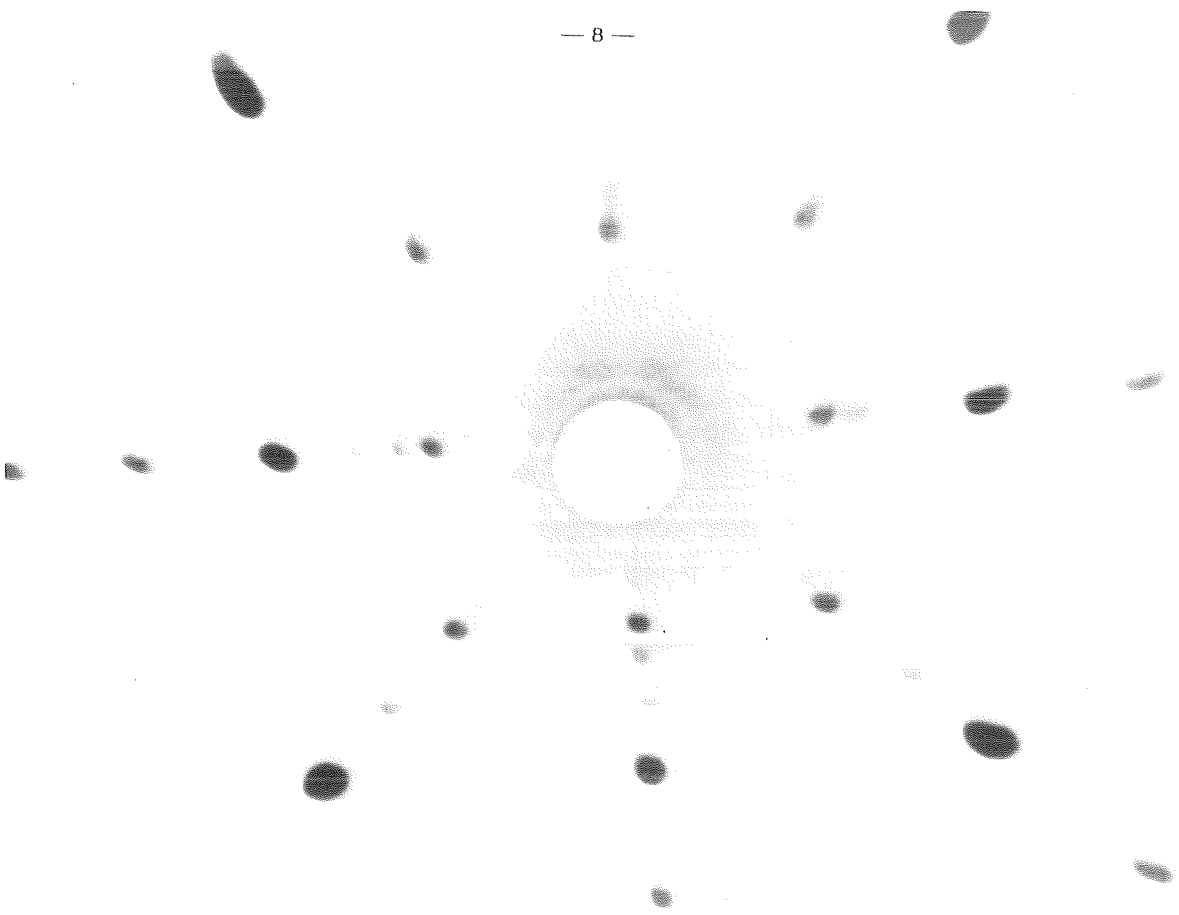


Abb.1 Laue-Rückstrahlaufnahme eines  $\text{Rb}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_4$ -Kristalls ( $x=0.25$ ) mit Orientierung  $c \parallel$  Neutronenstrahl von 3 mm  $\varnothing$

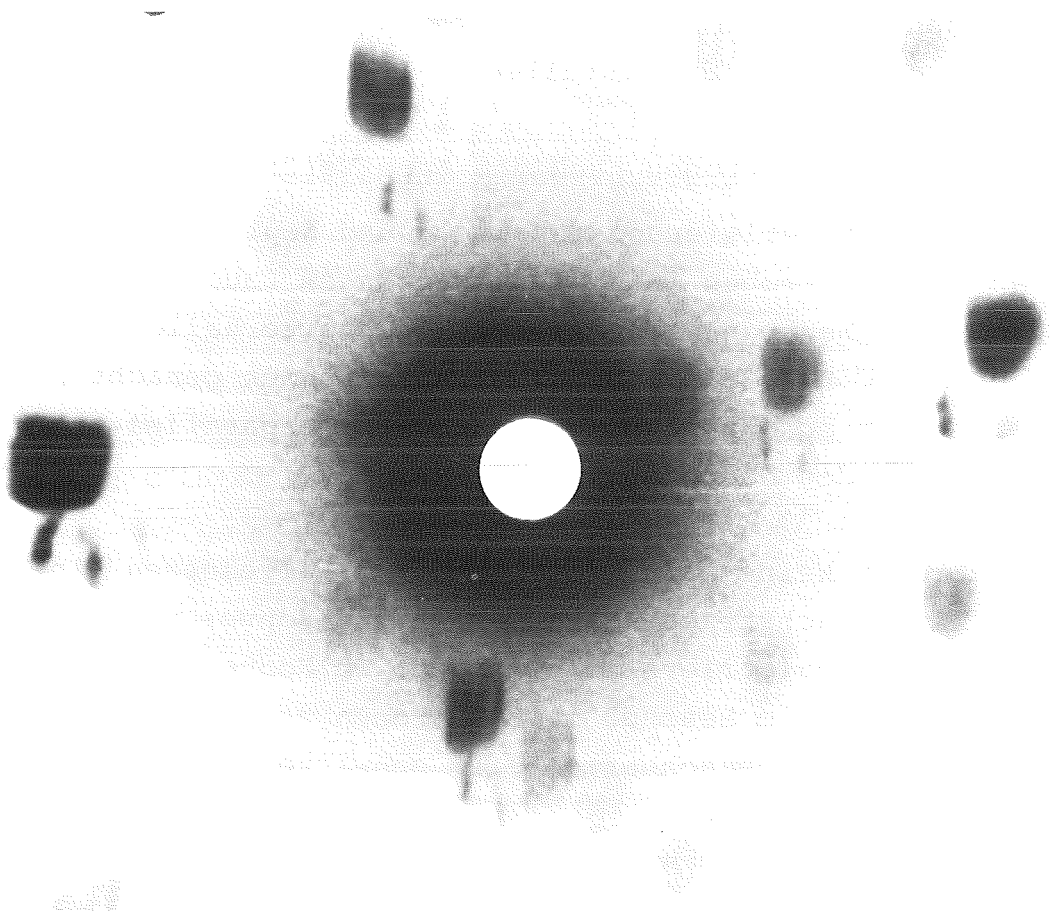


Abb.2 Wie Abb. 2, jedoch mit 15 mm  $\varnothing$  und 20 sec Bestrahlungszeit. Die Orientierung der  $c$ -Achse weicht ca.  $5^\circ$  von der Richtung des Neutronenstrahls ab.

Abb. 1 zeigt eine Neutronen-Laue-Aufnahme eines  $\text{Rb}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_4$ -Kristalls von  $8 \times 15 \times 4 \text{ mm}^3$  mit  $x = 0.25^*$ . Bei dieser Aufnahme wurde eine Bestrahlungszeit von 5 min gewählt, um einen ausreichenden Kontrast zu erzielen. Die Anordnung der Reflexe läßt eine deutliche vierzählige Achse in Übereinstimmung mit der Lauesymmetrie der Raumgruppe  $I4/mmm$  erkennen. Die Schärfe der Reflexe und ihre regelmäßige Anordnung zeichnet den brauchbaren Einkristall aus. Reflexaufspaltungen von mehr als  $2-3^\circ$  sind bereits deutlich zu erkennen. Im Gegensatz zum Laue-Photo in Abb. 1, wobei durch die verwendete Strahlblende von  $3 \text{ mm } \varnothing$  nur ein Teil des Kristalls untersucht wurde, zeigt die Abb. 2, bei der der gesamte Kristall bestrahlt wurde, 3 verschieden orientierte Bereiche in der Probe. Die Form der Reflexe wird durch die Kristalldimensionen bestimmt.

### 2.3 Kristalltests am Vierkreisdiffraktometer

Abschließende Qualitätstests mit Bestimmung der Gitterkonstanten wurden an den Vierkreisdiffraktometern P32 am Siloe-Reaktor (C.E.N. Grenoble) sowie P110 am Orphée-Reaktor (C.E.N. Saclay) durchgeführt. Mit  $\omega$ -Scans wurden dabei die Profile von ausgewählten Reflexen untersucht und die Breite der Mosaikverteilung parallel und senkrecht zur kristallographischen c-Richtung bestimmt.

Abb. 3 zeigt einen in Saclay durchgeführten  $\omega$ -Scan des  $(0\ 2\ 0)$ -Reflexes der Probe mit  $x = 0.25$ , die zuvor mit der Laue-Kamera untersucht wurde (siehe 2.2). Man erkennt deutlich drei gut voneinander getrennte Peaks. Durch Vergleich der Peakintensitäten konnte der Volumenanteil der dominanten Domäne (Peak I) auf ca. 90% der gesamten Probe geschätzt werden. Die Reflexe der drei Domänen konnten individuell zentriert werden. Aus den erhaltenen Diffraktionswinkeln ergaben sich Orientierungsabweichungen von  $3.4^\circ$  und  $4.3^\circ$  zwischen der dominanten Domäne und den beiden kleineren Teilen. Durch systematisches Ausblenden konnten die mißorientierten Bereiche in einer Ecke der Probe lokalisiert und später herausgeschnitten werden. Auf diese Weise war es möglich, besonders große einheitlich gewachsene Probenkristalle für quasielastische und inelastische Neutronenstreuuntersuchungen zu präparieren.

---

\*Die Angabe für x bezieht sich hier auf die Einwaage.

Entsprechend einer anisotropen Mosaikverteilung der Schichtkristalle liegen die Halbwertsbreiten der Reflexprofile typisch zwischen  $0.3^\circ$  und  $0.7^\circ$ .

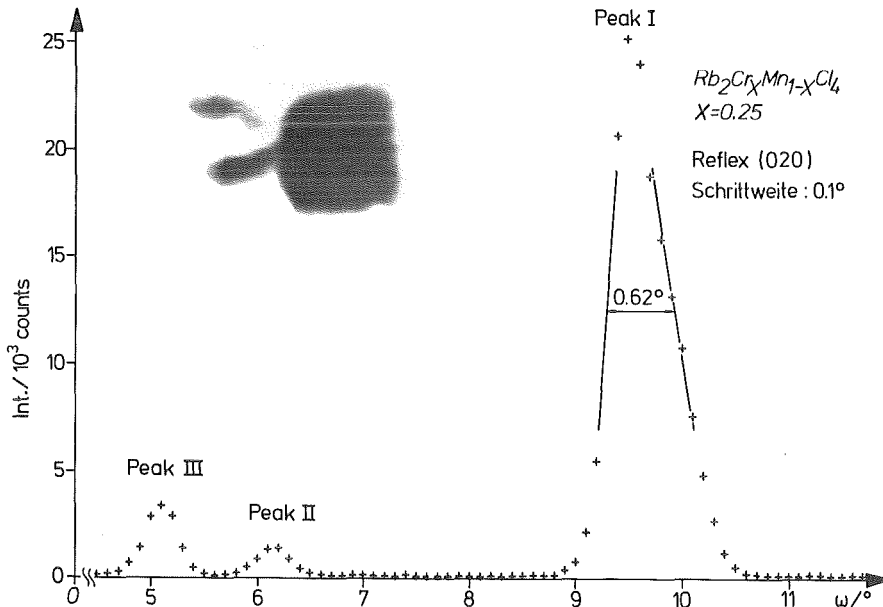


Abb.3  $\omega$ -Scan des (020)-Reflexes eines  $\text{Rb}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_4$ -Kristalls ( $x=0.25$ ) mit drei unterscheidbaren Peaks (I, II, III) gemäß drei verschiedenen großen Domänen mit schwacher Orientierungsabweichung. Der entsprechende Ausschnitt aus der Laue-Aufnahme (Abb. 3) ist in der linken oberen Bildhälfte vergrößert dargestellt.

Für Kristalle ohne Reflexaufspaltungen wurde eine Reihe von starken Reflexen (10-20) aus verschiedenen Raumrichtungen mit Beugungswinkeln  $2\theta$  zwischen  $20^\circ$  und  $50^\circ$  zentriert. Die erhaltenen Winkelpositionen  $2\theta$ ,  $\omega$ ,  $\chi$  und  $\phi$  dienten zur Berechnung der Gitterkonstanten.

Für die Streulängen  $b$  von Cl, Cr, Mn und Rb wurden folgende Werte verwendet /21/:

Streulänge $b/10^{-15}$ m	Cl	Mn	Cr	Rb
	9.5792(8)	-3.73(2)	3.635(7)	7.08(2)

Da schon früher erhebliche Abweichungen in der Cr-Mn-Zusammensetzung in verschiedenen Bereichen der Zuchtkörper von oben nach unten festgestellt worden sind, wurden die verwendeten Proben aus dem mittleren Bereich, der sich durch eine einheitliche Färbung auszeichnet, präpariert. Im unteren Bereich - Keimauslese und Beginn des Kristallwachstums - ist der Cr-Gehalt höher als im oberen Endteil, wobei sich eine opake Restschicht von ca. 5 mm Stärke farblich deutlich absetzt. Bei entsprechend gezogenen Proben wurden auch von P.J. Walker et al. Konzentrationsgradienten gefunden /22/. Die präparierten Proben zeigten für die Cr:Mn-Zusammensetzung eine gute Übereinstimmung mit der Einwaage bei der Kristallzucht.

### 3. Chemische Zusammensetzung der Kristalle

Um die Cr-Konzentration  $x$  in den untersuchten Proben zu bestimmen sowie um das von G. Münnighoff aufgestellte  $\frac{c}{a}$ - $x$ -Diagramm zu überprüfen und zu ergänzen, wurden Strukturanalysen mit Hilfe von Neutronenbeugung am Vierkreisdiffraktometer P110 bei einer Wellenlänge von  $\lambda_N = 0.8311 \text{ \AA}$  durchgeführt. Dabei wurden an 5 Proben ca. 600 Reflexintensitäten im Bereich  $5^\circ < 2\theta < 65^\circ$  ( $(\sin\theta/\lambda_N)_{\text{MAX}} = 0.65$ )  $\text{\AA}^{-1}$  und an 2 Proben ca. 1000 Reflexintensitäten im Bereich  $5^\circ < 2\theta < 85^\circ$  ( $(\sin\theta/\lambda_N)_{\text{MAX}} = 0.81$ )  $\text{\AA}^{-1}$  mittels  $\omega$ -Scan-Technik aufgenommen.

Für die anschließenden Strukturverfeinerungsrechnungen fanden Programmteile aus den Programmsystemen "X-RAY 76" und "PROMETHEUS" Verwendung /23,24/. Bei allen untersuchten Proben (siehe Tabelle 3) wurde das von G. Münnighoff angegebene Strukturmodell mit der Raumgruppe I4/mmm benutzt.

Die Bestimmung der Cr-Konzentration  $x$  erfolgte nach der Formel:

$$x = \frac{b_{\text{eff}}(\text{Me}) - b(\text{Mn})}{b(\text{Cr}) - b(\text{Mn})} \quad , \quad (2)$$

wobei  $b(\text{Mn})$  die Streulänge von Mangan und  $b(\text{Cr})$  die Streulänge von Chrom bedeuten. Bei den Verfeinerungsrechnungen wurde für die gemeinsam besetzte Lage der Metallatome  $b(\text{Mn})$  festgehalten, ein Besetzungsparameter  $PP$  variiert und so eine effektive Streulänge für die Me-Lage bestimmt:

$$b_{\text{eff}}(\text{Me}) = PP \cdot b(\text{Mn}) \quad . \quad (3)$$

Bereits von G. Münnighoff wurde die Abhängigkeit der Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  von der Cr-Konzentration  $x$  bei Raumtemperatur ( $T = 293 \text{ K}$ ) und bei  $T = 15 \text{ K}$  für das Mischkristallsystem  $\text{Rb}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_4$  untersucht und dabei in beiden Fällen lineares Verhalten festgestellt/16/. Nach den neu hinzugekommenen Messungen bei RT auf der Mn-reichen Seite des Systems (siehe Tabelle 3) sind gekrümmte Kurvenverläufe für  $a$  vs.  $x$  bzw.  $c$  vs.  $x$  vertretbar. Umgekehrt wurde die lineare Abhängigkeit im  $\frac{c}{a}$ - $x$ -Diagramm untermauert.

Die konzentrationsabhängigen Gitterkonstanten sind in den Abb. 4 und 5 dargestellt, die Auftragung  $\frac{c}{a}$  vs.  $x$  findet sich in Abb. 6. Die Meßpunkte mit den durch Kästchen markierten Fehlerbalken stammen aus der Dissertation von G. Münnighoff, die Meßpunkte für die Endglieder  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  sowie  $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$  (offene Kreise) aus der Literatur /25/.

#### 4. Strukturelle Besonderheiten im System $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$ - $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$

##### 4.1 Elementarzelle und Kristallstruktur der Mischkristalle

Die Kristallstruktur von  $\text{Rb}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_4$  wurde bereits für den gesamten Mischkristallbereich eingehend in der Dissertation von G. Münnighoff beschrieben. Hier soll noch einmal in einer kurzen

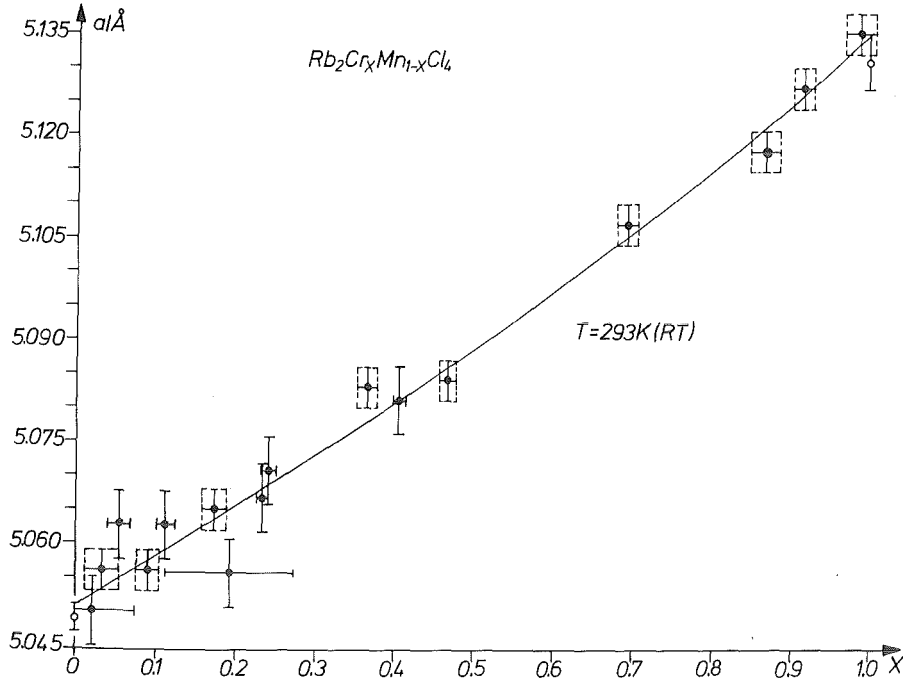


Abb. 4  
Der Gitterkonstanten-  
verlauf von  $a$  im  
System  
 $\text{Rb}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_4$

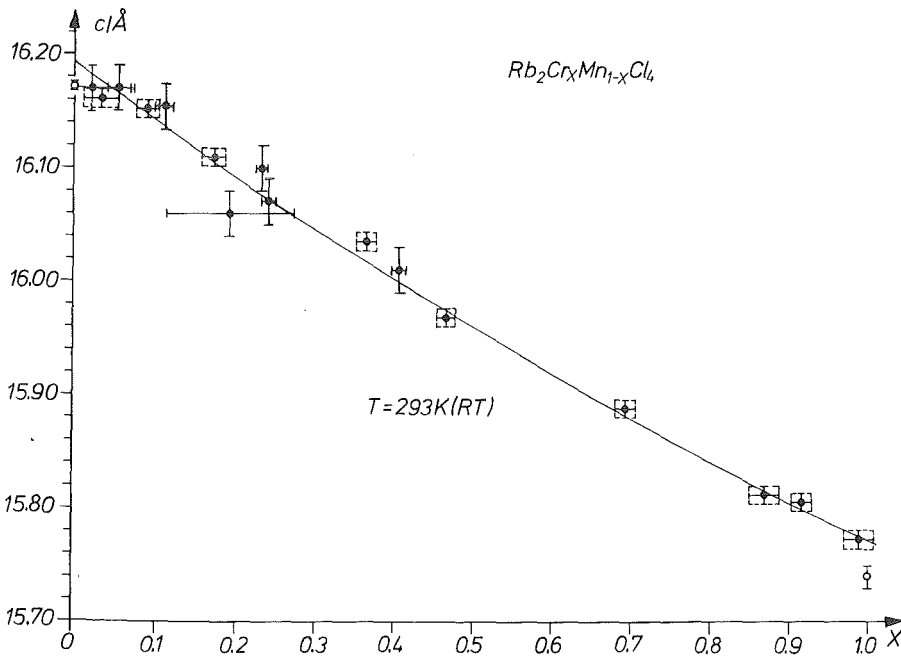


Abb. 5  
Der Gitterkonstanten-  
verlauf von  $c$  im  
System  
 $\text{Rb}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_4$

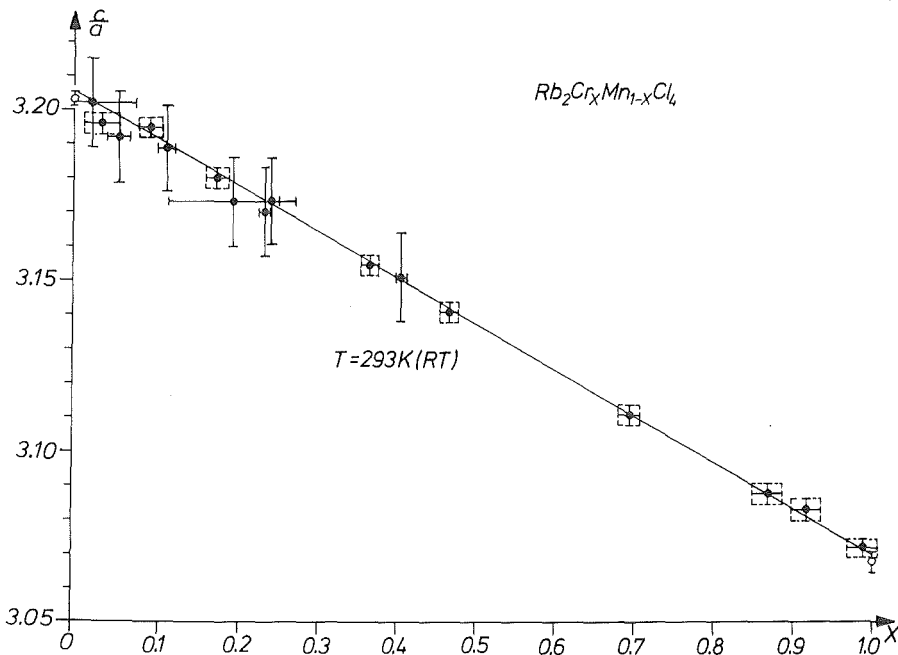


Abb. 6  
Das  $\frac{c}{a}$ -Gitterkonstanten-  
verhältnis im System  
 $\text{Rb}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_4$

Zusammenfassung die  $K_2NiF_4$ -Struktur sowie das strukturelle Phasendiagramm erläutert werden:

Sämtliche Strukturen der Mischkristalle aus dem System  $Rb_2Cr_xMn_{1-x}Cl_4$  können von dem  $K_2NiF_4$ -Typ abgeleitet werden, der in der Raumgruppe  $I4/mmm$  des tetragonalen Kristallsystems beschrieben wird. Während der kubische Perowskit durch ein dreidimensional eckenverknüpftes Gerüst- $MeX_6$ -Oktaeder aufgebaut wird, sind die Metall-Halogen-Oktaeder nur in Schichten zweidimensional eckenverknüpft, wobei benachbarte Schichten um  $1/2, 1/2, 0$  gegeneinander verschoben sind /26/. Abb.7 zeigt die Elementarzelle der perowskit-ähnlichen Schichtstruktur von  $K_2NiF_4$ .

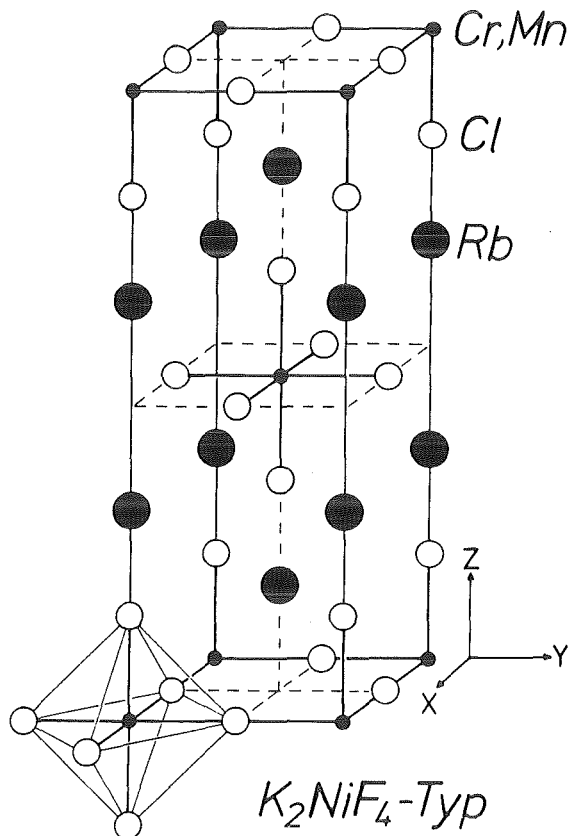


Abb.7

Die Elementarzelle  
der  $K_2NiF_4$ -Struktur

Ein großer Teil der Mischkristalle im System  $Rb_2Cr_xMn_{1-x}Cl_4$ , insbesondere auf der manganreichen Seite ( $0 \leq x < 0.41$ ), besitzt die in Abb. 7 dargestellte  $K_2NiF_4$ -Struktur mit der Raumgruppe  $I4/mmm$ . Demgegenüber kristallisieren die chromreichen Mischkristalle ( $0.59 < x \leq 1.0$ ) in einer orthorhombischen Überstruktur mit der Raumgruppe  $Bbcm$ . Hierbei sind die  $MeCl_6$ -Oktaeder tetragonal geweitet

und so angeordnet, daß die längere und eine kürzere Oktaederachse abwechselnd in Richtung der kristallographischen a- bzw. b-Achse zeigt. Die Chlor-Ionen in den (0 0 1)-Ebenen besetzen somit nicht die Mittelpunktslage zwischen zwei Metallionen wie bei der  $K_2NiF_4$ -Struktur, sondern weichen um einen bestimmten Betrag von dieser Lage in Abhängigkeit von der Cr-Konzentration x ab /27/. Für die Gitterkonstanten a', b' und c' gilt:

$$a' \cong b' \cong a_{K_2NiF_4} \sqrt{2}$$

$$c' \cong c_{K_2NiF_4}$$

Dies führt zu einer Verdopplung der Elementarzelle. Die Oktaederverzerrung wird von den Jahn-Teller instabilen  $Cr^{2+}$ -Ionen verursacht. Die sogenannte antiferrodistortive Anordnung geweiteter  $MeCl_6$ -Oktaeder steht nur dann in Einklang mit dem beobachteten Ferromagnetismus, wenn eine Ordnung von alternierend halbgefüllten  $d_z^2$ - und leeren  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen der  $Cr^{2+}$ -Ionen in den (0 0 1)-Ebenen vorliegt / 16/.

Die kooperative Jahn-Teller-Ordnung wurde für Proben mit  $x \geq 0.69$  beobachtet. Im mittleren Konzentrationsbereich ( $0.41 < x < 0.59$ ) konnte für eine Probe mit  $x = 0.467$  keine Überstruktur nachgewiesen werden / 27/.

#### 4.2 Schwingungsverhalten von Cl(1), Cl(2), Mn und Rb

Aus den Strukturverfeinerungsrechnungen mit anisotropen Temperaturfaktoren  $T_{hkl}$

$$T_{hkl} = \exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2(U_{12}hka^*b^* + U_{13}hla^*c^* + U_{23}klb^*c^*))) \quad (4)$$

ergaben sich die mittleren Auslenkungsquadrate  $U_{11}$ ,  $U_{22}$  und  $U_{33}$  in x-, y- und z-Richtung. Sie sind in Tabelle 3 aufgelistet und bestätigen die Ergebnisse von G. Münninghoff in ihrer Abhängigkeit von der Cr-Konzentration x /16/.



#### 4.3 Metall-Chlor(2)-Bindungslänge

Als weiterer Strukturparameter wurde durch die Verfeinerungsrechnungen in der Raumgruppe I4/mmm die Metall-Chlor(2)-Bindungslänge  $d_{\text{Me-Cl}(2)}$  des Oktaeders in c-Richtung bestimmt (siehe Tabelle 3). Auch hier lagen bereits Ergebnisse von G. Munninghoff für den gesamten Konzentrationsbereich vor /16/. Danach nimmt  $d_{\text{Me-Cl}(2)}$  mit steigendem Chromgehalt ab. Abb. 8 zeigt die Metall-Chlor(2)-Bindungslänge in Abhängigkeit von der Chrom-Konzentration  $x$ . Die neuen Ergebnisse für Proben auf der manganreichen Seite und aus dem Spinglasbereich ergänzen und bestätigen die bisherigen Resultate.

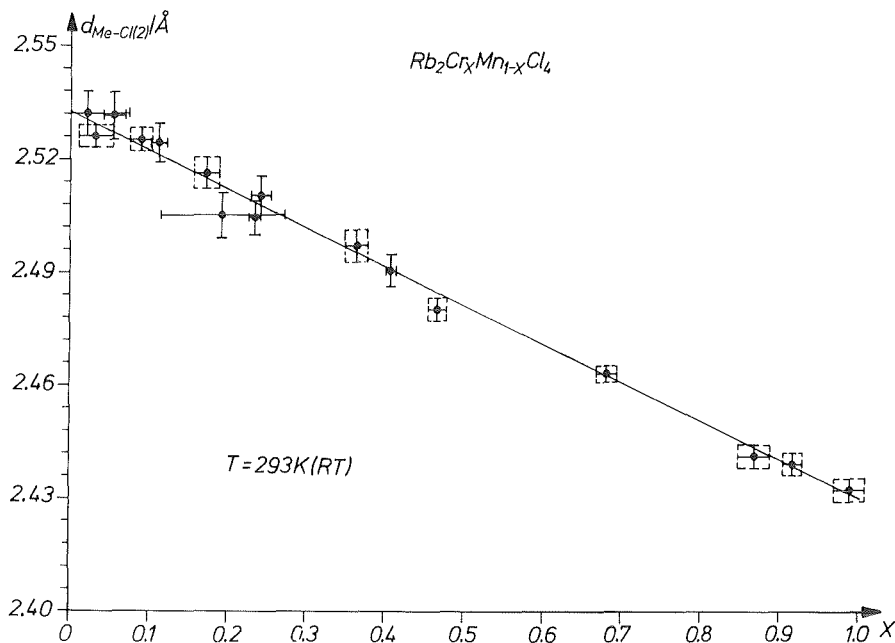


Abb. 8 Die Metall-Chlor(2)-Bindungslänge in Abhängigkeit von der Chrom-Konzentration  $x$ . Die Meßpunkte mit den durch Kästchen markierten Fehlerbalken stammen aus der Dissertation von G. Munninghoff.

Tabelle 3 Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  (Å), Lageparameter  $x, y, z$  und mittlere Auslenkungsquadrate  $u_{11}, u_{22}, u_{33}$  ( $10^{-2}$  Å<sup>2</sup>) im Mischkristallsystem  $\text{Rb}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_4$  ( $0.02 \leq x \leq 0.405$ ) bei Raumtemperatur

$$R = \frac{\sum ||F_{\text{obs}, hkl}| - |F_{\text{cal}, hkl}||}{\sum |F_{\text{obs}, hkl}|}$$

	$x = 0.02(5)$	$x = 0.055(14)$	$x = 0.111(10)$	$x=0.19(8)$
$a$	5.050(5)	5.066(5)	5.066(5)	5.059(5)
$c$	16.17(2)	16.17(2)	16.15(2)	16.06(2)
$c/a$	3.202(13)	3.192(13)	3.189(13)	3.173(13)
(Cr, Mn) $x=y=z$	0	0	0	0
$U_{11}=U_{22}$	1.3(3)	1.2(3)	1.4(3)	2.0(6)
$U_{33}$	1.8(4)	3.4(5)	1.9(1)	1.9(8)
Rb $x=y$	0	0	0	0
$z$	0.3573(3)	0.3573(2)	0.3576(1)	0.3580(3)
$U_{11}=U_{22}$	3.2(2)	3.3(2)	3.3(1)	3.2(2)
$U_{33}$	2.1(2)	2.5(1)	2.2(1)	2.1(2)
Cl(1) $x=z$	0	0	0	0
$y$	0.5	0.5	0.5	0.5
$U_{11}$	1.3(1)	1.3(2)	1.4(1)	1.7(2)
$U_{22}$	2.9(2)	2.6(2)	2.6(1)	2.1(2)
$U_{33}$	3.3(2)	3.9(1)	3.5(1)	3.3(2)
Cl(2) $x=y$	0	0	0	0
$z$	0.1566(2)	0.1565(2)	0.1563(1)	0.1560(2)
$U_{11}=U_{22}$	3.6(1)	3.9(2)	3.8(1)	3.9(2)
$U_{33}$	1.6(1)	2.0(1)	1.7(1)	1.6(1)
R	0.042	0.020	0.014	0.041

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	x = 0.233(6)	x = 0.241(9)	x = 0.405(7)
a	5.070 (5)	5.074 (5)	5.081 (5)
c	16.07 (2)	16.10 (2)	16.01 (2)
c/a	3.170 (13)	3.173 (13)	3.151 (13)
(Cr, Mn) x=y=z	0	0	0
U <sub>11</sub> =U <sub>22</sub>	1.3 (2)	1.2 (3)	2.1 (6)
U <sub>33</sub>	1.3 (1)	1.2 (3)	2.7 (8)
Rb x=y	0	0	0
z	0.3578 (1)	0.3578 (1)	0.3584 (1)
U <sub>11</sub> =U <sub>22</sub>	3.48 (8)	3.57 (8)	3.63 (5)
U <sub>33</sub>	2.1 (1)	1.8 (1)	2.1 (1)
Cl (1) x=z	0	0	0
Y	0.5	0.5	0.5
U <sub>11</sub>	1.73 (8)	1.74 (8)	2.27 (5)
U <sub>22</sub>	2.62 (9)	2.75 (8)	2.71 (5)
U <sub>33</sub>	3.3 (1)	3.1 (1)	3.6 (1)
Cl (2) x=y	0	0	0
z	0.1558 (1)	0.1559 (1)	0.1555 (1)
U <sub>11</sub> =U <sub>22</sub>	3.89 (5)	3.95 (7)	4.02 (5)
U <sub>33</sub>	1.6 (1)	1.4 (1)	1.8 (1)
R	0.010	0.021	0.021

### III. MAGNETISCHE MESSUNGEN

#### 1. Ordnungsverhalten magnetischer Systeme

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben aus dem Mischkristallsystem  $\text{Rb}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_4$  treten ferromagnetische und antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen unterschiedlicher Stärke auf. Zum Studium der konkurrierenden Wechselwirkungen und konkurrierenden Anisotropien wurden Magnetisierungsmessungen mit Hilfe eines Foner-Vibrationsmagnetometers im Institut für Mineralogie der Universität Marburg durchgeführt.

Im folgenden werden neben einigen Grundlagen über Ferromagnetismus, Antiferromagnetismus und Spinglas-Verhalten sowie über Modellsysteme im Bereich des Magnetismus die Meßergebnisse behandelt.

##### 1.1. Ferromagnetismus

Phänomenologisch lassen sich ferromagnetische Substanzen am einfachsten wie folgt charakterisieren:

- (a) Unterhalb einer bestimmten Temperatur, der Curie-Temperatur  $T_C$  tritt eine langreichweitige magnetische Ordnung auf, die auf eine Spin-Spin-Wechselwirkung zurückzuführen ist. Nächstbenachbarte Spins ordnen sich dabei bevorzugt parallel an. Die Stärke dieser ferromagnetischen Kopplung wird durch eine positive Austauschenergie beschrieben. Bei Temperaturen  $T \neq 0$  wirkt die thermische Energie der magnetischen Ordnung entgegen. Es kommt zu Spinfluktuationen. Tiefe Temperaturen begünstigen daher eine parallele Anordnung der magnetischen Momente.
- (b) Ohne Einwirkung eines äußeren magnetischen Feldes  $\vec{H}$  tritt für  $T < T_C$  eine spontane Magnetisierung  $M_0(T)$  auf.
- (c) Mit Anlegen eines äußeren Magnetfeldes können ferromagnetische Materialien bis zur Sättigung  $M_S(T)$  magnetisiert werden. Aus dem Verlauf der Magnetisierungskurve können wei-

tere Einzelheiten des Magnetisierungsprozesses entnommen werden (z.B. reversible und irreversible Wandverschiebungen). Bei einer Reihe dieser Materialien treten Hystereseeffekte auf, die durch Größen wie Remanenz  $M_R$  und Koerzitivkraft  $H_C$  festgelegt sind.

- (d) Bei  $T=T_C$  tritt ein magnetischer Phasenübergang 2. Ordnung auf.
- (e) Oberhalb der Curie-Temperatur zeigen ferromagnetische Substanzen paramagnetisches Verhalten, das in vielen Fällen mit dem Curie-Weiß-Gesetz beschrieben werden kann:

$$\chi(T) = \frac{C}{T-\theta_p} \quad (5)$$

wobei  $\chi$  die Suszeptibilität,  $C$  die Curie-Konstante,  $\theta_p$  die paramagnetische Curie-Temperatur ( $\theta_p > 0$ ) bedeuten und  $T_C \approx \theta_p$  in guter Näherung gilt.

- (f) Bei Einkristallen tritt zusätzlich richtungsabhängiges Verhalten der Magnetisierung in Erscheinung (magnetokristalline Anisotropie).

## 1.2 Antiferromagnetismus

Bei antiferromagnetischen Stoffen wie z.B.  $MnO$ ,  $NiO$ ,  $FeCl_2$  etc. sind folgende Eigenschaften hervorzuheben:

- (a) Unterhalb einer bestimmten Temperatur, der Néel-Temperatur  $T_N$ , stellt sich eine dreidimensionale magnetische Ordnung ein, die ebenfalls durch Spin-Spin-Wechselwirkungen bestimmt wird. Dabei kommt es bei den nächstbenachbarten Spins zu einer bevorzugten antiparallelen Anordnung. Die entsprechende Magnetstruktur kann im einfachsten Fall in zwei identische Untergitter eingeteilt werden, wobei in jedem Untergitter die magnetischen Momente parallel zueinander stehen. Während jede Untergittermagnetisierung einen von Null verschiedenen Wert besitzt, wird die Gesamtmagnetisierung der beiden Untergitter gleich Null. Im Gegensatz zum Ferromagneten weist der Antiferromagnet im Magnetfeld  $H=0$  keine spontane Magnetisierung auf. Bei starker antiferromagnetischer Kopplung

der Momente zeigt die Magnetisierung einen linearen Verlauf in Abhängigkeit von einem äußeren Magnetfeld. Die magnetische Suszeptibilität  $\chi = \frac{M(H)}{H}$  ist dann feldunabhängig.

- (b) Bei  $T=T_N$  tritt ein magnetischer Phasenübergang 2. Ordnung auf.  $\chi(T)$  weist einen mehr oder weniger stark ausgeprägten Knick im Temperaturverlauf auf.
- (c) Bei einer endlichen Temperatur konkurriert auch hier die magnetische Wechselwirkung und die thermische Bewegung der Momente. Mit steigender Temperatur nimmt die Störung der magnetischen Ordnung zu, bis schließlich oberhalb von  $T_N$  das System thermisch aufgebrochen wird und sich paramagnetisch verhält. Für  $T>T_N$  gehorcht  $\chi$  für die meisten antiferromagnetischen Stoffe einem Curie-Weiß-Gesetz nach Gl. (5) mit einer negativen paramagnetischen Curie-Temperatur ( $\theta_p < 0$ ).
- (d) Unterhalb von  $T_N$  nimmt  $\chi(T)$  mit fallender Temperatur ab. Im Falle von Einkristallen sind  $\chi_{\perp}(T)$  und  $\chi_{\parallel}(T)$  zu unterscheiden. Die entsprechenden Suszeptibilitätskurven verlaufen unterhalb von  $T_N$  getrennt voneinander. Im Idealfall besitzt  $\chi_{\perp}$  bei  $T=0$  K einen endlichen Wert ( $\chi_{\perp} \neq 0$ ), während  $\chi_{\parallel}$  verschwindet ( $\chi_{\parallel}(0)=0$ ).
- (e) Für das Verhalten im Magnetfeld muß man mindestens zwei Fälle unterscheiden. Entweder verläuft das äußere Magnetfeld senkrecht zur Achse der Spins ( $\chi_{\perp}$ ) oder es verläuft parallel zu ihr ( $\chi_{\parallel}$ ). Je nach Stärke der antiferromagnetischen Kopplung läßt sich für ein kritisches Magnetfeld  $H_{SF}$  ein weiterer magnetischer Phasenübergang beobachten, wobei das System in eine sogenannte "Spin-Flop-Phase" gelangt. Bei Erreichen von  $H_{SF}$  werden die magnetischen Momente aus ihrer ursprünglichen Lage gedreht und stehen in antiparalleler Anordnung senkrecht zur Magnetfeldrichtung.

Für  $H_{SF}$  gilt näherungsweise:

$$H_{SF} = + \sqrt{\frac{2H_E H_A}{\left(1 - \frac{\chi_{\parallel}}{\chi_{\perp}}\right)}} \quad (6)$$

Dabei bedeuten  $H_E$  die Austauschfeldstärke und  $H_A$  die Anisotropiefeldstärke.

Weitere Erhöhung der Feldstärke verursacht eine allmähliche parallele Ausrichtung der Momente in Feldrichtung. Dieser erzwungene magnetische Zustand hat Ähnlichkeiten mit dem eines Ferromagneten und führt schließlich zu einer Sättigung in der Magnetisierung. In Kapitel 3.2.3 werden Beispiele für diesen Übergang an Einkristallen vorgestellt.

Die Art des oben beschriebenen Phasenübergangs hängt entscheidend von der Dimensionalität  $D$  des Systems ab. Nach neuesten Arbeiten von de Jongh et al. /28/ ist der Phasenübergang bei einem 3-D Antiferromagneten nach dem Heisenberg-Modell von 1. Ordnung, d.h., der Spin-Flop-Übergang verläuft diskontinuierlich. Im Gegensatz dazu ist der Phasenübergang bei 2-D Antiferromagneten von 2. Ordnung /28, 29/. Die magnetischen Momente drehen nicht abrupt in die "schwere" Richtung, sondern ändern kontinuierlich ihre ursprüngliche Orientierung unter dem Einfluß des anwachsenden äußeren Magnetfeldes. Der Spin-Flop-Übergang vollzieht sich innerhalb eines Feldstärkenbereichs.

### 1.3 Spinglas

Mit dem Begriff "Spinglas" soll angedeutet werden, daß hier eine magnetische Struktur vorliegt, welche am ehesten an die nichtkristalline Struktur der Gläser erinnert. Entscheidend für das magnetische Verhalten von Spingläsern ist, daß eine langreichweitige magnetische Ordnung fehlt, wohl aber eine definierte kristalline Struktur existiert. Es bilden sich bestimmte magnetische Nahordnungen in begrenzten Teilbereichen aus, deren Verhalten durch Clustermodelle einigermaßen befriedigend beschrieben werden kann. Von Bedeutung ist, daß die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten "gemischt" auftritt. Es müssen sowohl positive als auch negative Wechselwirkungen vorliegen. Mit anderen Worten, in diesen magnetischen Clustern können sich die Momente entweder nur parallel (ferromagnetisch) oder aber nur antiparallel (antiferromagnetisch) anordnen. Unter dem Einfluß einer solchen "gemischten" Wechselwirkung zwischen den Momenten kann sich keine magnetische Fernordnung, wohl aber eine magnetische Nahordnung ausbilden.

Richtung der magnetischen Momente im Cluster und Größe des Clusters können von Cluster zu Cluster variieren. Diese magnetischen Cluster sind stets mit einer magnetischen Anisotropie verknüpft, d.h., sie sind nicht frei drehbar und können deshalb äußeren Feldern nicht ohne weiteres folgen. Insbesondere bei tiefen Temperaturen, unterhalb einer sogenannten Spinglas-temperatur  $T_{SG}$ , verharren die Momente wie "eingefroren" in ihrer Lage. Unklar ist, ob es sich dabei um einen Phasenübergang oder um ein Nichtgleichgewichtsphänomen handelt /30, 31, 32/.

#### 1.4 Heisenberg-Modell

Das Heisenberg-Modell geht von der Voraussetzung aus, daß innerhalb eines Ensembles von unterscheidbaren atomaren magnetischen Momenten  $\vec{m}_i$  diese frei im Raum drehbar sind. Das bedeutet, daß sie im allgemeinen Fall 3 Komponenten  $m_i^{(x)}$ ,  $m_i^{(y)}$ ,  $m_i^{(z)}$  besitzen im Gegensatz zum x-y-Modell (2 Komponenten) sowie zum Ising-Modell (eine Komponente) und isotrope Wechselwirkungen aufeinander ausüben. Bei Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes  $H_{(a)}$  lautet der Hamilton-Operator  $\hat{H}$ :

$$\hat{H} = - \frac{1}{S^2} \sum J_{ij} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) - \frac{|\vec{m}_j| H_{(a)}}{S} \cdot \sum \vec{S}_i \quad (i, j=1, 2, 3) \quad (7)$$

Dabei bedeuten  $\vec{S}_i$  und  $\vec{S}_j$  die Drehimpulsvektoren, S die Größe des Drehimpulses und  $J_{ij}$  die Austauschintegrale (Spin-Spin-Wechselwirkungsterme). Bei Fehlen eines äußeren Feldes beschreibt der Heisenberg-Operator die isotropen Wechselwirkungen.

#### 1.5 x-y-Modell

Das x-y-Modell geht von der Voraussetzung aus, daß alle magnetischen Momente  $\vec{m}_i$  nur in einer für alle i gemeinsamen Ebene liegen dürfen, in der sie frei drehbar sind. Für den Fall der x-y-Ebene verbleiben dann nur die x- und y-Komponente  $m_i^{(x)}$  und  $m_i^{(y)}$  bzw. die ihnen zugeordneten Drehimpuls-Komponenten  $S_i^{(x)}$  und  $S_i^{(y)}$ .



Mit den Annahmen, daß das äußere Feld  $\vec{H}(a)$  in x-Richtung zeigt und die Wechselwirkungen zwischen den Momenten  $\vec{m}_i$  und  $\vec{m}_j$  unabhängig von der Richtung innerhalb der x-y-Ebene auftreten, ergibt sich für den Hamilton-Operator:

$$\hat{H} = -\frac{1}{S^2} \cdot \sum_{i,j} J_{ij} (S_i(x) S_j(x) + S_i(y) S_j(y)) - \frac{|\vec{m}_j| H(a)}{S} \cdot \sum S_i(x) \quad (8)$$

Mit diesem Operator können z.B. planare Antiferromagnete beschrieben werden, deren zugehörige Kristallstrukturen sich durch parallele Ebenen (Schichten) auszeichnen. Im Falle eines großen Abstands von Schicht zu Schicht sind die Austauschwechselwirkungen der Momente äußerst schwach. Die wesentlichen Wechselwirkungen treten dann innerhalb einer Schicht auf.

### 1.6 Ising-Modell

Für das Verständnis des Ising-Modells kommen neben der Voraussetzung eines Ensembles von unterscheidbaren atomaren magnetischen Momenten  $\vec{m}_i$  zwei weitere Voraussetzungen hinzu:

Zum einen wird davon ausgegangen, daß sich die Momente alle parallel zu einer ausgezeichneten Richtung, etwa der z-Richtung, orientieren. Zum anderen wird vorausgesetzt, daß die Wechselwirkungen der  $\vec{m}_i$  untereinander als Paarwechselwirkungen auftreten, die in Form einer potentiellen Energie E mit

$$E = -J_{ij} \cdot S_i(z) \cdot S_j(z) \quad (9)$$

angegeben werden kann.

Der Hamilton-Operator lautet dambei Anwesenheit eines äußeren Feldes  $\vec{H}(a)$  in z-Richtung:

$$\hat{H} = -\frac{1}{S^2} \cdot \sum_{i,j} J_{ij} S_i(z) \cdot S_j(z) - \frac{|\vec{m}_j| \cdot H(a)}{S} \cdot \sum S_i(z) \quad (10)$$

## 2. Meßapparatur

Mit Hilfe eines Vibrationsmagnetometers (Modell PAR 159) wurden die magnetischen Messungen an Einkristallen durchgeführt. Das Meßprinzip wurde von S. Foner in den 50er Jahren entwickelt und beschrieben /33/. Die Magnetisierung  $M$  wurde in Abhängigkeit von der äußeren Magnetfeldstärke  $H$  ( $H \leq 55$  kOe), der Temperatur  $T$  ( $4.2 \text{ K} \leq T < 200 \text{ K}$ ) und wichtigen Orientierungen des Probenkristalls, z.B.  $\vec{c} \parallel \vec{H}$  und  $\vec{c} \perp \vec{H}$  gemessen. Das homogene Magnetfeld am Probenort wird durch eine geteilte supraleitende Spule erzeugt, die senkrecht zur Vibrationsrichtung des Probenstabs angeordnet ist. Die Amplitude des vibrierenden Stabes beträgt ca. 0.1 - 1 mm bei einer Frequenz von 82 Hz.

Das Kryosystem (Dewar Assembly: Modell 159, Janis Research Company) erfüllt zwei Funktionen: es kühlt den supraleitenden Magneten (Bad-Kryostat) und die zu untersuchende Probe (Verdampferprinzip). Für die Einstellung der gewünschten Probentemperatur wird der Temperaturregler Modell PAR 152 eingesetzt. Neben der Einstellung von festen Temperaturen im oben genannten Bereich kann auch  $T$  durch eine Verschiebung des Soll-Wertes mittels eines Motorpotentiometers kontinuierlich variiert werden. Typische Heiz- und Kühlraten zwischen 0.2 und 2 K/min werden verwendet. Zur Messung der Probentemperatur wird ein kalibrierter Kohle-Glas-Widerstand des Typs CGR1/1000 der Firma Lake Shore Cryotronics Inc. benutzt, der sich in unmittelbarer Nähe der Probe befindet. Der Einfluß von starken Magnetfeldern auf die Kalibrierung des Temperaturfühlers ist klein. Die Änderung liegt bei 0.1 K für 50 kOe. Bis 60 K beträgt die Temperaturgenauigkeit  $\pm 0.2$  K.

Das Meßsystem erlaubt eine Drehung der Probe (Drehwinkel  $0 \leq \phi \leq 360^\circ$ ) um die Vibrationsrichtung (z-Achse) im Magnetfeld. Bei  $\phi = 50(2)^\circ$  liegt die Richtung des homogenen Magnetfeldes. Isotropes bzw. anisotropes magnetisches Verhalten einer Probe kann auf diese Weise in einem vorgegebenen äußeren Magnetfeld und bei konstanter Temperatur direkt ermittelt werden.

Das Magnetometer wird mit einer zylindrischen Probe aus hochreinem polykristallinen Nickel geeicht.

Für die Registrierung des Probeneffektes, der Meßtemperatur und der Stärke des Magnetfeldes steht ein automatisches Datenerfassungssystem zur Verfügung, an das sich entsprechende Auswertprogramme anschließen.

Abb. 9 zeigt das Blockschaltbild des verwendeten Magnetometers.

### 3. Meßergebnisse

#### 3.1 Magnetisierungsverhalten der Endglieder $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$ ( $x=1$ ) und $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$ ( $x=0$ )

##### 3.1.1 $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$ -Feldabhängigkeitsmessung

Die Feldabhängigkeitsmessungen für  $T = 4.2$  K ergaben bei den Orientierungen  $\vec{c} \parallel \vec{H}$  sowie  $\vec{c} \perp \vec{H}$  die in Abb. 10 dargestellten Magnetisierungsverläufe für den easy-plane Ferromagneten  $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$ . Bei der Orientierung  $\vec{c} \parallel \vec{H}$  (schwere Richtung) tritt bei ca. 50 kOe eine Sättigung in der Magnetisierung auf, während bei der Orientierung  $\vec{c} \perp \vec{H}$  (leichte Richtung) dieser Effekt schon bei kleinen Feldern ( $H < 500$  Oe) zu beobachten ist. Dieser Sachverhalt weist auf eine Ausrichtung der Momente in der a-b-Ebene hin. Genauere Angaben über die Momentanordnung sind aus dieser Messung nicht möglich.

Aus Untersuchungsergebnissen anderer Autoren geht eine ferromagnetische Struktur mit einem zusätzlichen Kantungswinkel  $\nu$  zwischen den Momenten von ca.  $1.8^\circ$  /34/ sowie ohne Kantungswinkel, aber mit Neigung der Momente zur (0 0 1)-Ebene von  $\rho \cong 34(6)^\circ$  hervor /35/. Für  $\nu = \rho = 0^\circ$  ergibt sich die in Abb. 12 dargestellte

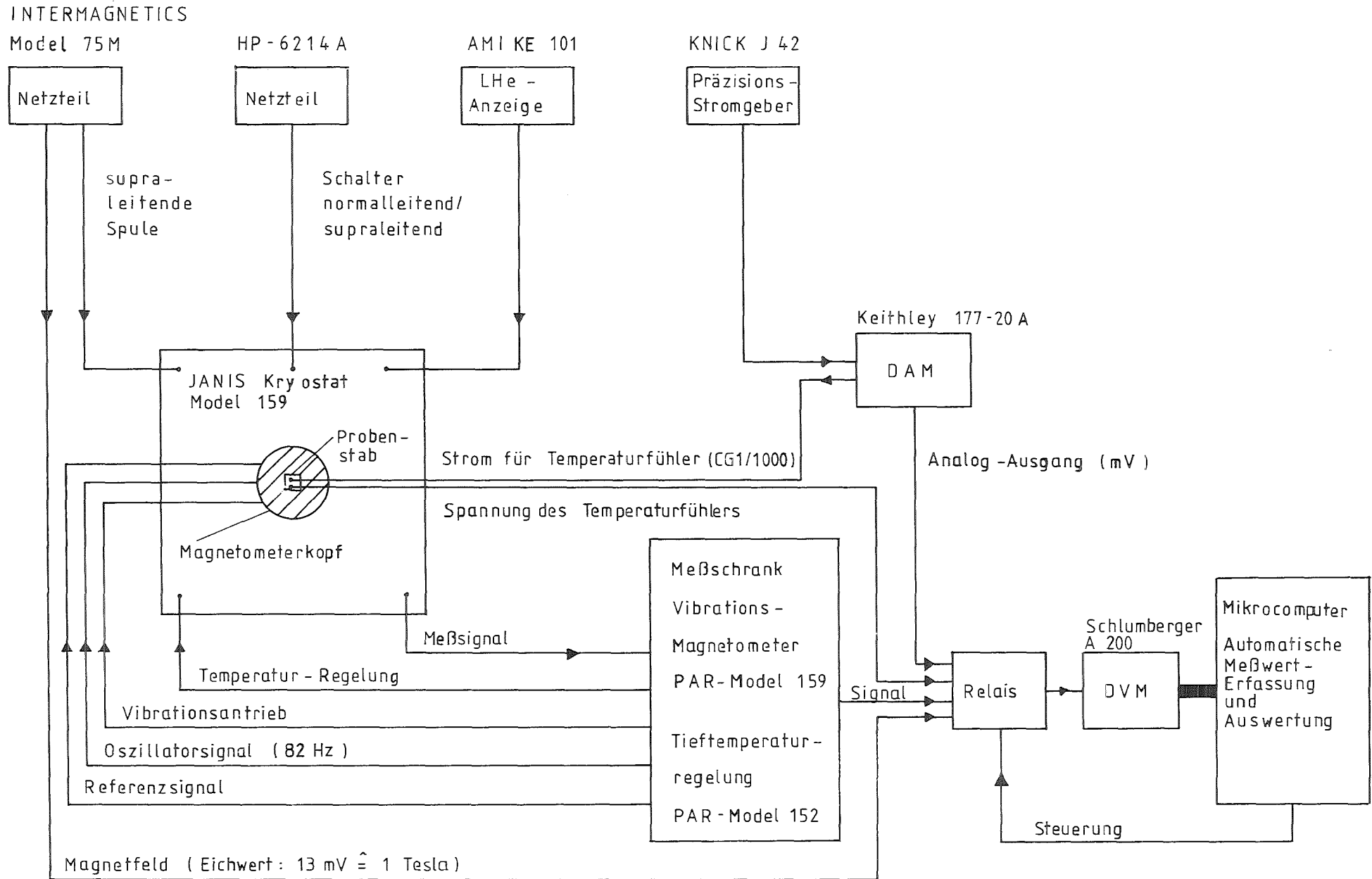
---

Die Magnetisierung  $M$  ist in allen graphischen Darstellungen in  $\frac{\text{emu}}{\text{g}} = \frac{\text{Gauss} \cdot \text{cm}^3}{\text{g}}$  angegeben (cgs-System). Durch Multiplikation mit der Dichte  $\rho$  erhält man die Volumenmagnetisierung in Gauss. Für die Umrechnung von cgs- in SI-Einheiten gilt:

$$M[\text{T}] = 4\pi \cdot 10^{-4} \cdot \rho \cdot M [\text{emu/g}].$$

Abb. 9

Blockschaltbild : Vibrations - Magnetometer



magnetische Elementarzelle, die von M.J. Fair et al. bereits 1977 angegeben wurde /36/. Aufgrund der Momentorientierungen relativ zu den kristallographischen Achsen a und b können zwei magnetische Domänen auftreten.

### 3.1.2 Rb<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub>

#### 3.1.2.1 Feldabhängigkeitsmessung

Die Feldabhängigkeitsmessungen bei  $T = 4.2$  K ergaben für die Orientierungen  $\vec{c} \parallel \vec{H}$  sowie  $\vec{c} \perp \vec{H}$  die in Abb. 11 dargestellten Magnetisierungsverläufe für den easy-axis Antiferromagneten  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$ . Für die Orientierung  $\vec{c} \parallel \vec{H}$  zeigt sich deutliches Spin-Flop-Verhalten. Damit konnte die von A. Epstein et al. angegebene antiferromagnetische Momentanordnung parallel zur c-Achse bestätigt werden /14/. Der in Abb. 11 erkennbare Spin-Flop-Übergang vollzieht sich innerhalb eines breiteren Feldstärkenbereichs und weist damit auf einen Phasenübergang 2. Ordnung hin /29/. Ein vollständiges Ausmessen des Übergangs war nicht möglich, da nur Felder bis ca. 55 kOe zur Verfügung standen. Die aus Magnetisierungsmessungen ermittelte Spin-Flop-Feldstärke  $H_{\text{SF}} = 56$  kOe von N.V. Fedoseeva et al. /37/ ist in Abb. 11 eingetragen. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit den aus antiferromagnetischen Resonanzmessungen ermittelten Werten von 54.6 kOe von G.A. Petrakovskii et al. /38/ sowie von 56 kOe von T. Grieb et al. /39/. H. Rauh et al. /15/ geben in ihrer Arbeit ein vollständiges H-T-Phasendiagramm des Mn-Endgliedes an.

Abb. 13 zeigt die magnetische Elementarzelle von  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$ .

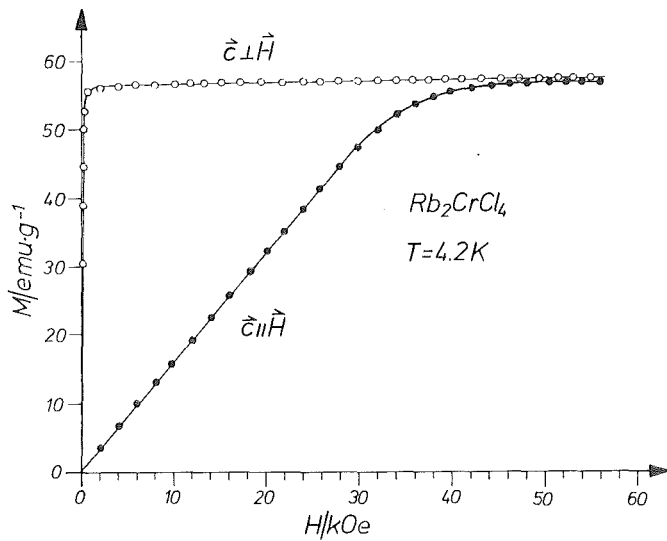


Abb. 10 Das Magnetisierungsverhalten des Endgliedes  $Rb_2CrCl_4$  für die Orientierungen  $\vec{c} \parallel \vec{H}$  und  $\vec{c} \perp \vec{H}$  (Vorzugsebene, easy-plane) in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke  $H$  bei  $T = 4.2 K$ .

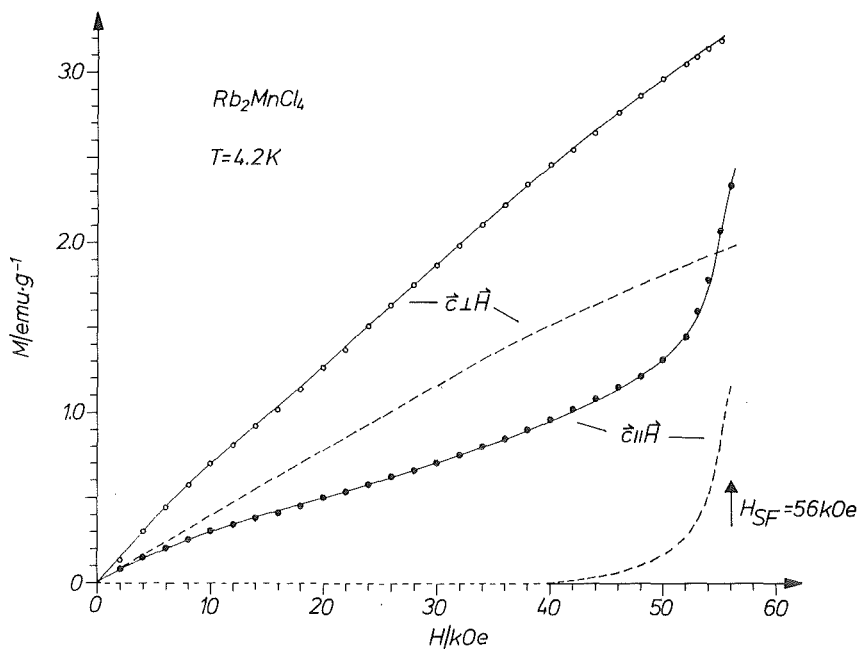


Abb. 11 Das Magnetisierungsverhalten des Endgliedes  $Rb_2MnCl_4$  für die Orientierungen  $\vec{c} \parallel \vec{H}$  (leichte Richtung, easy-axis) und  $\vec{c} \perp \vec{H}$  in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke  $H$  bei  $T = 4.2 K$ . Gestrichelt eingezeichnet sind die korrigierten Magnetisierungskurven (Korrekturbeschreibung siehe 3.1.2.3).

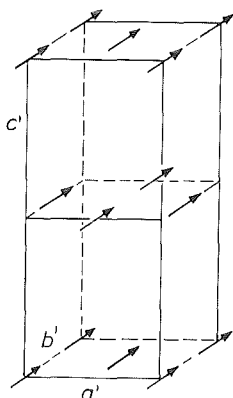


Abb. 12

Die magnetische Elementarzelle des *easy-plane* Ferrromagneten  $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$ . Die Pfeile symbolisieren die magnetischen Momente der  $\text{Cr}^{2+}$ -Ionen auf ihren Gitterplätzen.

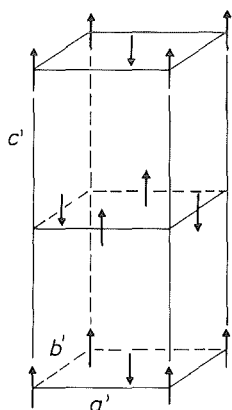


Abb. 13

Die magnetische Elementarzelle des *easy-axis* Antiferromagneten  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$ . Die Pfeile symbolisieren die magnetischen Momente der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen auf ihren Gitterplätzen.

### 3.1.2.2 Temperaturabhängigkeitsmessung

Das anisotrope Verhalten von  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$ , das bei den Feldabhängigkeitsmessungen beobachtet wurde, zeigt sich ebenfalls in Abhängigkeit von der Temperatur. In Abb. 14 ist die Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur für  $\vec{c} \parallel \vec{H}$  ( $M_{\parallel}$ ) und  $\vec{c} \perp \vec{H}$  ( $M_{\perp}$ ) bei  $H = 10$  kOe aufgetragen. Aufgrund des nichterwarteten Kurvenverlaufs im Tieftemperaturbereich ( $T < 20$  K) für  $\vec{c} \parallel \vec{H}$  wurde eine Korrektur unter der Annahme von paramagnetischen Verunreinigungen (z.B.  $\text{MnCl}_2$ ,  $T_N = 1.96$  K / 40,41, 42/ durchgeführt. Eine solche Korrektur lag nahe, da beim Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen Kurvenverläufen für zweidimensionale Antiferromagneten erhebliche Abweichungen festgestellt wurden.

M.F. Sykes und M.E. Fisher zeigen für das Ising-Modell, daß bei Orientierung der ausgezeichneten Richtung der Momente parallel zur Magnetfeldrichtung die Magnetisierung allmählich von  $M = 0$  bei  $T = 0$  anwächst /43/. Eine entsprechende experimentelle Suszeptibilitätskurve des uni-axialen Antiferromagneten  $\text{Rb}_2\text{MnF}_4$ , die von D.J. Breed aufgenommen wurde, bestätigt den allmählichen Anstieg der Magnetisierung im Tieftemperaturbereich /44/.

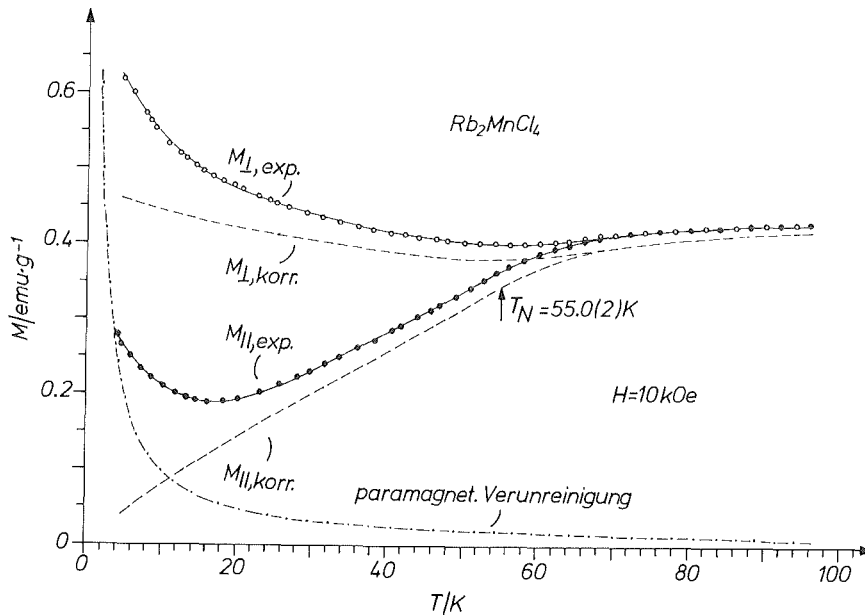


Abb. 14 Das Magnetisierungsverhalten von  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  in Abhängigkeit von der Temperatur bei den Orientierungen  $\vec{c} \parallel \vec{H}$  ( $M_{\parallel}$ ) und  $\vec{c} \perp \vec{H}$  ( $M_{\perp}$ ),  $H = 10 \text{ kOe}$ . Gestrichelt eingezeichnet sind  $M_{\parallel, \text{korr.}}$  und  $M_{\perp, \text{korr.}}$ , entsprechend einer Korrektur, die sich auf die Annahme einer paramagnetischen Verunreinigung (strichpunktierte Linie) stützt.  $T_N = 55 \text{ K}$  gibt die Néel-Temperatur an /13/.

Ferner wird vorausgesetzt, daß die paramagnetischen Anteile weder feld- noch richtungsabhängig sind und mit einem Curie-Gesetz

$$\chi_{\text{para}}(T) = \frac{C}{T} \quad (12)$$

beschrieben werden können. Für  $\vec{c} \parallel \vec{H}$  und  $\vec{H} = 10 \text{ kOe}$  wird der Wert für

$$M_{\parallel}(4.2 \text{ K}) = 0.24 \frac{\text{emu}}{\text{g}} = \chi_{\text{para}}(4.2 \text{ K}) \cdot H$$

aus Abb. 11 entnommen und der paramagnetischen Verunreinigung zugeschrieben, da  $\chi_{\parallel}(4.2 \text{ K})$  für  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  ungefähr gleich Null sein sollte.



### 3.1.2.3 Korrektur von paramagnetischen Verunreinigungen

Unter der Annahme, daß die gemessene Magnetisierung  $M(H,T)_{\text{exp}}$  für die Orientierungen  $\vec{c} \perp \vec{H}$  und  $\vec{c} \parallel \vec{H}$  neben der Magnetisierung des reinen  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$   $M(H,T)_{\text{Rb}_2\text{MnCl}_4}$  Beiträge von paramagnetischen Verunreinigungen  $M_{\text{para}}(T) = \chi_{\text{para}}(T) \cdot H$  enthält, wurde eine Korrektur wie folgt durchgeführt:

$$M(H,T)_{\text{exp}} = M(H,T)_{\text{Rb}_2\text{MnCl}_4} + \chi_{\text{para}}(T) \cdot H \quad (11)$$

Danach ergeben sich die folgenden reziproken Werte als Stützstellen für die Curie-Gerade:

$$(a) \frac{1}{\chi_{\text{para}}(4.2\text{K})} = 4.15 \cdot 10^4 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$(b) \frac{1}{\chi_{\text{para}}(T \rightarrow 0)} \rightarrow 0$$

Für die Curie-Konstante folgt:

$$C = 1.01 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^3 \text{K}}{\text{g}}$$

In Abb. 11 und Abb. 14 sind die korrigierten Kurven für  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  gestrichelt eingezeichnet.

## 3.2 Magnetisches Verhalten von Proben mit kleiner Cr-Dotierung ( $0 < x < 0.05$ ) aus der AF1-Phase

### 3.2.1 Orientierung der Probe zur Magnetfeldrichtung

Zur Messung der magnetischen Anisotropie von  $\text{Rb}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_4$  im Bereich kleiner Cr-Dotierungen ( $0 \leq x < 0.05$ ; AF1-Phase) wurden die Proben so orientiert, daß einerseits bei Drehung des Probenstabs die Orientierungen  $\vec{c} \parallel \vec{H}$  und  $\vec{c} \perp \vec{H}$  eingestellt werden konnten und andererseits die c-Achse bei der Drehung parallel zu z verlief. In Abb. 15 sind diese beiden Einbaumöglichkeiten schematisch dargestellt.

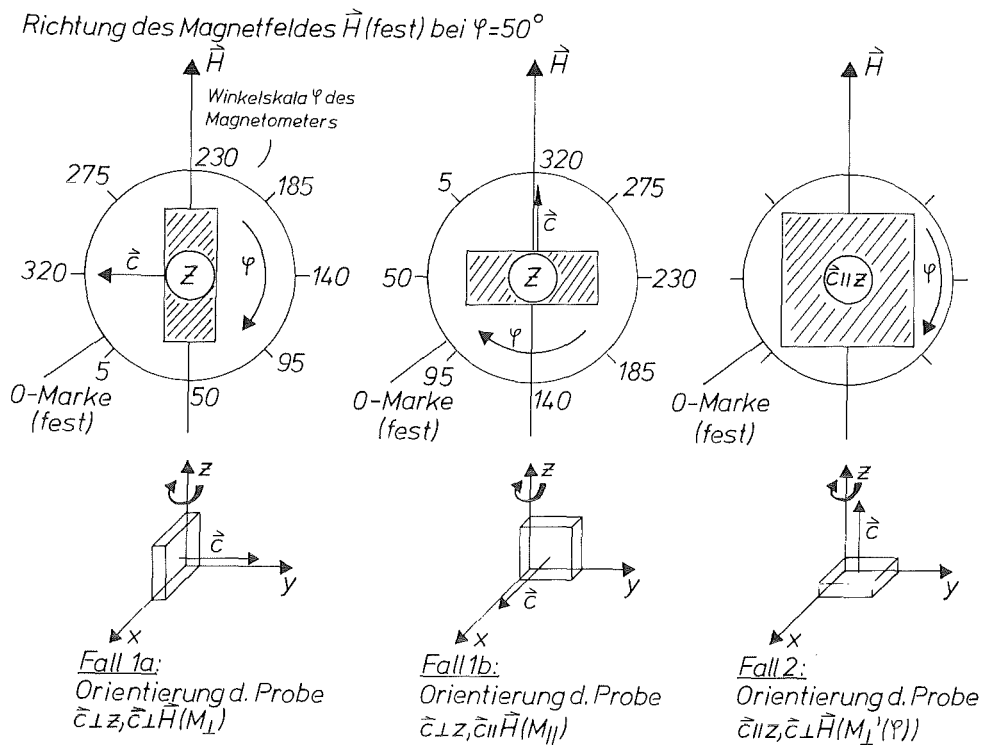


Abb. 15 Schematische Darstellung verwendeter Meßgeometrien für die plättchenförmigen Kristallproben aus dem Mischkristallsystem  $\text{Rb}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_4$  (obere Reihe: Draufsicht, untere Reihe: entsprechende Seitenansicht).

Meßmöglichkeiten:

1. Magnetisierung in Abhängigkeit vom Drehwinkel bei konstanter Temperatur und konstanter Magnetfeldstärke (Fall 1 bzw. Fall 2).
2. Magnetisierung in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld bei konstanter Temperatur und vorgegebener Kristallorientierung (Fall 1a, 1b bzw. Fall 2 für ausgewählte Winkel  $\varphi$  aus dem  $M(\varphi)$ -Verhalten).
3. Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Magnetfeld und vorgegebener Kristallorientierung (Fall 1a, 1b bzw. Fall 2 für ausgewählte Winkel  $\varphi$  aus dem  $M(\varphi)$ -Verhalten).

Abb. 16 zeigt die Magnetisierung in Abhängigkeit vom Drehwinkel für eine Probe mit  $x = 0.02$  bei  $H = 20$  kOe,  $T = 4.2$  K und der Orientierung nach Fall 1 aus Abb. 15. Es treten zwei Minima und zwei Maxima innerhalb von  $360^\circ$  auf, wobei der Unterschied von Minimum zu Minimum bzw. von Maximum zu Maximum jeweils  $180^\circ$  beträgt (2-zählige Symmetrie). Aus dieser Messung wird geschlossen, daß im Minimum der Magnetisierung ( $\vec{c} \parallel \vec{H}$ ) die Momente parallel zur Magnetfeldrichtung orientiert sind. Im Maximum der Magnetisierung ( $\vec{c} \perp \vec{H}$ ), nach Drehung um  $90^\circ$ , stehen dann die Momente senkrecht zur Magnetfeldrichtung. Ergänzend dazu zeigt Abb. 17 die Winkelabhängigkeit für die gleiche Probe mit Orientierung  $\vec{c} \parallel z$  (Fall 2, Abb. 15). Die Regellosigkeit des Magnetisierungsverlaufs mit nur geringen Abweichungen vom Mittelwert  $\bar{M}$  bestätigt die Ausrichtung der magnetischen Momente parallel zur c-Achse.

### 3.2.2 Feldabhängigkeit

Die Feldabhängigkeitsmessungen für Proben der Konzentrationen  $x = 0.02/0.028/0.034$  führten bei der Orientierung  $\vec{c} \parallel \vec{H}$  zu charakteristischen Magnetisierungsverläufen, die das auftretende Spin-Flop-Verhalten in Analogie zu  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  aufzeigen. Damit konnte für diesen Konzentrationsbereich der Nachweis erbracht werden, daß sich die magnetischen Momente entlang der c-Achse antiferromagnetisch ordnen. In Abb. 18 sind die Magnetisierungskurven von vier Proben aus der AF1-Phase bei  $\vec{c} \parallel \vec{H}$  und  $T = 4.2$  K dargestellt. Aus jeder Kurve ließ sich die kritische magnetische Feldstärke  $H_{\text{SF}}$  durch Differenzieren des Kurvenverlaufs  $M(H)$  am Wendepunkt bestimmen, die durch einen Pfeil markiert ist. Dabei zeigte sich, daß die ermittelte Spin-Flop-Feldstärke  $H_{\text{SF}}$  (siehe auch Abb. 24) von 56 kOe bei  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  mit steigender  $\text{Cr}^{2+}$ -Dotierung rasch abnimmt. Diese Abnahme von  $H_{\text{SF}}$  mit steigendem Cr-Gehalt steht in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen aus antiferromagnetischen Resonanzmessungen und theoretischen Modellrechnungen von T. Grieb/45/ und ist auf die starke Einzelionenanisotropie der  $\text{Cr}^{2+}$ -Ionen zurückzuführen. Sämtliche beobachteten Spin-Flop-Übergänge vollziehen sich innerhalb eines breiten Feldstärkenbereichs (siehe Abb. 31). Diese experimentellen Befunde weisen genauso wie

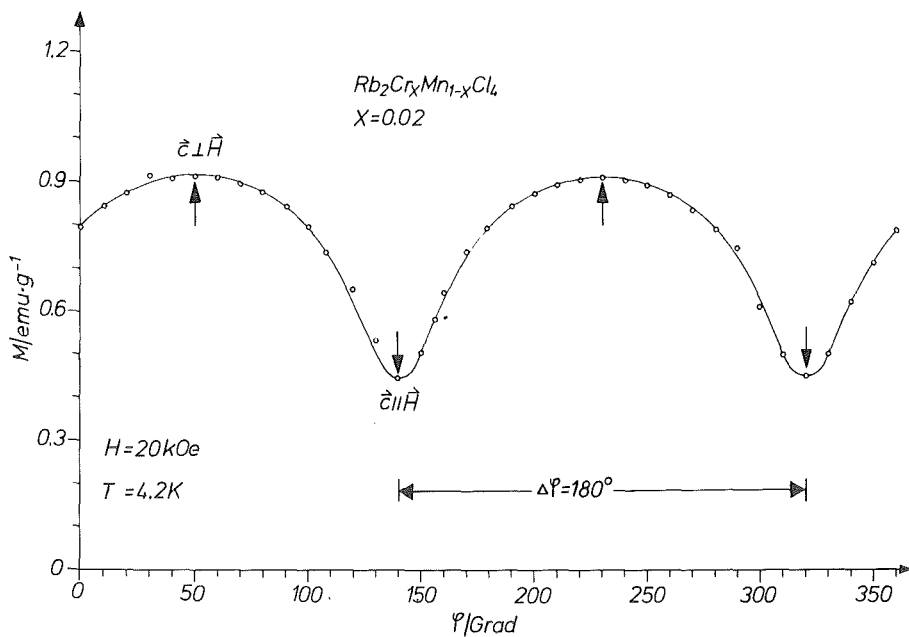


Abb. 16 Das Anisotropieverhalten einer Probe mit  $x = 0.02$ . Im Maximum  $\psi = 50^\circ$  liegt  $\vec{c} \perp \vec{H}$  (in-plane) und im Minimum  $\psi = 140^\circ$   $\vec{c} \parallel \vec{H}$  (out-of-plane). Die Extrema werden durch eine Verschiebung  $\Delta\psi = 180^\circ$  ineinander überführt.

Die Drehachse steht hierbei senkrecht auf der c-Achse ( $\vec{c} \perp z$ ).  
 $\psi$  bedeutet die Winkelskala des Magnetometers.

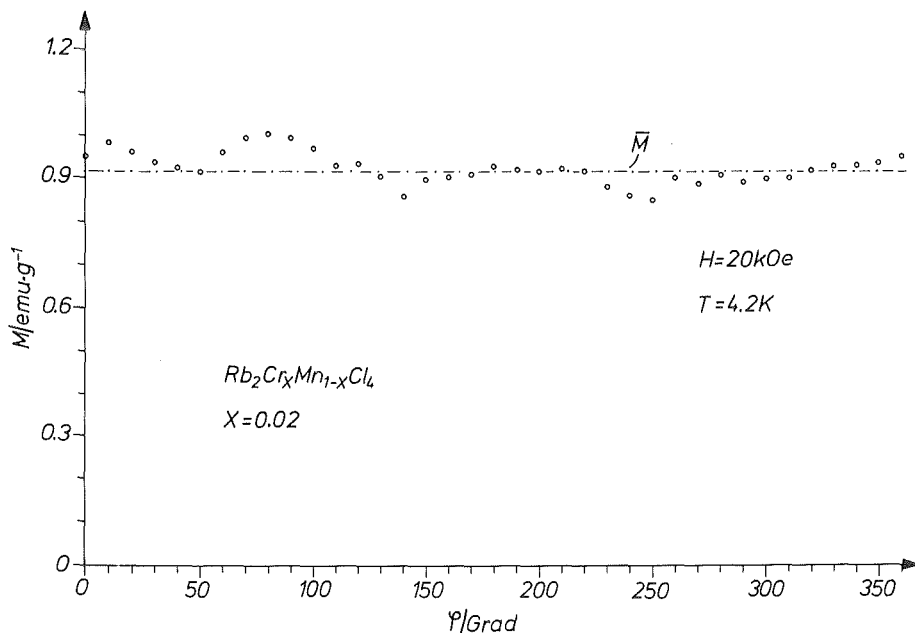


Abb. 17 Das in-plane-Verhalten der Probe  $x = 0.02$  aus Abb. 16, gemessen bei der Orientierung  $\vec{c} \parallel z$ .  $\bar{M}(\psi)$  ist der Mittelwert der Magnetisierung.

für den Fall  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  ( $x=0$ ) darauf hin, daß der Übergang von der antiferromagnetischen Phase (AF1) in die Spin-Flop-Phase (SF) sich nicht sprunghaft vollzieht, sondern von 2. Ordnung ist /29/. Aus den Modellrechnungen ergibt sich ferner eine "Oblique-Antiferromagnetische-Phase (OAF)", die durch eine Verkantung der Momente entsteht. Diese Verkantung, hervorgerufen durch die Cr-Dotierung, konnte nicht aus den experimentellen Daten über die "Verschmierungsbreite" der Übergänge AF1-SF von dem eigentlichen Spin-Flop-Verhalten separiert werden. In Abb. 31 ist diese OAF-Phase mit eingezeichnet. Eine Zusammenstellung der experimentellen Daten aus den Magnetisierungsmessungen findet sich in Tabelle 5. Zusätzlich sind die Spin-Flop-Feldstärken für fünf weitere Proben aus der AF1-Phase mit aufgenommen. Diese Werte für  $H_{\text{SF}}$  und für die Breiten der Übergangsbereiche wurden von T. Grieb aus antiferromagnetischen Resonanzmessungen ermittelt /45, 46/. Die Meßpunkte finden sich ebenfalls in Abb. 31, wobei die Übergangsbereiche der Feldstärken für diese Proben gestrichelt dargestellt sind.

Abb.19 zeigt die Magnetisierungskurven für  $\vec{c} \perp \vec{H}$ . Jede Meßkurve weist einen leicht gekrümmten Verlauf auf.

### 3.2.3 Temperaturabhängigkeit

Im Vergleich zu Abb. 14 wird in den temperaturabhängigen Magnetisierungskurven bei  $\vec{c} \parallel \vec{H}$  und  $\vec{c} \perp \vec{H}$  für Proben aus der AF1-Phase bereits der Einfluß der Einzelionenanisotropie der  $\text{Cr}^{2+}$ -Ionen sichtbar. Für  $x = 0.034$  sind bis 150 K die Kurven noch deutlich getrennt (Abb.20). Die Magnetisierung nimmt zu, und die Néel-Temperatur wird kleiner. Insgesamt wird die magnetische out-of-plane Anisotropie des Mn-Endgliedes mit zunehmender Cr-Dotierung herabgesetzt.

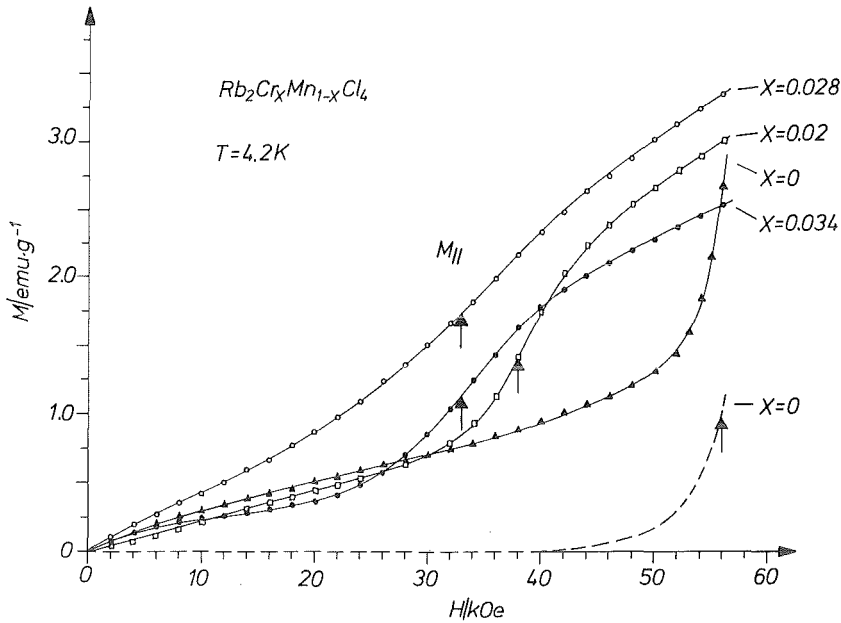


Abb. 18 Magnetisierung in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke für Proben mit  $x = 0/0.02/0.028/0.034$ , Orientierung  $\vec{c} \parallel \vec{H}$ ,  $T=4.2$  K. Die Pfeile markieren die Spin-Flop-Feldstärke  $H_{SF}$ . Gestrichelt eingezeichnet ist die korrigierte Magnetisierungskurve für  $Rb_2MnCl_4$  ( $x = 0$ ).

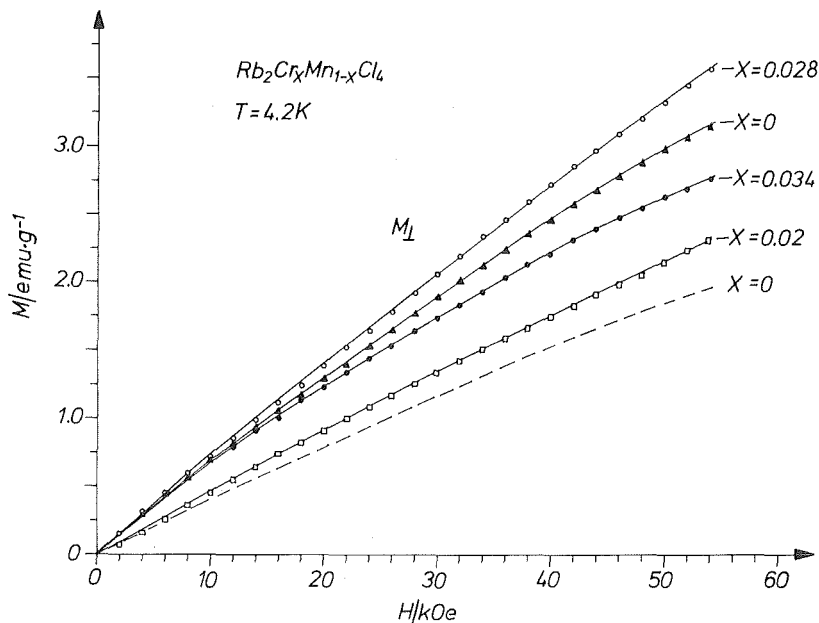


Abb. 19 Magnetisierung in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke für Proben mit  $x = 0/0.02/0.028/0.034$ , Orientierung  $\vec{c} \perp \vec{H}$ ,  $T=4.2$  K. Gestrichelt eingezeichnet ist die korrigierte Magnetisierungskurve für  $Rb_2MnCl_4$  ( $x=0$ ).

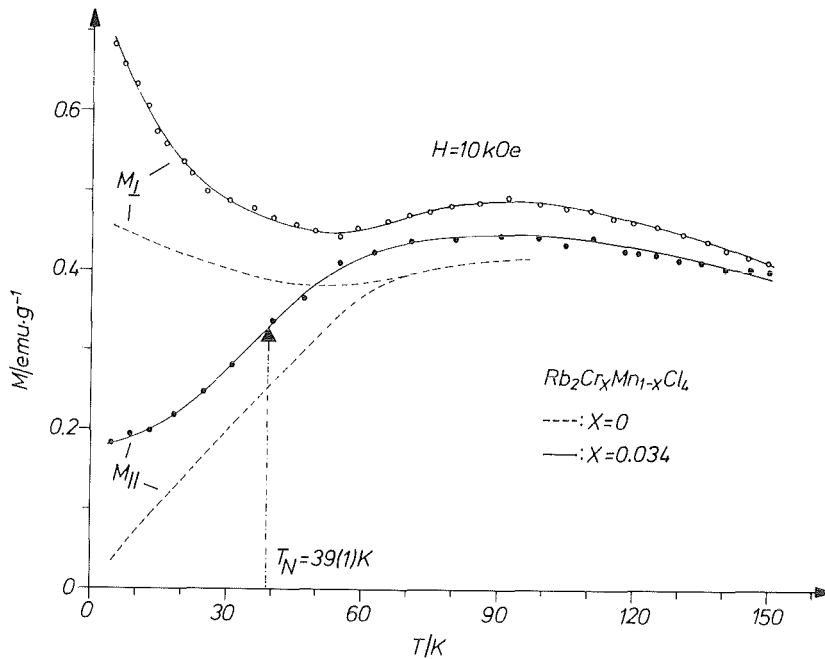


Abb. 20 Das Magnetisierungsverhalten einer Probe mit  $x=0.034$  bei den Orientierungen  $\vec{c} \parallel \vec{H}$  und  $\vec{c} \perp \vec{H}$  in Abhängigkeit von der Temperatur,  $H = 10 \text{ kOe}$ .  $T_N = 39 \text{ K}$  gibt die Néel-Temperatur an. Zum Vergleich sind die korrigierten Kurven des Mn-Endgliedes (gestrichelt) eingetragen.

### 3.2.4 Magnetisches H-T-Phasendiagramm für $x = 0.034$

Für eine Probe mit  $x = 0.034$  aus dem Mischkristallsystem  $\text{Rb}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_4$  konnte bei der Orientierung  $\vec{c} \parallel \vec{H}$  mit Hilfe von Feldabhängigkeitsmessungen bei verschiedenen Temperaturen und mit Hilfe von Temperaturabhängigkeitsmessungen bei verschiedenen Feldstärken ein vollständiges H-T-Phasendiagramm erstellt werden. Zunächst wurde das Spin-Flop-Verhalten als Funktion der Temperatur im Bereich  $4.2 \text{ K} \leq T \leq 46.4 \text{ K}$  untersucht (siehe Abb. 21) und dabei ein Anstieg der Spin-Flop-Feldstärke von 33 kOe nach 41 kOe festgestellt. Alle Werte für  $H_{\text{SF}}$  wurden durch Differenzieren der  $M(H)$ -Kurven bestimmt und sind in Tabelle 4 angegeben. Am Beispiel der Messung bei  $T = 4.2 \text{ K}$  wird das Auswerteverfahren erläutert. Abb. 22 zeigt den Magnetisierungsverlauf nach Modellrechnungen (gestrichelte Linie) und die Meßdaten (durchgezogene Linie) in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke. Durch Differen-

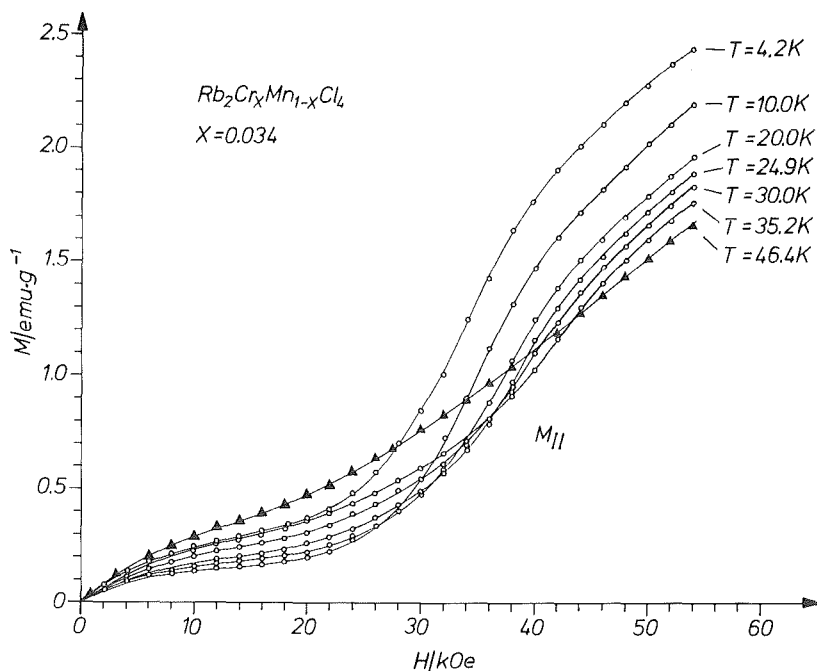


Abb. 21 Spin-Flop-Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Orientierung  $\vec{c} \parallel \vec{H}$ ,  $x=0.034$ .

tiation erhält man die in Abb. 23 dargestellte Kurve, deren Maximum  $H_{SF}$  festlegt.

Ein Anstieg der Spin-Flop-Feldstärke mit der Temperatur wurde auch für den zweidimensionalen Antiferromagneten  $(C_2H_5NH_3)_2MnCl_4$  von J.Nösselt et al. beobachtet / 47/. In neuesten Arbeiten an den analogen Verbindungen  $K_2MnF_4$  und  $Mn(HCOO) \cdot 2H_2O$  wird ebenfalls eine Zunahme von  $H_{SF}$  angegeben / 48, 49, 50, 51/. Auch für  $Rb_2MnCl_4$  fanden H. Rauh et al. einen ähnlichen Verlauf von  $H_{SF}$  mit der Temperatur / 15/. Nach den bisherigen theoretischen Modellen, z.B. von D.P.Landau und K.Binder, sollte demgegenüber die Spin-Flop-Feldstärke temperaturunabhängig sein / 52/.



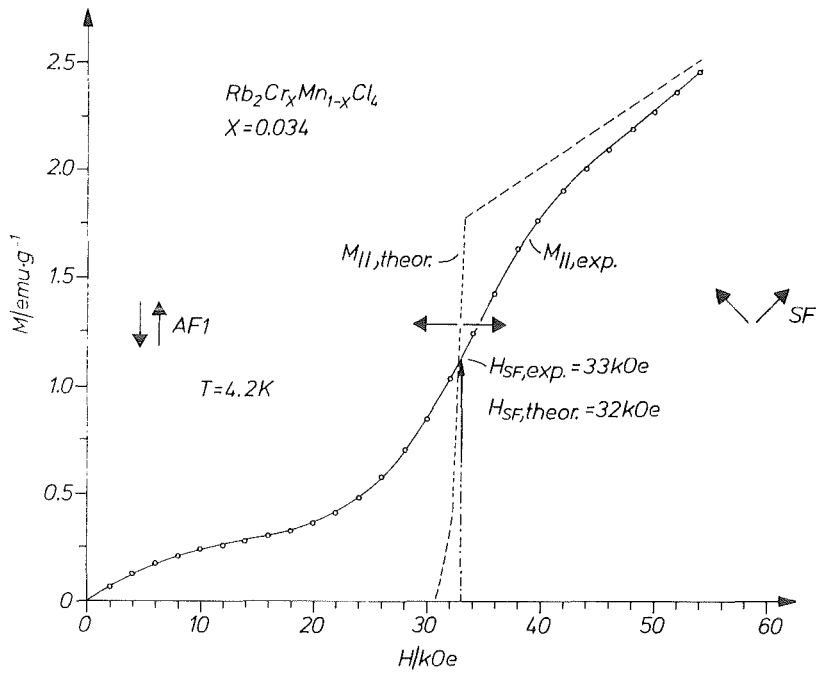


Abb. 22 Magnetisierung in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke für eine Probe mit  $x=0.034$  bei der Orientierung  $\vec{c} \parallel \vec{H}$  und  $T=4.2 K$ . Die durchgezogene Linie zeigt den experimentellen, die gestrichelte Linie den theoretischen Verlauf nach den Modellrechnungen von T. Grieb /46/. Die Anordnung der Momente zum Feld ist für bestimmte Feldbereiche  $H \ll H_{SF}$ ,  $H = H_{SF}$ ,  $H > H_{SF}$  durch Pfeile symbolisiert.

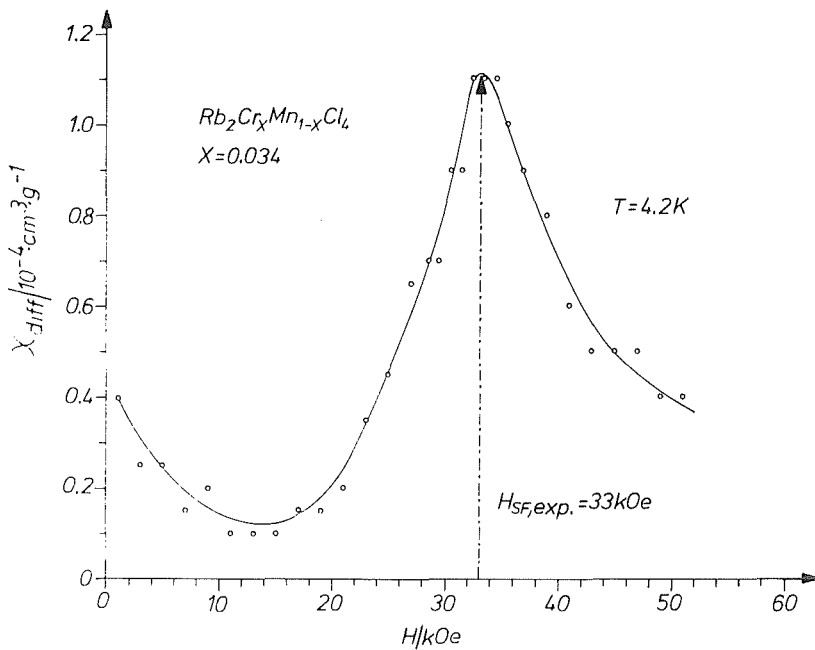


Abb. 23 Bestimmung der Spin-Flop-Feldstärke  $H_{SF}$  am Maximum für eine Probe mit  $x = 0.034$  durch Differenzieren des bei  $\vec{c} \parallel \vec{H}$  erhaltenen Magnetisierungsverlaufs.

Weitere Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur bei festen Feldstärken  $6 \text{ kOe} \leq H \leq 54 \text{ kOe}$  dienten dazu, das magnetische Phasendiagramm zu vervollständigen. Sie sind in Abb. 24 dargestellt. Die eingezeichneten Pfeile markieren jeweils die kritischen Temperaturen  $T_C$ . Sie geben die Übergangstemperaturen von der Spin-Flop-Phase (SF) sowie von der antiferromagnetischen Phase (AF1) in die paramagnetische Phase (PM) an. Für Feldstärken  $40 \text{ kOe} \leq H \leq 54 \text{ kOe}$  oberhalb des Spin-Flop-Übergangs wurde  $T_C$  durch die Minima der Magnetisierungskurven, für Feldstärken  $6 \text{ kOe} \leq H \leq 30 \text{ kOe}$  unterhalb der Spin-Flop-Feldstärke durch die Wendepunkte festgelegt. Eine Meßkurve bei  $40 \text{ kOe}$  (siehe Abb. 24), die nahe am multikritischen Punkt die beiden Phasengrenzen des Spin-Flop-Überganges bzw. des Übergangs von der AF1-Phase in den paramagnetischen Zustand schneidet, zeigt auch ein breites Minimum, eine Zuordnung ist problematisch. Die ermittelten  $T_C$ -Werte sind in Tabelle 4 aufgelistet. Sie führen zusammen mit den Spin-Flop-Feldstärken zu dem H-T-Phasendiagramm für die Probe mit  $x = 0.034$  (Abb. 25). Alle Phasenlinien zwischen den drei magnetischen Zuständen treffen in einem multikritischen Punkt zusammen, der durch die folgenden Werte festgelegt wird:

$$H_C^* = 41(2) \text{ kOe}$$

$$T_C^* = 39(1) \text{ K}$$

Die Néel-Temperatur  $T_N$  für diese Probe ergibt sich durch Extrapolation der AF1-PM-Phasenlinie auf die Temperaturachse.

$$T_N = T_C(H=0) = 39(1) \text{ K}$$

Nach einer Arbeit von L.J. de Jongh et al. /29/ läßt sich die relative Änderung von  $T_C$  mit  $H$  für  $H < H_{SF}$  nach einem Potenzgesetz mit dem Exponenten  $n$  der Form

$$T_C(H)/T_C(0) = (1-H^2/H_{SF}^2)^n \quad (13)$$

beschreiben. Für  $K_2MnF_4$  wurde  $n \approx 0.04$  angegeben/ 49/. Bei der Überprüfung der Daten für unsere Probe mit  $x = 0.034$  stellte sich heraus, daß eine Beschreibung der Phasenlinie AF1→PM nach dem in Gl.(13) angegebenen Potenzgesetz nicht sinnvoll erscheint ( $n$  wird beliebig klein).

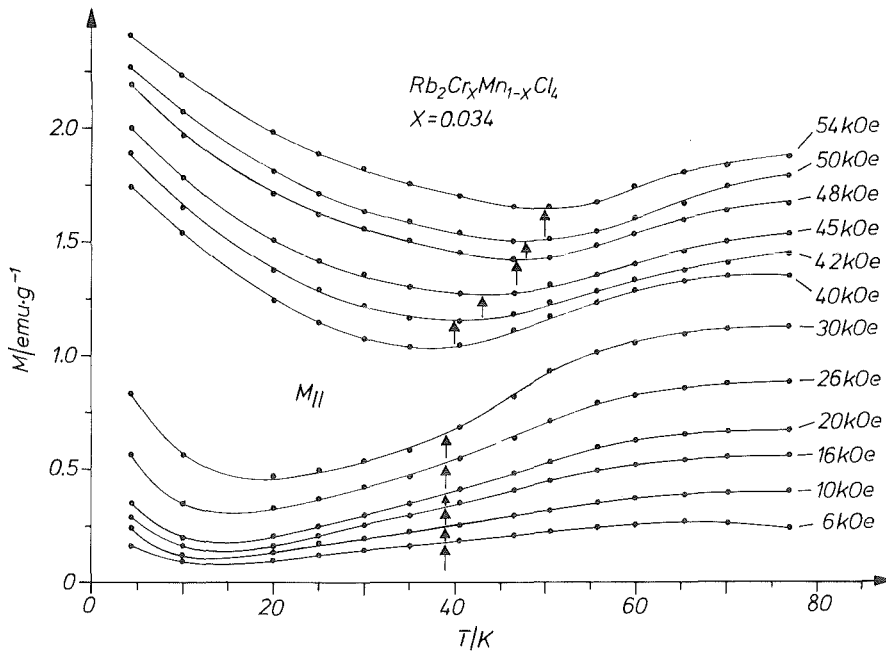


Abb. 24 Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur für Feldstärken  $6 \text{ kOe} \leq H \leq 54 \text{ kOe}$  bei der Orientierung  $M_{||}(\vec{c} \parallel \vec{H})$ ,  $x = 0.034$ .

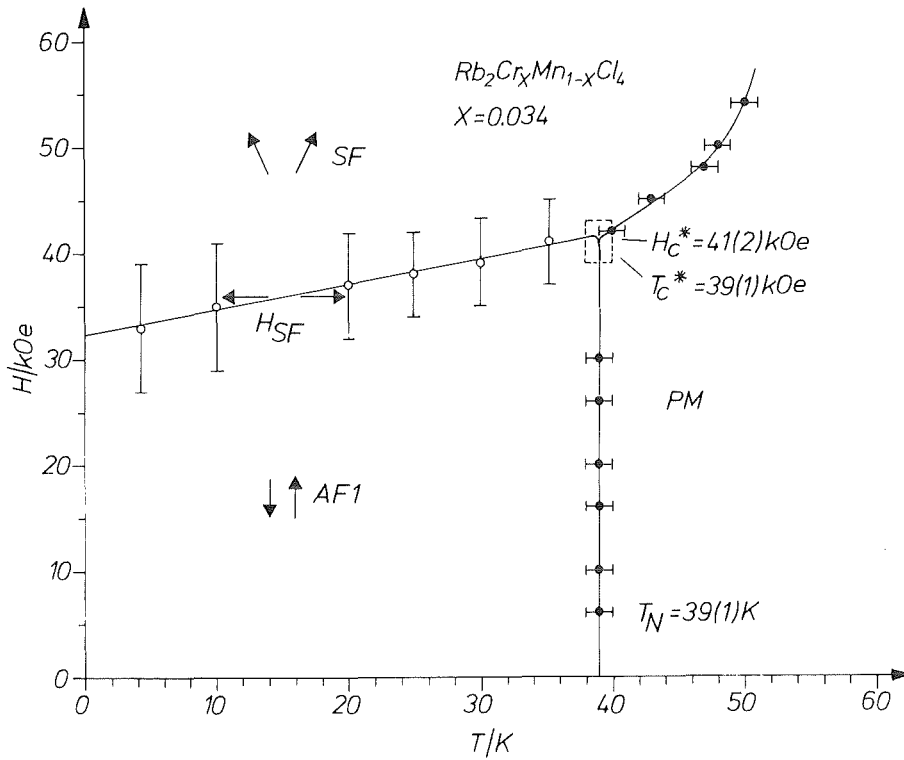


Abb. 25 Das magnetische H-T-Phasendiagramm für eine Probe mit  $x = 0.034$ .

AF1 → SF		AF1 → PM		SF → PM	
T/K	H <sub>SF</sub> /kOe	T <sub>C</sub> /K	H/kOe	T <sub>C</sub> /K	H/kOe
4.2	33 (6)	39 (1)	6	40 (1)	42
10.0	35 (6)	39 (1)	10	43 (1)	45
20.0	37 (5)	39 (1)	16	47 (1)	48
24.9	38 (4)	39 (1)	20	48 (1)	50
30.0	39 (4)	39 (1)	26	50 (1)	54
35.2	41 (4)	39 (1)	30		

Tabelle 4 Spin-Flop-Feldstärken  $H_{SF}$  sowie kritische Temperaturen  $T_C$  für die Probe  $x = 0.034$  aus dem Mischkristallsystem  $Rb_2Cr_xMn_{1-x}Cl_4$ . Die bei  $H_{SF}$  in Klammern gesetzten Werte geben den Feldstärkenbereich an, in dem sich der Spin-Flop-Übergang für die jeweilige Temperatur vollzieht.

### 3.3 Magnetisches Verhalten von Proben mit $0.05 < x < 0.25$

#### 3.3.1 Orientierung der Probe zur Magnetfeldrichtung

An Proben aus dem Konzentrationsbereich  $0.05 < x < 0.41$ , aufgrund des veränderten magnetischen Verhaltens im weiteren als AF2-Phase bezeichnet, wurde zunächst die Anisotropie in der  $(0\ 0\ 1)$ -Ebene (Meßanordnung  $c \parallel z$ , Fall 2) untersucht.

Bei der Messung in Abhängigkeit vom Drehwinkel zeigten sich jeweils vier Minima und vier Maxima in regelmäßiger Abfolge mit  $\Delta\varphi = 90^\circ$  für  $H < H_{SF}$ , (4-zählige Symmetrie). Während die Magnetisierungswerte in den Maxima nahezu gleich sind, gibt es kleine Unterschiede bei den Minimum-Werten. Die Minima mit gleichen M-Werten wiederholen sich nach  $180^\circ$  ( $M(\varphi_{1,Min}) = M(\varphi_{3,Min})$ ,  $M(\varphi_{2,Min}) = M(\varphi_{4,Min})$ ). Für Felder  $H > H_{SF}$ , geht die 4-zählige Abfolge der Extrema in eine 2-zählige über. Dabei bleiben die Lagen der Minima erhalten, bei denen die niedrigste Magnetisierung für  $H > H_{SF}$ , auftritt.

In Abb. 26 und Abb. 27 ist das winkelabhängige, reversible Verhalten für die Proben mit  $x = 0.055$  und  $x = 0.111$  und für verschiedene Magnetfelder wiedergegeben.

Aufgrund der tetragonalen Kristallstruktur bilden sich magnetische Domänen aus, deren Orientierungen um  $90^\circ$  gegeneinander gedreht sind. Die verschiedenen Magnetisierungswerte benachbarter Minima sind auf unterschiedliche Volumenanteile der Domänen zurückzuführen. Für eine in-plane-Spinorientierung in der AF2-Phase können die Meßergebnisse an den genannten Proben als Hinweis verstanden werden, daß in den Minima  $\varphi_{1,Min}$  und  $\varphi_{2,Min}$  der Magnetisierung die magnetischen Momente der zugehörigen Domäne parallel zur Feldrichtung liegen. Mithilfe von Röntgen-Laue-Aufnahmen konnten den magnetischen Domänen  $[1\ 0\ 0]$  bzw.  $[0\ 1\ 0]$  als Vorzugsrichtungen zugeordnet werden.

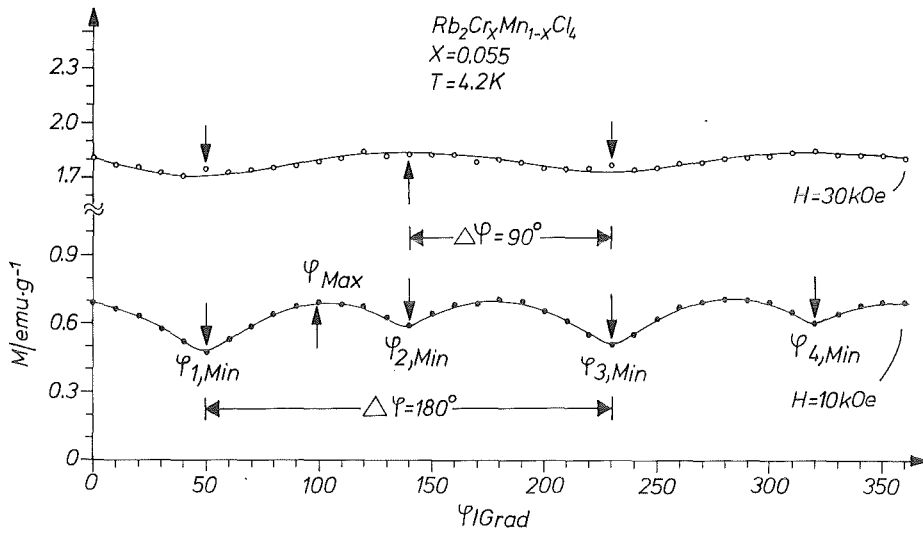


Abb. 26 Das in-plane-Verhalten der Probe  $x=0.055$  für zwei verschiedene Feldstärken  $H < H_{SF}$  und  $H > H_{SF}$ , ( $H_{SF} = 25(9)$  kOe), gemessen für  $\vec{c} \parallel z$ . Die Lagen der Minima wurden als  $[1\ 0\ 0]$  - bzw.  $[0\ 1\ 0]$ -Richtung identifiziert.

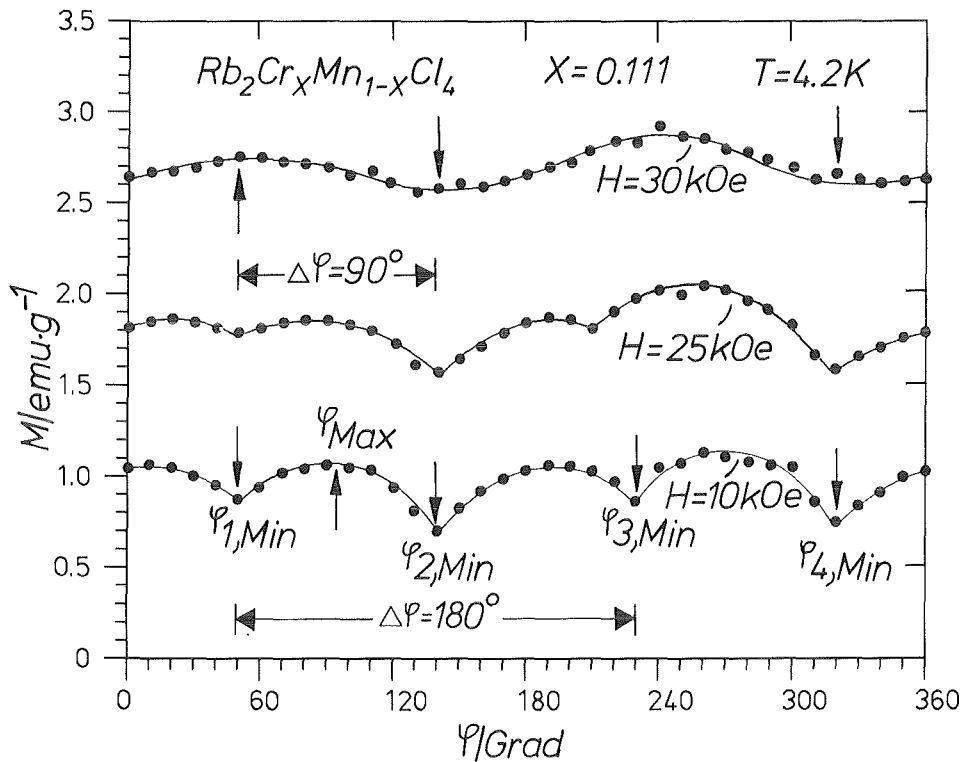


Abb. 27 Das in-plane-Verhalten der Probe  $x = 0.111$  für Feldstärken  $H < H_{SF}$  und  $H > H_{SF}$ , ( $H_{SF} = 24(8)$  kOe), gemessen für  $\vec{c} \parallel z$ . Die Lagen der Minima wurden als  $[1\ 0\ 0]$ - bzw.  $[0\ 1\ 0]$ -Richtung identifiziert.

### 3.3.2 Feldabhängigkeit

Die Feldabhängigkeitsmessungen bei  $T = 4.2$  K und der Orientierung  $\vec{c} \perp \vec{H}$  ( $M_{\perp}'(\varphi_{1,Min}$  bzw.  $\varphi_{2,Min}$ ) für drei Proben aus der AF2-Phase von  $x = 0.055/0.090/0.111$  ergaben die in Abb. 28 dargestellten Magnetisierungsverläufe. Diese ähneln den "Spin-Flop-Kurven"  $M_{\parallel}(H)$  aus der bereits vorgestellten AF1-Phase (siehe Abb. 18). Analog dazu sind die Abb. 29 ( $M_{\parallel}(H)$ ) und Abb. 19 ( $M_{\perp}(H)$ ) zu vergleichen. Die hier beobachteten "vertauschten" Verhältnisse lassen die Schlußfolgerung zu, daß die magnetischen Momente bei den oben genannten Proben in antiparalleler Anordnung um  $90^{\circ}$  gedreht gegenüber der c-Achse, d.h. in der a-b-Ebene liegen. Zum gleichen Resultat kommt T. Grieb in seinen experimentellen und theoretischen Untersuchungen /46,53/. Die Änderung der Spinorientierung von parallel  $\vec{c}$  zu senkrecht  $\vec{c}$  wird durch die starke Einzelionenanisotropie der  $Cr^{2+}$ -Ionen bewirkt. Nach Rechnungen von T. Grieb verläuft der Übergang dabei nicht abrupt, sondern vollzieht sich kontinuierlich innerhalb einer weiteren "Oblique-Antiferromagnetischen Phase (OAF)" für  $0.053 \leq x \leq 0.055$  in diesem Mischkristallsystem /46/.

Aus den Magnetisierungskurven in Abb. 28 lassen sich wiederum im Wendepunkt kritische Feldstärken  $H_{SF'}$  (SF': spin-flop-ähnliches Verhalten) bestimmen, die zusammen mit den kritischen Feldstärken  $H_{SF}$  aus der AF1-Phase in Tabelle 5 zusammengestellt sind.

Mit weiteren Feldabhängigkeitsmessungen bei  $T=4.2$  K konnten die in 3.3.1 angesprochenen Domänen nachgewiesen werden. Die hierbei beobachteten Magnetisierungsverläufe in den Vorzugsrichtungen der Domänen zeigen in beiden Fällen ( $\varphi_{1,Min}$ ,  $\varphi_{2,Min}$ ) spin-flop-artigen Charakter (siehe Abb. 30 und Abb. 31). Bei der Winkelstellung  $\varphi_{Max}$  (vergleiche Abb. 26 und Abb. 27,  $H < H_{SF'}$ ), [1 1 0] parallel zum Magnetfeld, tritt kein spin-flop-ähnliches Verhalten auf. Der starke Einfluß des Chroms hat in diesem Mischkristallbereich zwar einen planaren Antiferromagneten erzwungen, charakteristische Eigenschaften des Mn-Endgliedes sind jedoch in den beiden Domänen erhalten geblieben.

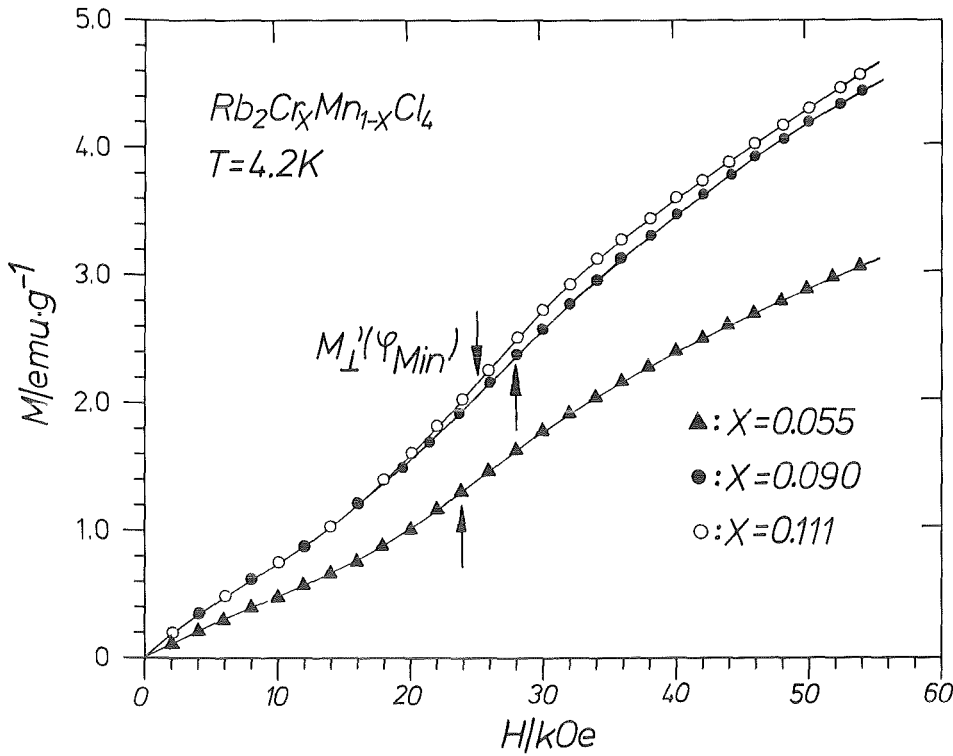


Abb. 28 Magnetisierung in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke für Proben mit  $x = 0.055/0.090/0.111$ , Orientierung  $\vec{c} \perp \vec{H}$  ( $M_{\perp}(\varphi_{\text{Min}})$ ),  $T=4.2\text{K}$ .  $M_{\perp}(\varphi_{\text{Min}})$  bezeichnet die Orientierung  $\vec{c} \parallel z$  sowie diejenige Winkelstellung, bei der die Magnetisierung  $M(\varphi)$  den niedrigsten Wert durchläuft. Die Pfeile an den Wendepunkten markieren die kritische Feldstärke  $H_{\text{SF}}$ .

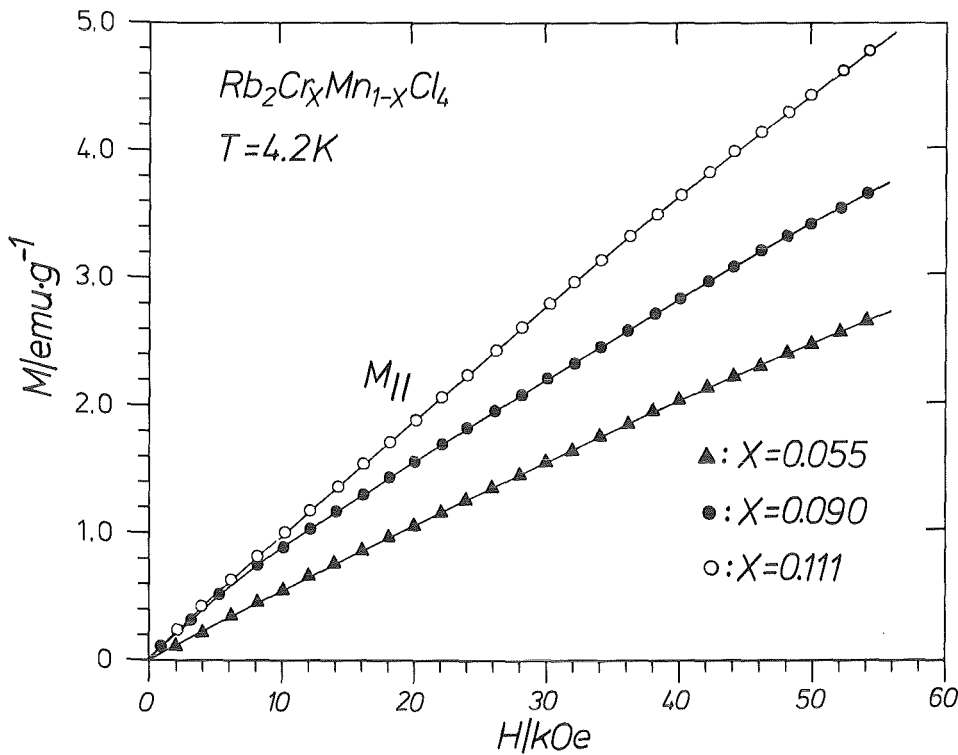


Abb. 29 Magnetisierung in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke für Proben mit  $x=0.055/0.090/0.111$ , Orientierung  $\vec{c} \parallel \vec{H}$  ( $M_{\parallel}$ ).



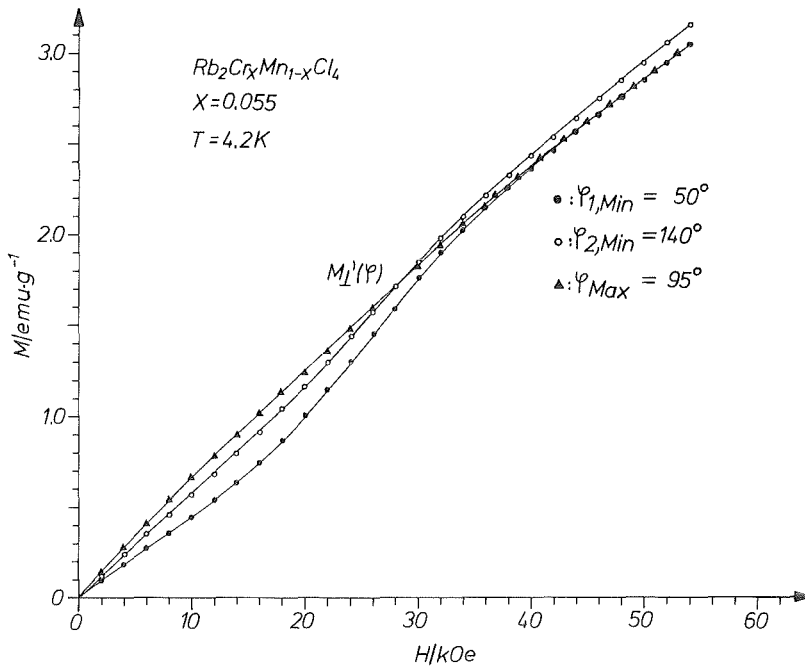


Abb. 30 In-plane-Magnetisierung in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke für die Probe mit  $x = 0.055$  bei drei verschiedenen Orientierungen  $M_{\perp}'(\varphi)$ ,  $T=4.2$  K. Die "S"-förmigen Kurven (●,○) zeigen das spin-flip-ähnliche Verhalten in den Vorzugsrichtungen  $[1\ 0\ 0]$  bzw.  $[0\ 1\ 0]$  der Domänen, das in  $[1\ 1\ 0]$ -Richtung nicht auftritt (▲).

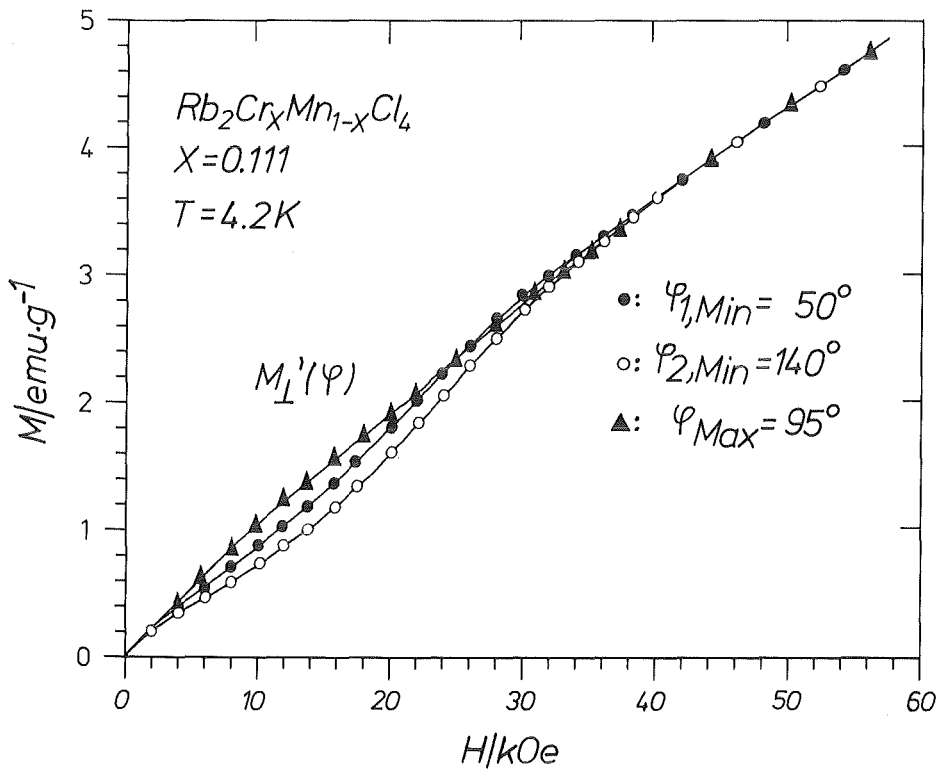


Abb. 31 Analog zu Abb. 30: In-plane Magnetisierung für eine höher chromdotierte Probe  $x = 0.111$ .

### 3.3.3 Magnetisches H-x-Phasendiagramm

Durch Auftragen aller ermittelten kritischen Feldstärken  $H_{SF}$  für die Proben aus der AF1-Phase bzw.  $H_{SF'}$  für die Proben aus der AF2-Phase (siehe Tabelle 5) gegen die Cr-Konzentration  $x$  ergibt sich das in Abb. 32 dargestellte H-x-Phasendiagramm. Die durchgezogenen Kurven in der AF1-Phase beschreiben die theoretischen Phasenübergangslinien AF1  $\rightarrow$  OAF bzw. OAF  $\rightarrow$  SF. Das schraffierte Gebiet entspricht dem Existenzbereich einer von der Theorie vorhergesagten OAF-Phase mit geneigter Spinrichtung gegen die c-Achse.

Eine entsprechende OAF-Phase findet sich nach den Modellrechnungen auch beim Übergang von AF2 nach SF' für einen schmalen Konzentrationsbereich  $0.055 < x < 0.065$  /46/. Der bogenförmige Verlauf der Phasenlinie teilt die AF2-Phase in zwei Teilbereiche, wobei der eine ( $0.05 < x < 0.17$ ) ein spin-flop-ähnliches Verhalten in der a-b-Ebene aufweist und der andere ( $0.17 < x < 0.41$ ) nicht.

Die gestrichelt eingezeichnete Kurve beschreibt die Abnahme der Spin-Flop-Feldstärke  $H_{SF}$ , wenn  $Rb_2MnCl_4$  diamagnetisch mit Cadmium verdünnt wird. Hierbei bleibt die Orientierung der Mn-Spins parallel zur c-Achse erhalten, mit anderen Worten: der Charakter des easy-axis Antiferromagneten wird über einen großen Konzentrationsbereich nicht geändert. Die experimentellen Daten stammen von G.A. Petrakovskii et al. und wurden aus antiferromagnetischen Resonanzmessungen gewonnen /38/. Aus der H-x-Darstellung wird in sehr anschaulicher Weise der unterschiedlich starke Einfluß durch Fremdionen wie  $Cr^{2+}$  bzw.  $Cd^{2+}$  auf die magnetischen Eigenschaften von  $Rb_2MnCl_4$  erkennbar.

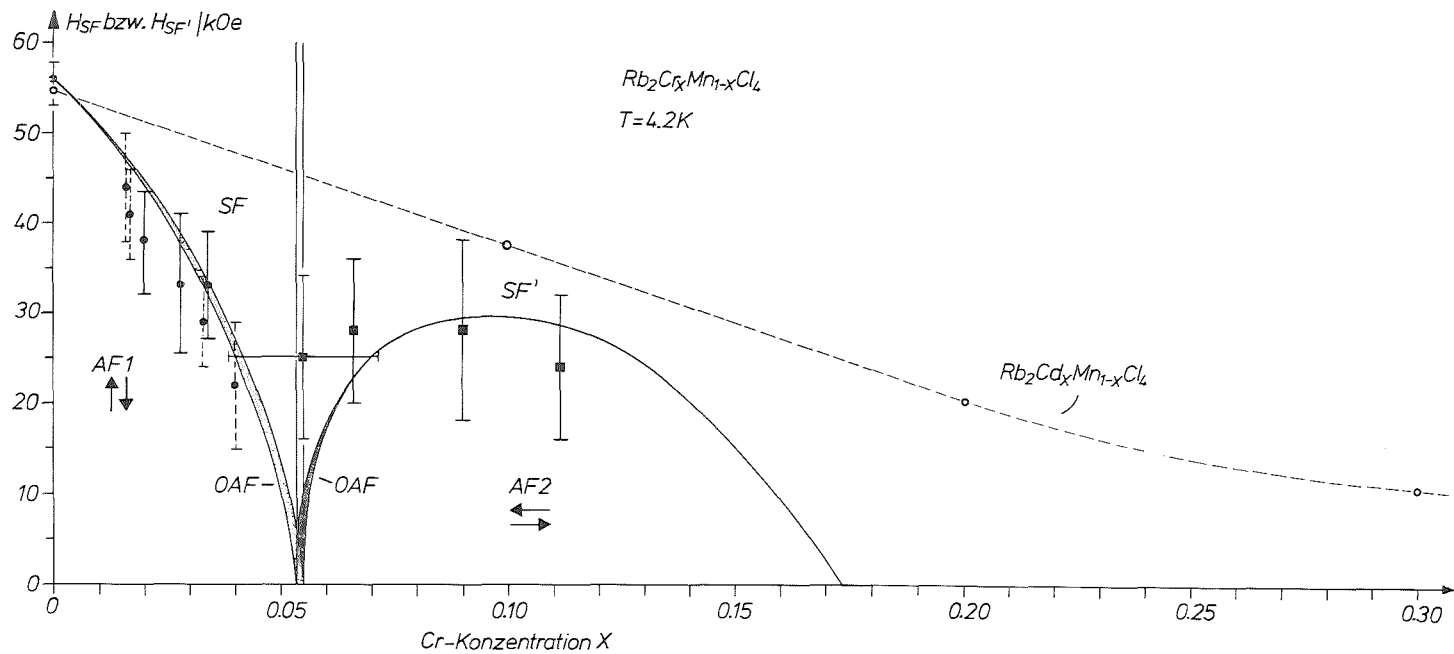


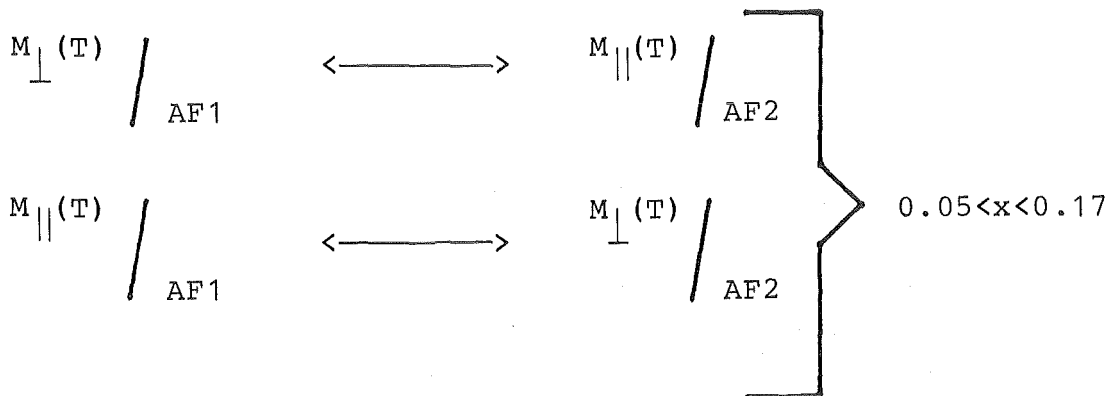
Abb. 32 H-x-Phasendiagramm. Spin-Flop-Feldstärke  $H_{SF}$  sowie kritische Feldstärke  $H_{SF}'$  in Abhängigkeit von der Cr-Konzentration  $x$  im Vergleich zu den berechneten Phasenlinien von T. Grieb /46/. Schraffiert eingezeichnet sind die OAF-Phasen. Die Übergangsbreite  $0.053 \leq x \leq 0.055$  für die Änderung der Spinorientierung von  $\parallel \vec{c}$  nach  $\perp \vec{c}$  ist durch zwei parallele Striche hervorgehoben. Die Probe  $x=0.090$  stammt aus Untersuchungen von G. Münnighoff /16/. Die gestrichelte Linie beschreibt den Verlauf der Spin-Flop-Feldstärke  $H_{SF}$  in Abhängigkeit vom Cd-Gehalt im System  $Rb_2Cd_xMn_{1-x}Cl_4$  /38/.

Tabelle 5 Spin-Flop-Feldstärke  $H_{SF}$  in der AF1-Phase sowie kritische Feldstärke  $H_{SF}'$  im Konzentrationsbereich  $0.05 < x < 0.17$  der AF2-Phase für  $T=4.2\text{K}$ . Die in Klammern gesetzten Werte bei  $H_{SF}$  und  $H_{SF}'$  geben den Feldstärkebereich an, in dem sich der Spin-Flop-Übergang vollzieht.

AF1-Phase: ( $0 \leq x < 0.05$ )		
x	$H_{SF}/\text{kOe}$	
	exp. bei $T = 4.2\text{ K}$	berechnet f. $T=0$
0	56 (3)	56
0.02 (5)	38 (6)	44
0.028 (10)	33 (8)	38
0.034 (10)	33 (6)	33
Bereich $0.05 < x < 0.17$ innerhalb AF2-Phase		
x	$H_{SF}'/\text{kOe}$	
	exp. bei $T = 4.2\text{ K}$	berechnet f. $T=0$
0.055 (14)	25 (9)	7
0.066 (10)	28 (8)	23
0.090 (14)	28 (10)	29
0.111 (10)	24 (8)	29

### 3.3.4 Temperaturabhängigkeit

Im Abschnitt 3.3.2 wurden die Besonderheiten der feldabhängigen Magnetisierung für Kristallproben aus der AF1- und der AF2-Phase herausgestellt. Bei den temperaturabhängigen Magnetisierungsverläufen konnten für die Proben mit  $x = 0.055$  und  $x = 0.111$  aus der AF2-Phase ebenfalls die "vertauschten" Verhältnisse bis ca. 45 K bzw. bis ca. 50 K wiedergefunden werden. Aus dem Vergleich der Abb. 20 mit den Abb. 33 und 34 kann folgende Zuordnung getroffen werden:



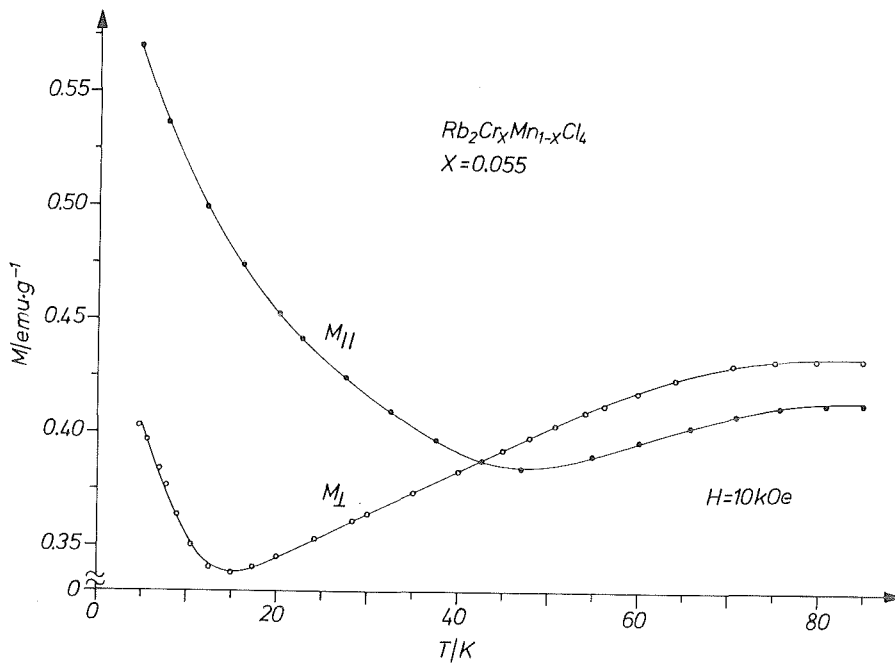


Abb. 33 Das Magnetisierungsverhalten der Probe mit  $x=0.055$  bei den Orientierungen  $\vec{c} \parallel \vec{H} (M_{||})$  und  $\vec{c} \perp \vec{H} (M_{\perp})$  in Abhängigkeit von der Temperatur,  $H = 10 \text{ kOe}$ .

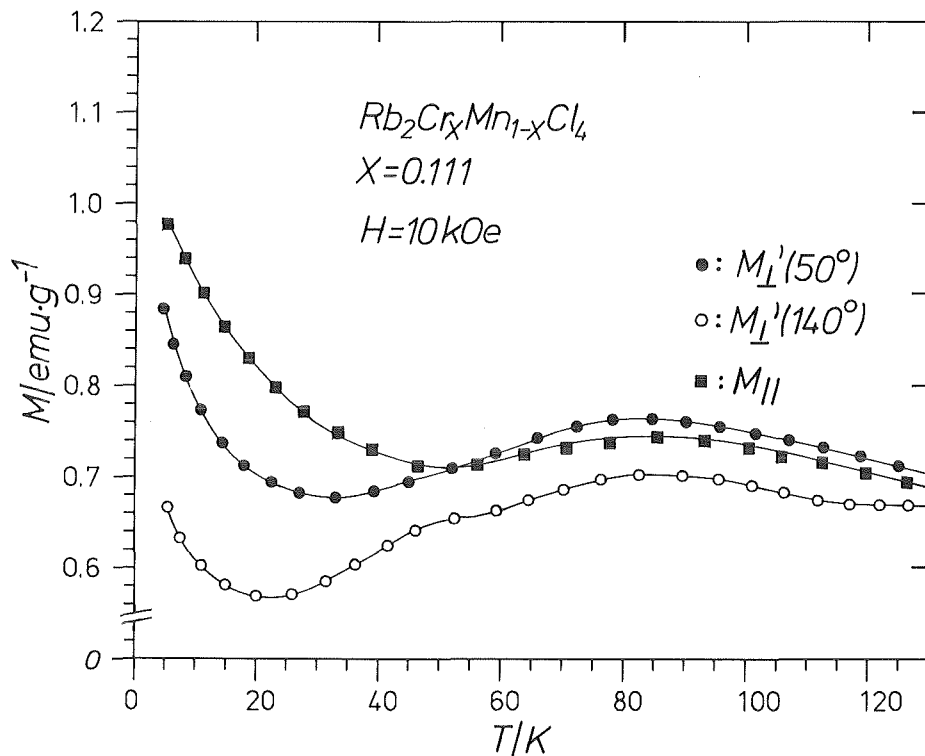


Abb. 34 Das Magnetisierungsverhalten der Probe mit  $x=0.111$  bei den Orientierungen  $\vec{c} \parallel \vec{H} (M_{||})$  und  $\vec{c} \perp \vec{H} [M_{\perp}'(\varphi_{1, \text{Min}}=50^{\circ}), M_{\perp}'(\varphi_{2, \text{Min}}=140^{\circ})]$  in Abhängigkeit von der Temperatur,  $H = 10 \text{ kOe}$ .

Ferner geht aus Abb. 33 hervor, daß sich bei ca. 45 K  $M_{||}$  (T) und  $M_{\perp}$  (T) für  $x = 0.055$  kreuzen. In Abb. 34 sind die Magnetisierungsverläufe für die Orientierungen  $M_{||}$ ,  $M_{\perp}' (\varphi_{1,Min})$  und  $M_{\perp}' (\varphi_{2,Min})$  in Abhängigkeit von der Temperatur für  $x = 0.111$  dargestellt. Daraus geht hervor, daß sich  $M_{||}$  und  $M_{\perp}' (\varphi_{1,Min})$  bei ca. 50 K kreuzen, während  $M_{\perp}' (\varphi_{2,Min})$  unterhalb der beiden Kurven verläuft. Diese geschilderten Sachverhalte ergänzen und bestärken die Annahme, daß im Konzentrationsbereich  $0.05 < x < 0.17$  der AF2-Phase eine um  $90^{\circ}$  gedrehte antiferromagnetische Spinorientierung gegenüber der bei Proben aus der AF1-Phase vorliegt.

### 3.3.5 23% Chrom in $Rb_2MnCl_4$

Bei weiteren magnetischen Untersuchungen an einer Probe mit  $x = 0.233$  zeigten sich ebenfalls vier Minima und vier Maxima in regelmäßiger Abfolge. Auch bei dieser Cr-Konzentration sind die Magnetisierungswerte in den Maxima nahezu gleich groß, und die Minima mit gleichen M-Werten wiederholen sich erst nach  $180^{\circ}$  analog zu den Proben  $x = 0.055$  und  $x = 0.111$ . Für höhere Felder, z.B.  $H=30$  kOe, geht die 4-zählige Abfolge der Extrema in einen regellosen Magnetisierungsverlauf über (Abb. 35).

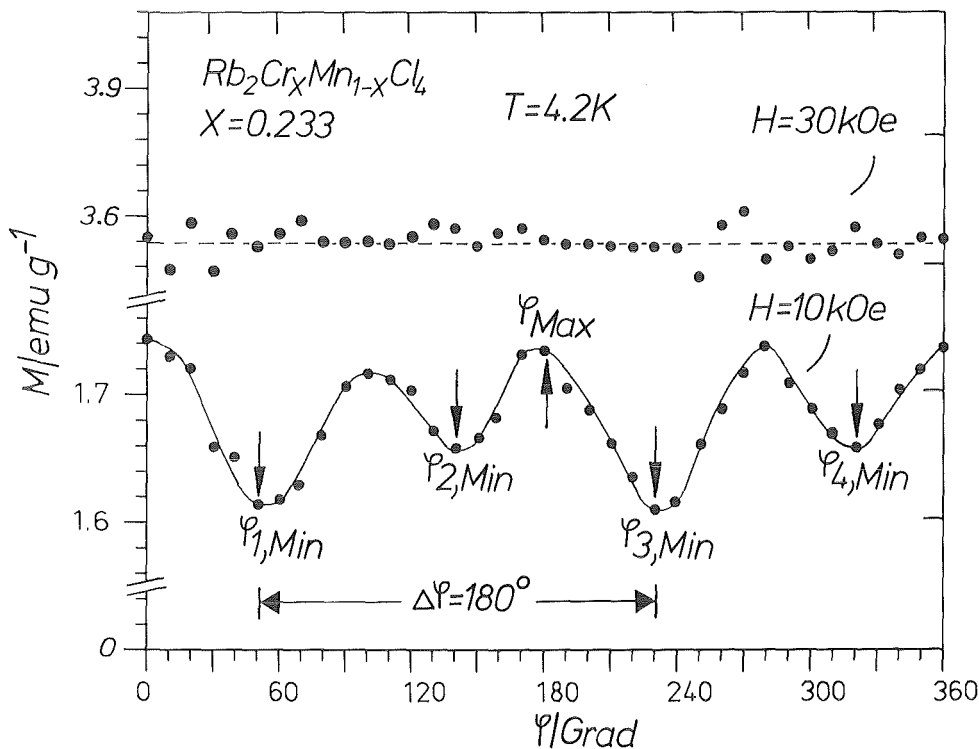


Abb. 35 Das in-plane-Verhalten der Probe  $x = 0.233$  für die Orientierung  $\vec{c} \parallel z$ ,  $T = 4.2$  K. Die vierzählige Abfolge der Extrema für  $H = 10$  kOe wird für  $H = 30$  kOe nicht mehr beobachtet.

Bei den Feldabhängigkeitsmessungen konnte ein spin-flop-ähnliches Verhalten bei  $\vec{c} \parallel z$  nicht mehr beobachtet werden. Für alle in Abb. 36 angegebenen Meßgeometrien  $M_{\perp}'(\varphi)$ , die durch Drehung um die c-Achse erreicht wurden, stellen sich gekrümmte Kurvenverläufe ein. Sie sind auf die stärker werdenden Cr-Cr-Wechselwirkungen zurückzuführen.

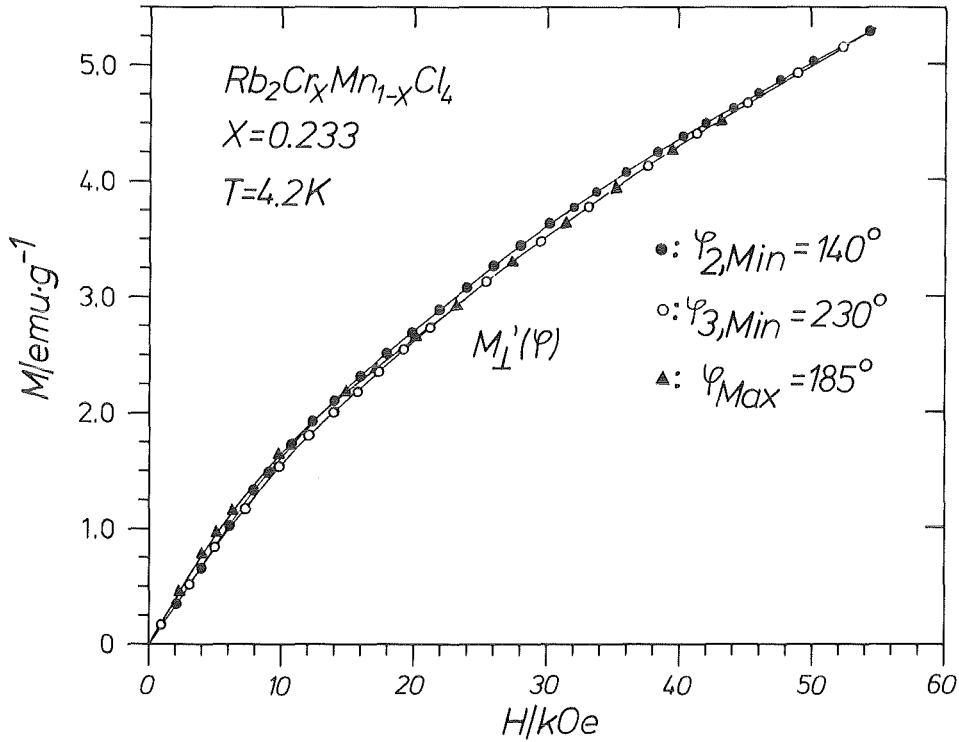


Abb. 36 Magnetisierung in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke für die Probe mit  $x = 0.233$  bei drei verschiedenen in-plane-Orientierungen  $M_{\perp}'(\varphi)$ ,  $T = 4.2 K$ .

Bei den Temperaturabhängigkeitsmessungen für  $H=10$  kOe zeigt sich für alle Orientierungen  $M_{\parallel}$ ,  $M_{\perp}'(\varphi_{Max})$  und  $M_{\perp}'(\varphi_{2,Min})$  eine kontinuierliche Abnahme der Magnetisierung mit steigender Temperatur (Abb. 37). Bemerkenswert ist, daß die Magnetisierungsverläufe für  $M_{\parallel}$  und  $M_{\perp}'(\varphi_{Max} = 185^\circ)$  identisch sind und daß sich  $M_{\parallel}$  und  $M_{\perp}'(\varphi_{2,Min} = 230^\circ)$  bei  $T = T_N$  kreuzen.

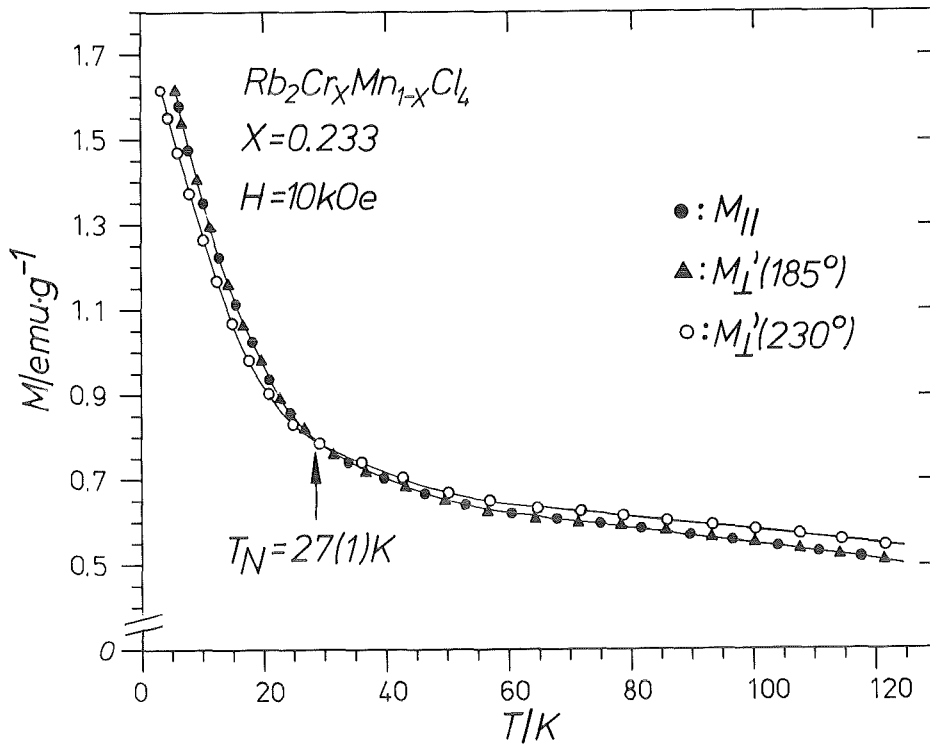


Abb. 37 Das Magnetisierungsverhalten der Probe mit  $x = 0.233$  bei den Orientierungen  $\vec{c} \parallel \vec{H} (M_{||})$  und  $\vec{c} \perp \vec{H} [M_{\perp}' (\varphi_{max} = 185^\circ), M_{\perp}' (\varphi_{3,Min} = 230^\circ)]$  in Abhängigkeit von der Temperatur,  $H = 10 \text{ kOe}$ .  $T_N = 27 \text{ K}$  gibt die Néel-Temperatur an, die aus elastischen Neutronenstreuexperimenten ermittelt wurde (siehe Kapitel IV, 2.2.).

Nach den Modellrechnungen und den vorliegenden experimentellen Ergebnissen kann im Konzentrationsbereich  $0.17 < x < 0.41$  der AF2-Phase nicht mehr von einer antiparallelen Anordnung der Momente in der a-b-Ebene ausgegangen werden. Die Rechnungen über die Gleichgewichtslage der Spins ( $H=0$ ) geben eine Verkantung der Mn- und Cr-Spins symmetrisch zur a- oder b-Achse an, die zu vier ausgezeichneten Spinrichtungen in der a-b-Ebene führt. Bei weiterer Erhöhung des Chromgehalts bis zur Perkolationsgrenze  $x_{AF} = 0.41$  zwischen der antiferromagnetischen Phase und dem Spinglasbereich vergrößert sich der Verkantungswinkel /46,53/. Die ferromagnetische Komponente der Chrom-Untergitter nimmt zu (vergl. z.B. Abb. 37). Hierbei wird eine homogene statistische Verteilung der  $Cr^{2+}$ -Ionen in dem  $Rb_2MnCl_4$ -Wirtsgitter vorausgesetzt, wie sie bei der Probe mit  $x = 0.233$  festgestellt wurde. Ähnliche Effekte können schon bei kleinen Cr-Beimischungen  $x < 0.05$  auftreten, wenn eine inhomogene Verteilung von Chrom vorliegt. Solche auf Clusterbildung beruhende, überhöhten Magnetisierungswerte und gekrümmte Kurvenverläufe wurden an einzelnen Proben gemessen. In diesen Fällen konnte der erwartete Spin-Flop-Übergang bei Feldabhängigkeitsmessungen nicht beobachtet werden.



#### IV. ELASTISCHE UND QUASIELASTISCHE NEUTRONENSTREUEXPERIMENTE

##### 1. Grundlagen der Neutronenstreuung

Neutronen haben aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften eine zentrale Bedeutung für die Festkörperforschung.

- (a) Sie dringen tief in die Materie ein, da sie keine elektrische Ladung besitzen.
- (b) Je nach ihrer Entstehung liegen ihre Energien zwischen einigen meV und MeV. Die Energie der thermischen Neutronen  $E_{nth} < 0,5$  eV liegt im Bereich der elementaren Anregungsenergien im Festkörper:

$$E_{nth} = \frac{\vec{k}^2 \hbar^2}{2m_n} \quad (14)$$

$\vec{k}$  ist der Wellenvektor,  $\hbar$  das Plank'sche Wirkungsquantum und  $m_n$  die Neutronenmasse.

- (c) Die de Broglie-Wellenlänge der thermischen Neutronen,  $\lambda_{nth}$ , ist von der Größenordnung der Atomabstände im Festkörper. Als Faustformel für den Zusammenhang mit der Energie gilt:

$$\lambda_{nth} [\text{\AA}] = \frac{0.286}{\sqrt{E [\text{eV}]}} \quad (15)$$

- (d) Neutronen besitzen ein magnetisches Moment

$$\mu_n = - 1.913 \mu_K. \quad (16)$$

Die Einheit, in der das magnetische Moment angegeben wird, ist das Kernmagneton

$$\mu_K = \frac{eh}{2m_p c} \quad (17)$$

Hierbei bedeuten  $e$  die Elementarladung,  $m_p$  die Masse des Protons und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit.

- (e) Neutronen besitzen einen Drehimpuls (Spin)  $\vec{S}_n$  vom Betrag  $1/2$ .

Es gibt zwei Arten von Wechselwirkung der thermischen Neutronen mit Materie:

- Kernwechselwirkung zwischen Neutronen und den Atomkernen.
- Elektromagnetische Wechselwirkung der magnetischen Dipolmomente der Neutronen mit den magnetischen Momenten der Atome/Ionen.

Die dominante Kernwechselwirkung erfolgt entweder ohne die Ausbildung eines Zwischenkerns als einfache Streuung des Neutrons am Kernpotential oder aber über die Ausbildung eines angeregten Zwischenzustandes des Kerns mit anschließendem Übergang in den Grundzustand.

Die thermischen Neutronen können elastisch, inelastisch oder quasielastisch gestreut werden. Die elastische Streuung zeichnet sich durch das Fehlen eines Energieübertrages an den Kristall aus ( $\Delta E = 0$ ). Einfallende Welle mit Wellenvektor  $\vec{k}_i$ , Energie  $E_i$  und Frequenz  $\nu_i$  und ausfallende Welle mit Wellenvektor  $\vec{k}_f$ , Energie  $E_f$  und Frequenz  $\nu_f$  besitzen die gleiche Energie bzw. Frequenz:

$$|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| \quad (18)$$

Die Strukturbestimmung von Kristallen geschieht mit Hilfe der Streuung ohne Energieübertrag (Beugung) und geht von der Reflexion von monochromatischen in Phase befindlichen Wellen an parallelen Netzebenen (hkl) im Kristall aus. Bei z Streuzentren mit unterschiedlichen Streukräften (Streulängen  $b_j$  für die Kernwechselwirkung) folgt für die Amplitude  $F_K$  der gestreuten Welle:

$$F_K(\vec{Q}) = \sum_{j=1}^z b_j \cdot T_j \cdot \exp[2\pi i(\vec{Q} \cdot \vec{r}_j)] \quad (19)$$

wobei  $\vec{r}_j$  die Ortsvektoren im realen Raum,  $\vec{Q}$  die Vektoren im reziproken Gitter und  $T_j$  die Temperaturfaktoren bedeuten. Im Beugungsexperiment werden die Absolutbeträge der Strukturformfaktoren  $|F_K(\vec{Q})|$  über die Messung der Intensitäten  $I_K(hkl)$  von sogenannten Bragg-Reflexen (hkl) bestimmt. Dabei gilt:

$$I_K(hkl) \sim |F_K(\vec{Q})|^2 \quad (20)$$

In Modellrechnungen werden daraus die Symmetrie des Systems, die Lageparameter  $x_j, y_j, z_j$  der Atome in der Elementarzelle des Kristallgitters, die Temperaturfaktoren und die Besetzungsparameter bei Mischkristallen bestimmt.

Neben der kristallographischen gibt es bei magnetisch ordnenden Substanzen eine magnetische Elementarzelle, deren Größe sich entsprechend der Translationssymmetrie der magnetischen Struktur ergibt. Analog zu den kristallographischen Bragg-Reflexen treten im Beugungsexperiment für  $T \lesssim T_C$  (Temperatur des Phasenübergangs der magnetischen Ordnung) magnetische Bragg-Reflexe auf, deren Intensität  $I_M(\vec{Q})$  mit fallender Temperatur zunimmt.

Die quasielastische Streuung ist streng genommen ein inelastischer Prozeß, wobei der Mittelwert der auf den Kristall übertragenen Energie 0 ist. Der einfachste Ansatz für die Response-Funktion  $f(t)$  des quasielastischen Streuvorgangs lautet:

$$f(t) = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (21)$$

wobei  $\tau$  die Relaxationszeit darstellt. Den Wirkungsquerschnitt  $\frac{\partial \sigma}{\partial \omega}$  für Neutronen erhält man als Produkt des Imaginärteils der Fourier-Transformierten  $F(\omega)$  von  $f(t)$  mit dem Bose-Faktor  $B(\omega)$ . Dabei gilt:

$$\begin{aligned}
 F(\omega) &= \int_0^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt = \int_0^{\infty} e^{-\frac{t}{\tau}} e^{-i\omega t} dt \\
 &= \frac{1}{-(i\omega + \frac{1}{\tau})} e^{-(i\omega + \frac{1}{\tau})t} \Big|_0^{\infty} \\
 &= \frac{\frac{1}{\tau}}{\frac{1}{\tau^2} + \omega^2} + i \frac{\omega}{\frac{1}{\tau^2} + \omega^2} \quad (22)
 \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
 B(\omega) &= (n(\omega) + 1) \\
 &= \frac{1}{\left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} + 1 \quad (23)
 \end{aligned}$$

Hierbei ist  $n(\omega)$  der Besetzungsfaktor,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur.

Hieraus folgt für  $\frac{\partial \sigma}{\partial \omega}$ :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \sigma}{\partial \omega} &\sim B(\omega) \cdot \text{Im} [F(\omega)] \\
 &\sim \left( \frac{1}{\left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} + 1 \right) \cdot \frac{\omega}{\left( \frac{1}{\tau^2} + \omega^2 \right)} \quad (24)
 \end{aligned}$$

Für folgende Grenzfälle läßt sich diese Funktion weiter vereinfachen:

- (a) Für sehr große Anregungsenergien  $\hbar\omega > \frac{\hbar}{\tau} \gg k_B T$  werden Bereiche beschrieben, für die der Besetzungsfaktor  $n(\omega)$  verschwindet ( $n(\omega) = 0$ ). Hieraus folgt:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \omega} \sim \frac{\omega}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}} \quad (25)$$

- (b) Für sehr kleine Anregungsenergien  $\hbar\omega < \frac{\hbar}{\tau} \ll k_B T$  werden Bereiche beschrieben, für die  $n(\omega)$  in 1. Näherung gegen  $\frac{1}{\omega}$  konvergiert. Dann erhält man für  $\frac{\partial \sigma}{\partial \omega}$  einen Ausdruck, der einer Lorentzkurve entspricht:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \omega} \sim \frac{1}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}} \quad (26)$$

Wird die quasielastische Streuung durch geordnete Bereiche endlicher Ausdehnung im dreidimensionalen Raum verursacht, die nicht in Ruhe sind, so ist die Streuung im Impulsraum um einen Punkt konzentriert, der als  $\Gamma$ -Punkt bezeichnet wird. Im einfachsten Fall wird die Impulsabhängigkeit der quasielastischen Streuung durch eine Lorentz-Funktion der Art

$$L(q) = \frac{A}{q^2 + \kappa^2} \quad (27)$$

beschrieben, wobei die inverse Korrelationslänge  $\kappa$  mit der mittleren Ausdehnung  $\xi$  der geordneten Bereiche über die Beziehung

$$\kappa = \frac{1}{\xi} \quad (28)$$

zusammenhängt.

Zur experimentellen Untersuchung der Relaxationszeit  $\tau$  bzw. der Ausdehnung  $\xi$  werden "constant Q-Scans" bzw. Q-Scans mit  $\Delta E = 0 = \text{const.}$  durchgeführt. Wird der Impulsübertrag  $\hbar Q$  festgehalten, so erhält man direkt aus der Energieabhängigkeit der quasielastischen Streuung eine Aussage über  $\tau$ . Zur Untersuchung der Impulsabhängigkeit wird der mittlere Energieübertrag  $\overline{\hbar\omega} = 0$  festgehalten, wobei das Energiefenster so groß gewählt wird, daß sämtliche quasielastischen Streuprozesse erfaßt werden.

In einem 2-dimensionalen magnetischen System führt die Ordnung in einer Ebene des Real-Raumes zu einer kontinuierlichen Intensitätsverteilung längs eines sogenannten Stabes im reziproken Raum. Die Q-Breite solcher Stäbe ist durch die mittlere Korrelationslänge  $\kappa^{-1}$  der zweidimensionalen magnetischen Nahordnung gegeben.

Bei Scans senkrecht zur magnetischen Stabrichtung erhält man das Faltungsprodukt einer diskreten Intensitätsverteilung mit der Auflösungsfunktion  $R_{\vec{k}_i}(\Delta Q, \Delta\omega)$ . Diese Auflösungsfunktion kann in erster Näherung durch eine Gauß-Kurve beschrieben werden, deren Halbwertsbreite von den Gerätedaten und der Mosaikstruktur des Probenkristalls bestimmt und folglich temperaturunabhängig ist. Die geringsten Linienbreiten findet man für einen Idealkristall. Im Unterschied zu einem Idealkristall besitzen Realkristalle eine Mosaikstruktur, d.h. der Kristall besteht aus Bereichen einheitlicher Orientierung, die gegen Nachbarbereiche leicht gegeneinander verkippt sind. Die Winkelbreite dieser Verkipfung wird als Mosaikspread bezeichnet. Für eine vorgegebene Konfiguration des Spektrometers und einer Probe ist die Auflösungsfunktion nicht konstant, sondern hängt vom Impulsübertrag sowie von  $k_i$  und  $k_f$  und damit auch vom Energieübertrag ab.

Weiterführende Literatur zur Theorie der Neutronenstreuung findet sich unter /54,55,56,57/.

## 2. Das zweidimensionale und dreidimensionale magnetische Ordnungsverhalten für eine Probe mit $x = 0.237$ auf der antiferromagnetischen Seite

### 2.1 Quasielastische Neutronenstreuexperimente

#### 2.1.1 Beschreibung der quasielastischen Intensitätsverteilung mit einer einzigen Gauß-Lorentz-Faltungsfunktion

An einer großen einkristallinen Probe mit einem Volumen von ca.  $400 \text{ mm}^3$  aus dem Mischkristallsystem  $\text{Rb}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_4$  ( $x = 0.237$ <sup>1)</sup>) wurde am Dreiachsenspektrometer IN2 am ILL (Grenoble) die kritische Streuung als Funktion der Temperatur untersucht. Bei insgesamt 29 Temperaturen im Bereich  $4.42 \text{ K} \leq T \leq 71.5 \text{ K}$  wurden Q-Scans der Art  $(1 \pm q_x, 0, -0.392)$  mit  $|q_x| \leq 0.5$  senkrecht zur magnetischen Stabrichtung  $[101]$  durchgeführt. Die Messungen erfolgten ohne Analysator bei einer Einfallenergie des monochromatisierten Neutronenstrahls von  $14.7 \text{ meV}$ . Dabei wurde die  $\{h0l\}$ -Ebene als Streuebene gewählt<sup>2)</sup>.

Die Daten konnten mit Hilfe eines interaktiven graphischen Minimalisierungsprogramms zur Analyse von Neutronenstreuenspektren (W. Abel) an der graphischen Bildschirmeinheit IBM/2250-1 ausgewertet werden [58].

---

1) Der für  $x$  angegebene Wert ergab sich als Mittelwert aus für zwei Teilstücke dieser Probe bestimmten Zusammensetzungen  $x_1$  und  $x_2$  (siehe Tabelle 3).  $x_1$  und  $x_2$  wurden bei der Auswertung der für jedes Teilstück gemessenen 600 Bragg-Reflexe im Rahmen einer Strukturverfeinerung ermittelt.

2) Die Angaben für  $h$ ,  $k$  und  $l$  beziehen sich im gesamten Kapitel IV auf die magnetische Zelle mit den Gitterkonstanten  $a' = b' = a\sqrt{2}$ ,  $c' = c$ .  $a$  und  $c$  sind die Gitterkonstanten der  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Struktur.

Zur Beschreibung der experimentellen Daten standen die folgenden Funktionen zur Verfügung:

- 1) Gaußfunktion
- 2) Lorentzfunktion
- 3) Faltung einer Lorentz- mit einer Gaußfunktion sowie
- 4) Faltung einer Lorentzfunktion mit einer Gaußfunktion + Resolution Peak.

Der Untergrund wurde als konstant entsprechend den gemessenen Flanken der Scans angenommen.

Zunächst wurde versucht, die quasielastische Intensitätsverteilung mit einer Gauß-Lorentz-Faltungsfunktion der Form

$$\begin{aligned}
 I(x) &= \int_{-\infty}^{+\infty} L(x-x')G(x')dx' \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left( A \frac{\frac{\Gamma_L}{2}}{\left(\frac{\Gamma_L}{2}\right)^2 + (x-x'-c)^2} \right) \cdot \left( B \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \right) dx' \quad (29)
 \end{aligned}$$

zu beschreiben, wobei die Auflösung des Spektrometers durch eine Gaußfunktion Berücksichtigung fand. Dabei sind  $I(x)$  die Streuintensität,  $L(x-x')$  die Lorentzfunktion,  $\Gamma_L$  die Lorentzhalbwidthsbreite,  $c$  die Peaklage und  $A$  die Lorentzhöhe,  $G(x')$  die Gaußfunktion,  $\sigma$  die Standardabweichung und  $B$  die Amplitude der Gaußfunktion. Die Standardabweichung  $\sigma$  hängt mit der Halbwertsbreite  $\Gamma_G$  der Gaußfunktion wie folgt zusammen:

$$\Gamma_G = 2 \sqrt{2 \ln 2} \sigma \quad (30)$$

Um die in die Minimalisierungsrechnungen eingehende Gaußhalbwidthsbreite  $\Gamma_G$  zu bestimmen, wurde das Beugungsprofil des ebenfalls bei der gleichen Meßkonfiguration untersuchten magnetischen Bragg-Reflexes (1 0 0) mit einer Gaußfunktion



approximiert. Die Rechnungen für einige Temperaturen  $T < T_N$  ergaben einen Mittelwert von

$$\bar{\Gamma}_{G1} = 16.6(3) \cdot 10^{-3} \text{Å}^{-1} \quad (31)$$

Mithilfe eines Programms zur Berechnung der horizontalen Auflösung in der Streuebene eines Zwei-Achsen-Spektrometers, das auf dem Cooper-Nathans-Formalismus basiert [59], konnte die in Gl. (31) angegebene Halbwertsbreite mit einem Fehler von ca. 2% bestätigt werden. Dabei wurde ein effektiver horizontaler Mosaikspread für den Monochromator von  $\eta_M \sim 0.5^\circ$  sowie ein horizontaler Mosaikspread für die Probe von  $\eta_p \sim 0.4^\circ$  zugrundegelegt.

Bei den mit der in Gl. (31) angegebenen Halbwertsbreite durchgeführten Gauß-Lorentz-Faltungen erwies sich der konstante Untergrund als temperaturunabhängig und betrug  $112 \pm 6$  counts pro 160sec. Aus jedem Fitprofil ließ sich die Lorentzhalbhwertsbreite  $\Gamma_L$ , die gleich der reziproken Korrelationslänge  $\kappa$  ist ( $\Gamma_L = \kappa$ ), sowie die Lorentzhöhe  $A$  bestimmen. Abb. 38 zeigt die aufgenommenen Meßdaten mit den zugehörigen bestmöglichen Fitprofilen bei drei verschiedenen Temperaturen ( $T_1 = 4.42$  K,  $T_2 = 27.5$  K,  $T_3 = 40.5$  K). In Abb. 39 und Abb. 40 sind die Korrelationslänge  $\kappa^{-1}$  sowie die Maxima  $A$  der Lorentzkurven als Funktion der Temperatur zu sehen.  $\kappa^{-1}$  und  $A$  wachsen, wie erwartet, zur Phasenübergangstemperatur  $T_N$  hin für  $T < T_N$  und  $T > T_N$  an. In der Umgebung von  $T_N$  zeigt jede Kurve ein breites Maximum mit keinerlei Anzeichen einer Singularität. Das Maximum in Abb. 39 ( $\kappa^{-1}$  vs.  $T$ ) liegt bei ca. 28 K, das Maximum in Abb. 40 ( $A$  vs.  $T$ ) bei ca. 32 K. Diese Ergebnisse befriedigen nicht, da bei der gleichen Temperatur  $T_N$  des Phasenübergangs beide Kurven scharfe Maxima (Singularitäten) aufweisen sollten. Es war auch nicht möglich, die Temperaturabhängigkeit der Lorentzhöhe und der Halbwertsbreite oberhalb von  $T_N$  mit den kritischen Exponenten  $\gamma$  und  $\nu$  entsprechend [60]:

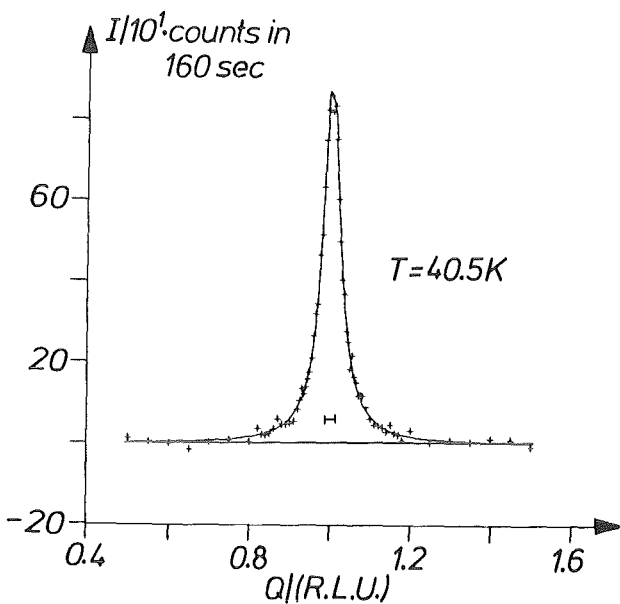
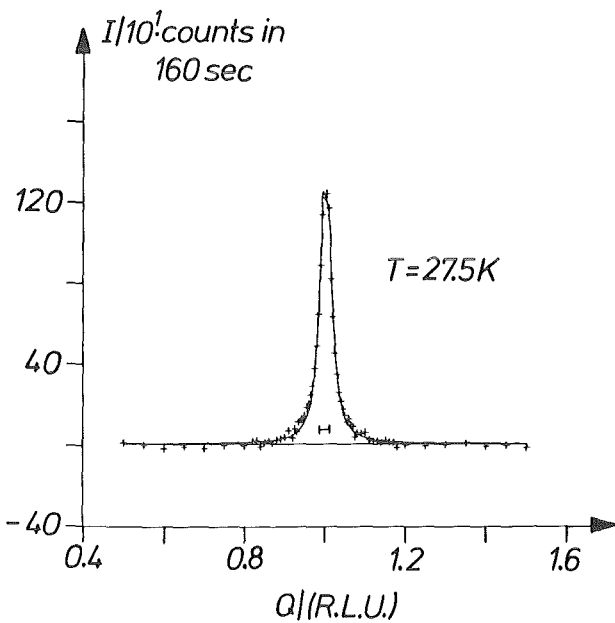
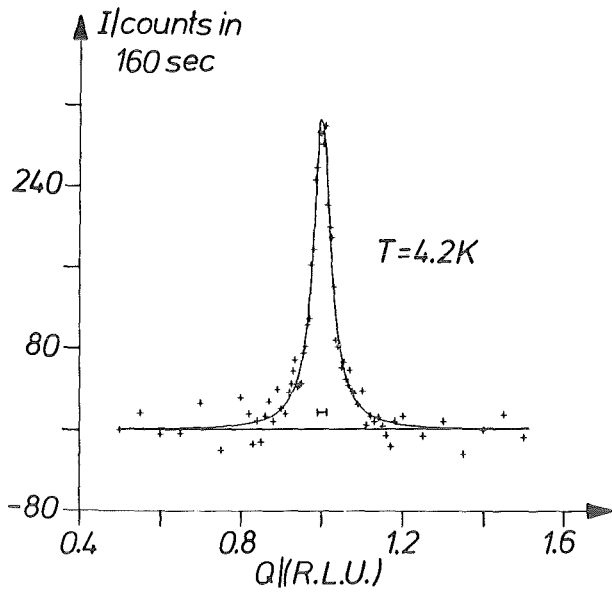


Abb. 38  
 Fitprofile zur Beschreibung der quasielastischen Intensitätsverteilung aus Scans senkrecht zur magnetischen Stabrichtung  $[1\ 0\ 2]$  über eine Gauß-Lorentz-Faltungsfunktion bei drei verschiedenen Temperaturen,  $x=0.237$ . Die bei den Faltungen benutzte Gauß-Halbwertsbreite  $\Gamma_G$  ist im unteren Bereich der Fitprofile als Breite in reziproken Gittereinheiten eingezeichnet ( $\Gamma_G = 0.0188$  R.L.U.).

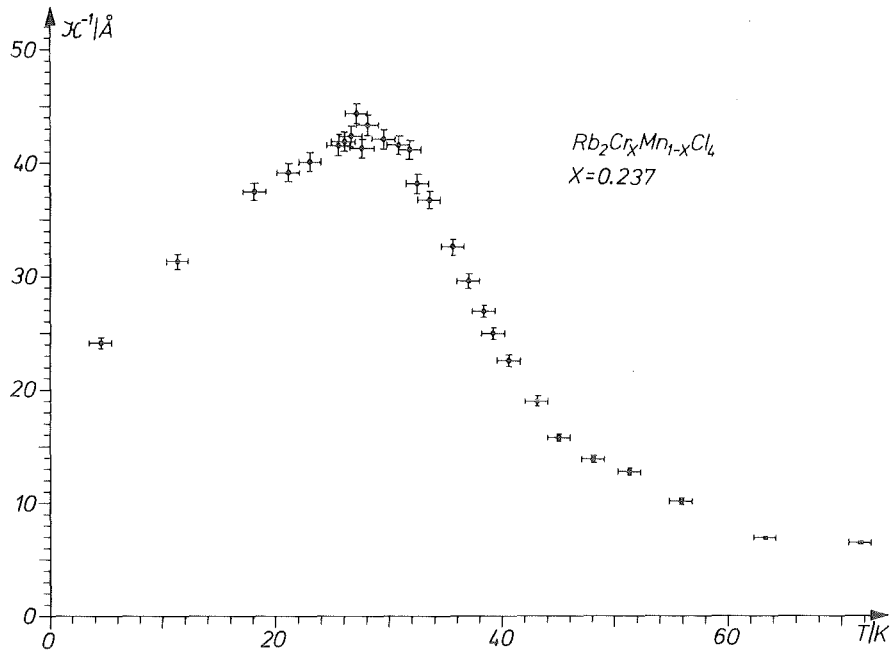


Abb. 39 Korrelationslänge in Abhängigkeit von der Temperatur bei Beschreibung der quasielastischen Intensitätsverteilung über eine Gauß-Lorentz-Faltungsfunktion

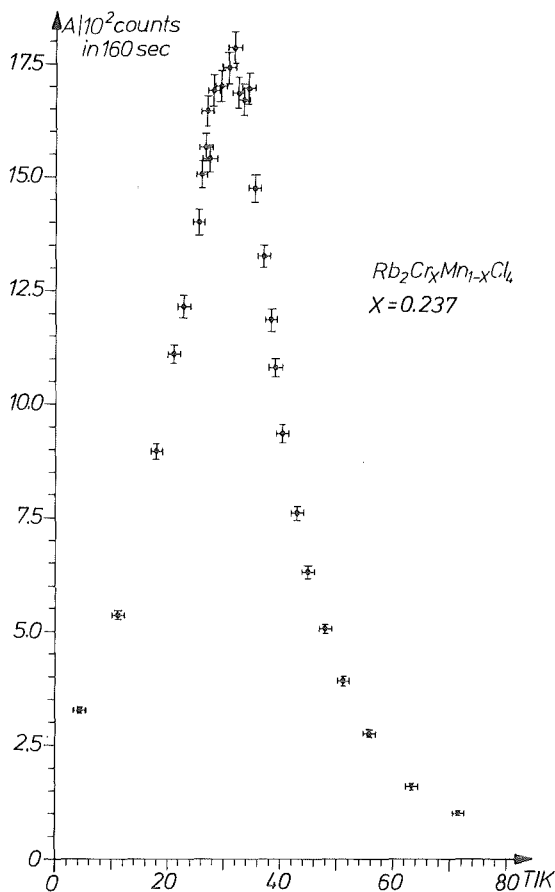


Abb. 40 Lorentzhöhe in Abhängigkeit von der Temperatur bei Beschreibung der quasielastischen Intensitätsverteilung über eine Gauß-Lorentz-Faltungsfunktion

$$A \sim (T-T_N)^{-\gamma} \quad \text{für } T > T_N \quad (32)$$

sowie

$$\kappa \sim (T-T_N)^\nu \quad \text{für } T > T_N \quad (33)$$

zufriedenstellend zu beschreiben. Die doppellogarithmische Auftragung von A und  $\kappa$  gegen  $(T-T_N)$  ergab in beiden Fällen keinen sinnvollen linearen Zusammenhang.

Nach eingehender Diskussion dieser Ergebnisse wurde ein großer Konzentrationsgradient  $\Delta x$  von mehr als 10% in der Probe als mögliche Ursache für das nichterwartete kritische magnetische Verhalten in Betracht gezogen. Ein solcher Gradient würde dazu führen, daß Phasenübergänge bei verschiedenen Néel-Temperaturen  $T_N$  auftreten (siehe magnetisches T-x-Phasendiagramm).

Diesbezüglich wurden Untersuchungen zur Homogenität des verwendeten Probenmaterials durchgeführt und an zwei Teilstücken (von ca. 40 mm<sup>3</sup>) die Cr-Konzentration x über elastische Neutronenstreuungsmessungen am Vierkreisdiffraktometer P110 genauer bestimmt (Kapitel II, Tabelle 3). Die Ergebnisse der Konzentrationsbestimmungen zeigen jedoch, daß keine signifikante Konzentrationsverschiebung  $\Delta x$  in der großen Probe mit  $x = 0.237$  vorgelegen hat.

### 2.1.2 Beschreibung der quasielastischen Intensitätsverteilung mit zwei Gauß-Lorentz-Faltungsfunktionen

Ausgehend von einer Studie über quasielastische Neutronenstreuung bei zweidimensionalen Antiferromagneten ( $K_2NiF_4$ ,  $K_2MnF_4$ ,  $Rb_2Mn_{0.5}Ni_{0.5}F_4$ ) von R.J. Birgeneau et al. | 8 | wurde versucht, die quasielastische Intensitätsverteilung durch die

Summe zweier Lorentzfunktionen gefaltet mit einer Gaußfunktion der Form

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} [L_1(x-x') + L_2(x-x')] \cdot G(x') dx'$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \left( [A_1 \frac{\frac{\Gamma_{L1}}{2}}{(\frac{\Gamma_{L1}}{2})^2 + (x-x'-c)^2}] + [A_2 \frac{\frac{\Gamma_{L2}}{2}}{(\frac{\Gamma_{L2}}{2})^2 + (x-x'-c)^2}] \right) \cdot G(x') dx' \quad (34)$$

zu approximieren.  $A_1$  und  $A_2$  sowie  $\Gamma_{L1}$  und  $\Gamma_{L2}$  bedeuten dabei die Maxima und Halbwertsbreiten der beiden Lorentzkurven. Bei der Durchführung dieser Gauß-Lorentz-Faltungen wurde der Untergrund und die gemeinsame Peaklage  $c$  für beide Lorentzkurven entsprechend den vorhergehenden Fits mit nur einer Gauß-Lorentz-Faltungsfunktion in den Rechnungen konstant gehalten. Ebenso wurde die ermittelte Gaußhalbwertsbreite  $\bar{\Gamma}_{G1}$  (siehe 2.1.1) fest vorgegeben. Es zeigte sich, daß für den Temperaturbereich  $4.42 \text{ K} \leq T \leq 40.5 \text{ K}$  eine deutlich bessere Beschreibung der Daten mit zwei Lorentzfunktionen möglich ist. Dabei konnte das Fehlerminimum in  $\chi^2$  bei allen Temperaturen im angegebenen Bereich gegenüber der Beschreibung mit einer Gauß-Lorentz-Faltungsfunktion erheblich verringert werden. Abb. 41 zeigt die Meßdaten mit den zugehörigen bestmöglichen Fitprofilen der zwei Lorentzfunktionen bei drei verschiedenen Temperaturen ( $T_1=4.42\text{K}$ ,  $T_2=27.5 \text{ K}$ ,  $T_3=40.5 \text{ K}$ ). In Abb.42 sind die Korrelationslängen  $\kappa_1^{-1}$  und  $\kappa_2^{-1}$ , in Abb.43 die Lorentzhöhen  $A_1$  und  $A_2$  als Funktion der Temperatur zu sehen. Auffällig bei dieser Auswertung ist, daß die Maxima in Abb.42 ( $\kappa_1^{-1}$ ,  $\kappa_2^{-1}$  vs.  $T$ ) und in Abb.43 ( $A_1$ ,  $A_2$  vs.  $T$ ) übereinstimmend bei ca. 27 K liegen. Zudem ist eine deutliche Singularität für  $\kappa_1^{-1}$  vs.  $T$  in Abb. 42 zu erkennen. In diesem Fall war es auch möglich, die Temperaturabhängigkeit der Korrelationslänge  $\kappa_1^{-1}$  oberhalb von  $T_N$  mit einem Potenzgesetz nach Gl.(33) zu beschreiben. Bei der doppellogarithmischen Auftragung von  $\kappa_1^{-1}$  gegen  $(T-T_N)$  konnte der Verlauf der Meßpunkte durch eine lineare Funktion gut ap-

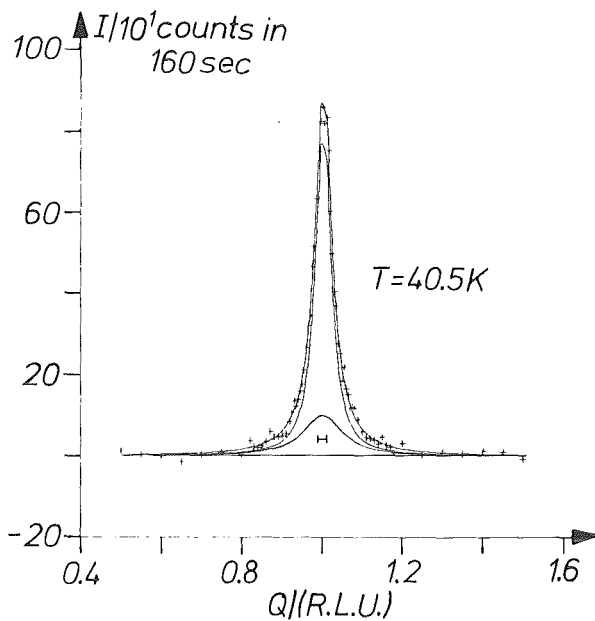
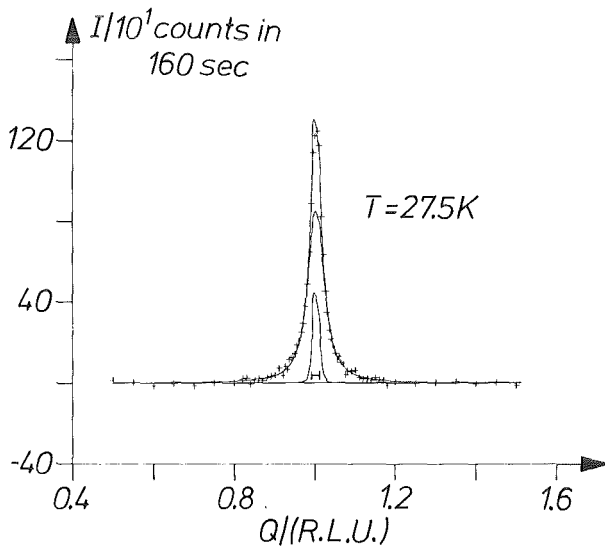
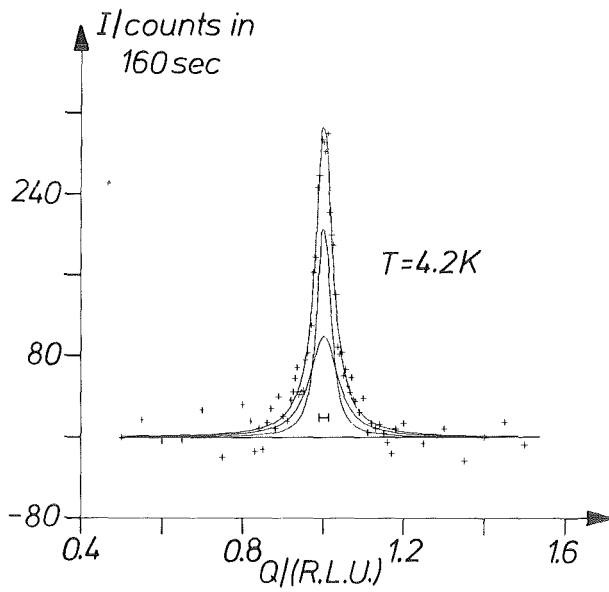


Abb. 41

Fitprofile zur Beschreibung der quasielastischen Intensitätsverteilung aus Scans senkrecht zur magnetischen Stabrichtung  $[1\ 0\ 2]$  über zwei Gauß-Lorentz-Faltungsfunktionen bei drei verschiedenen Temperaturen,  $x=0.237$  (siehe auch Abb. 38).

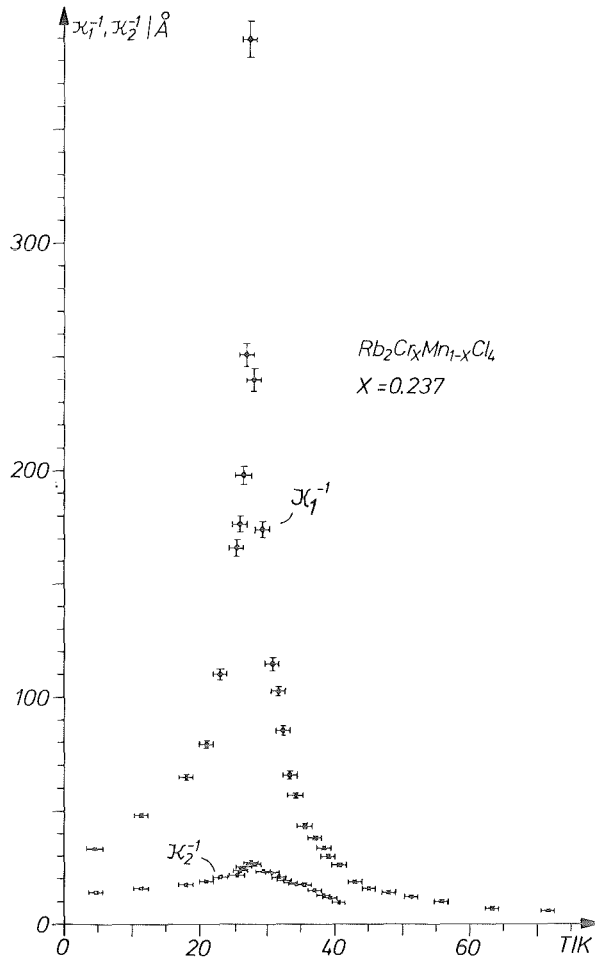
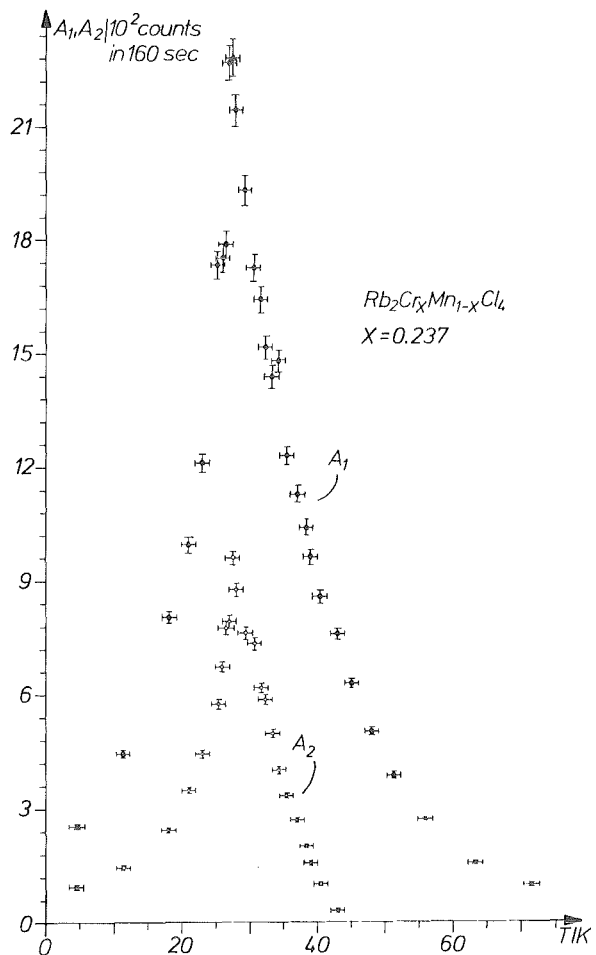


Abb. 42  
 Korrelationslängen  $\kappa_1^{-1}$  und  $\kappa_2^{-1}$  in  
 Abhängigkeit von der Temperatur  
 bei Beschreibung der quasielastischen  
 Intensitätsverteilung über zwei  
 Gauß-Lorentz-Faltungsfunktionen.

Abb. 43  
 Lorentzhöhen  $A_1$  und  $A_2$  in Abhän-  
 gigkeit von der Temperatur bei  
 Beschreibung der quasielastischen  
 Intensitätsverteilung über  
zwei Gauß-Lorentz-Faltungs-  
 funktionen



proximiert werden (siehe Abb.44 ). Aus der Steigung der Geraden wurde der kritische Exponent  $\nu$  ermittelt:

$$\nu = 0.7 \quad (1)$$

Für die Néel-Temperatur  $T_N$  ergab sich:

$$T_N = 26 \quad (1) \quad \text{K}$$

In Tabelle 6 sind die entsprechenden Vergleichswerte für ähnliche Substanzen aufgeführt.

Die Maxima der schmalen Lorentzkurve  $A_1$  lassen sich jedoch nicht sinnvoll mit einem Potenzgesetz nach Gl.(32) beschreiben, wie in Abb.45 zu sehen ist.

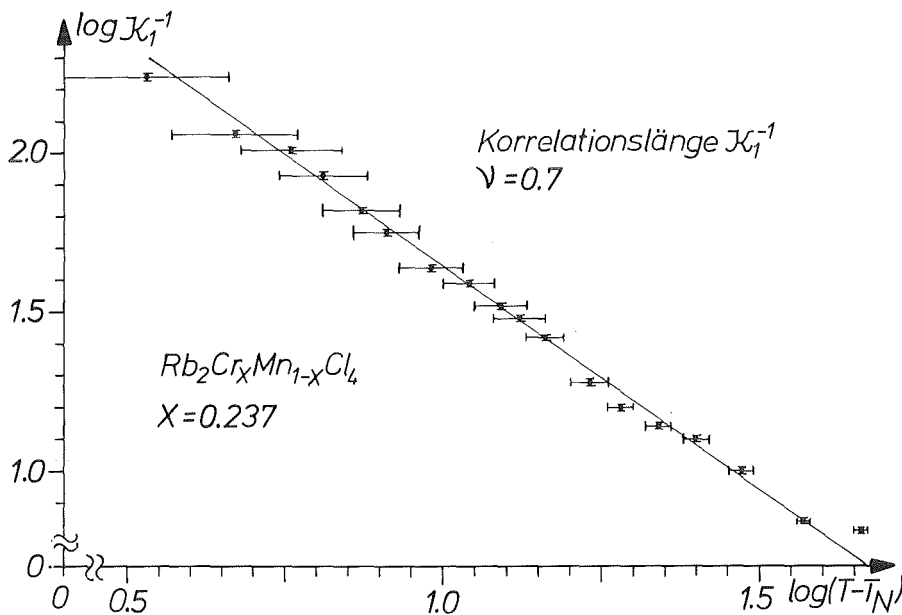


Abb. 44 Doppellogarithmische Auftragung der Korrelationslänge  $\kappa_1^{-1}$  gegen  $T - T_N$ . Aus der Steigung der angepaßten Geraden ergibt sich der kritische Exponent  $\nu$ .



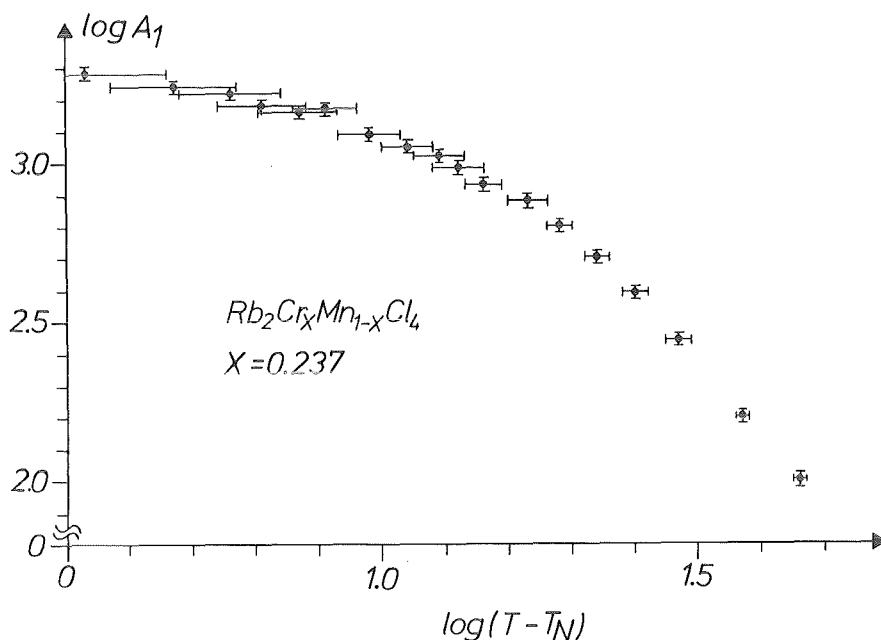


Abb. 45 Doppellogarithmische Auftragung der Lorentzhöhe  $A_1$  gegen  $T - T_N$ . Der Verlauf der Meßpunkte läßt sich nicht durch eine lineare Funktion beschreiben.

### 2.1.3 Das zweidimensionale magnetische Ordnungsverhalten

Quasielastische Streuintensität entlang von Stäben im reziproken Raum ist eine direkte Folge von kritischem zweidimensionalen Verhalten. Für die Probe mit  $x = 0.237$  wurden Q-Scans parallel  $[1\ 0\ 1]$  sowohl für  $T < T_N$  als auch für  $T > T_N$  durchgeführt. Zusammen mit den gezeigten Scans senkrecht zur Stabrichtung  $[1\ 0\ 1]$ , siehe 2.2.1 und 2.1.2, war somit der Nachweis einer starken magnetischen Nahordnung in den  $(0\ 0\ 1)$ -Ebenen von  $Rb_2Cr_{0.237}Mn_{0.763}Cl_4$  für alle untersuchten Temperaturen bis zu 70 K möglich. Bei  $T < T_N$  treten zusätzlich magnetische Bragg-Reflexe auf. Während die diffuse Streuintensität aufgrund der zweidimensionalen Nahordnung zu tiefen Temperaturen hin abnimmt, dominieren hier die aufsitzenden Reflexe, z.B. vom Typ  $\{1\ 0\ 1\}$  in Abb.46, welche die dreidimensionale magnetische Ordnung der Probe anzeigen. Es ist bemerkenswert, daß selbst bei der tiefsten Meßtemperatur von 4.2 K eine zweidimensionale magnetische Nahordnung in der Mischkristallprobe mit  $x = 0.237$  deutlich zu beobachten ist. Andererseits konnten die Bragg-Reflexe der dreidimensionalen Ordnung (ohne Anzeichen

von Verbreiterung) bis ca. 36 K, also noch weit oberhalb der Temperatur des Phasenübergangs  $T_N = 27$  K, verfolgt werden. Kleine Andeutungen sind noch für  $T = 36.7$  K in Abb.46 zu erkennen. Diese Koexistenz vom kritischem zweidimensionalen Verhalten (siehe 2.1.2) und dreidimensionaler Ordnung ist ein experimenteller Befund, der bisher nicht verstanden ist. Möglicherweise spielen hier doch Inhomogenitäten der Cr:Mn-Verteilung in der Probe eine Rolle.

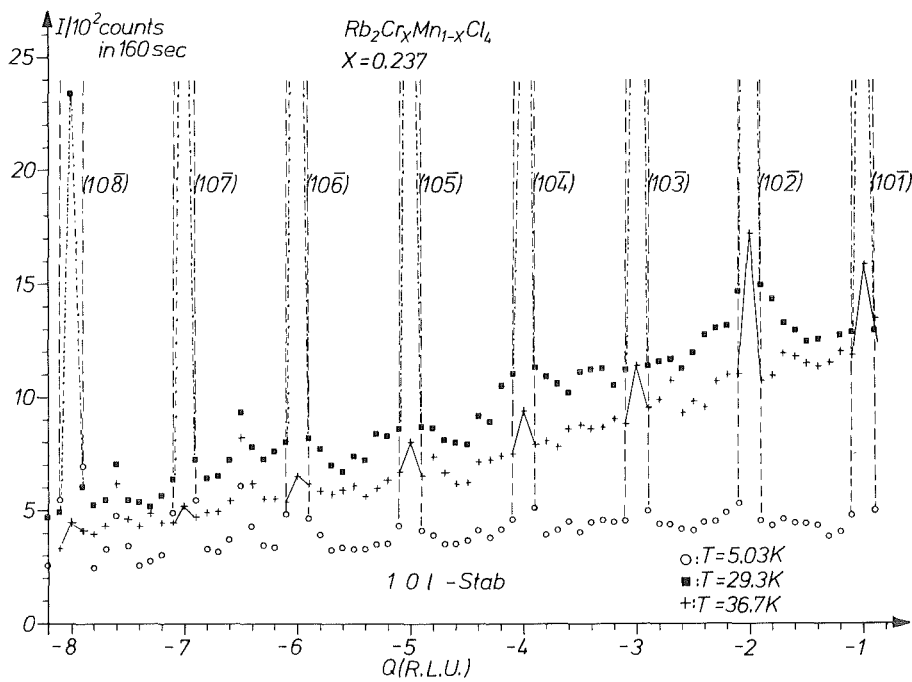


Abb. 46 Intensitätsverteilung längs der magnetischen Stabrichtung  $[1\ 0\ l]$  bei drei verschiedenen Temperaturen. Die Intensitäten der magnetischen Bragg-Reflexe des Typs  $[1\ 0\ l]$ , die bei der Durchführung eines Scans in dieser Richtung deutlich in Erscheinung treten, werden mit steigender Temperatur kleiner und sind oberhalb von  $T_N$  bei  $T = 36.7$  K noch schwach zu erkennen. Der Abfall der magnetischen Intensität mit steigendem  $|l|$  in den diffusen Stäben ist durch die  $Q$ -Abhängigkeit des magnetischen Formfaktors bedingt.

## 2.2 Elastische Neutronenstreuexperimente

Das dreidimensionale magnetische Ordnungsverhalten der Probe wurde mittels elastischer Neutronenstreuung am magnetischen Überstrukturreflex (1 0 0) bei insgesamt 32 verschiedenen Temperaturen im Bereich  $4.42 \text{ K} \leq T \leq 39.1 \text{ K}$  untersucht und senkrecht zur tetragonalen c-Achse Q-Scans der Art  $(1 \pm q_x, 0, 0)$  mit  $|q_x| \leq 0.1$  durchgeführt.

Abb. 47 zeigt die untergrundkorrigierte Peakintensität des magnetischen Bragg-Reflexes (1 0 0) als Funktion der Temperatur. Dabei wurde bei jeder Temperatur die quasielastische Peakintensität entsprechend den in 2.1 beschriebenen Messungen bei 1, 0, - 0.392 subtrahiert.

Die Probe wurde nicht kontinuierlich von 4.42 K nach 39.1 K erwärmt, sondern unterlag zwei verschiedenen Aufheizphasen. Die 1. Aufheizphase verlief zwischen 25.9 K und 39.1 K. Die Probe wurde anschließend auf 4.42 K abgekühlt und in einer zweiten Aufheizphase zwischen 4.42 K und 22.9 K untersucht.

Die  $I_{\text{peak}}$ -Werte aus der 2. Aufheizphase können doppellogarithmisch über der reduzierten Temperatur  $(1 - \frac{T}{T_N})$  aufgetragen und der Verlauf der Meßpunkte durch eine lineare Funktion approximiert werden. Das Quadrat des Ordnungsparameters ist proportional zur elastischen Streuintensität  $I_{\text{peak}}$  der magnetischen Bragg-Reflexe | 61 |:

$$I_{\text{peak}}(T) \sim (\text{OP})^2 \quad (35)$$

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters entsprechend einem Potenzgesetz mit dem kritischen Exponenten  $\beta$  gilt:

$$\text{OP} \sim \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^\beta \quad (36)$$

Aus (35) und (36) folgt damit:

$$I_{\text{peak}}(T) \sim \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^{2\beta} \quad (37)$$

bzw.

$$I_{\text{peak}}(T)/I_{\text{peak}}(0) = B^2 \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^{2\beta} \quad (38)$$

Aus der Steigung der Geraden wurde der kritische Exponent  $\beta$  bestimmt (Abb. 48). Er ergab sich zu:

$$\beta = 0.21(1)$$

Aus dem bestmöglichen Fit konnte zusätzlich die Néel-Temperatur  $T_N$  mit

$$T_N = 27(1) \text{ K}$$

entnommen werden. Dieser Wert steht in Übereinstimmung mit der Temperatur, bei der die Maxima in den Diagrammen  $\kappa_1^{-1}$  bzw.  $\kappa_2^{-1}$  vs.  $T$  (Abb. 42) und  $A_1, A_2$  vs.  $T$  (Abb. 43) erscheinen, sowie in guter Übereinstimmung mit  $T = 26 \text{ K}$ , die als Néel-Temperatur bei der Bestimmung des kritischen Exponenten  $\nu$  ermittelt wurde (siehe 2.1.2). Aus  $\beta$  und  $T_N$  ließ sich die Konstante  $B$  zu

$$B = 1.02(1)$$

bestimmen.

Die Ergebnisse der 1. Aufheizphase, wobei Intensitäten des magnetischen Bragg-Reflexes (1 0 0) noch bis ca. 36 K beobachtet wurden, passen nicht recht in dieses Bild, wohl aber zu den quasielastischen Messungen entlang [1 0 l] (siehe 2.1.3).

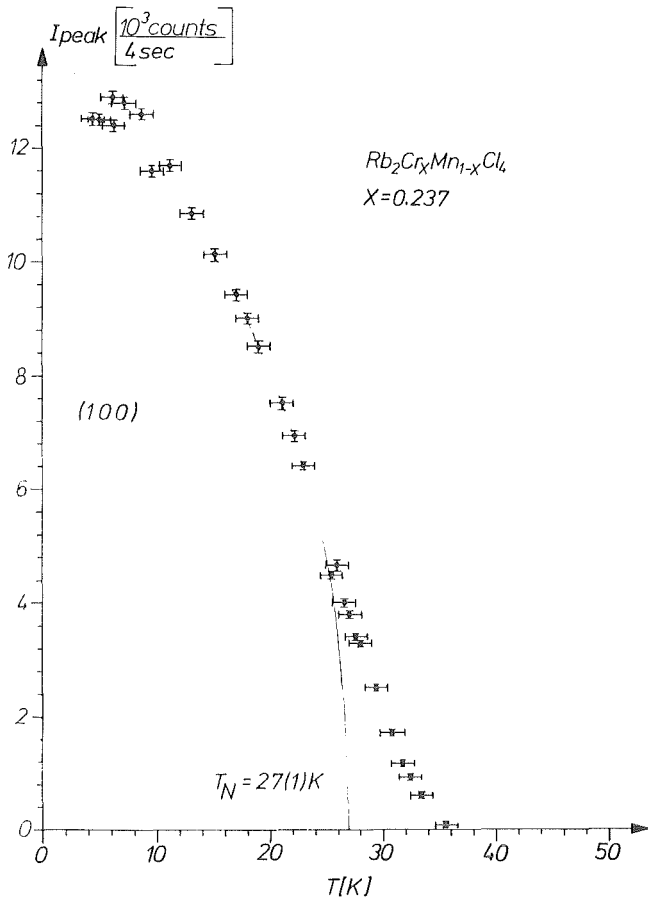


Abb. 47

Peakintensität  $I_{peak}$  des magnetischen Bragg-Reflexes (1 0 0) in Abhängigkeit von der Temperatur. Die durchgezogene Linie beschreibt den Verlauf von  $I_{peak}$  bei Anpassung der Meßdaten an ein Potenzgesetz der Art:  $I_{peak} \sim (1 - \frac{T}{T_N})^{2\beta}$

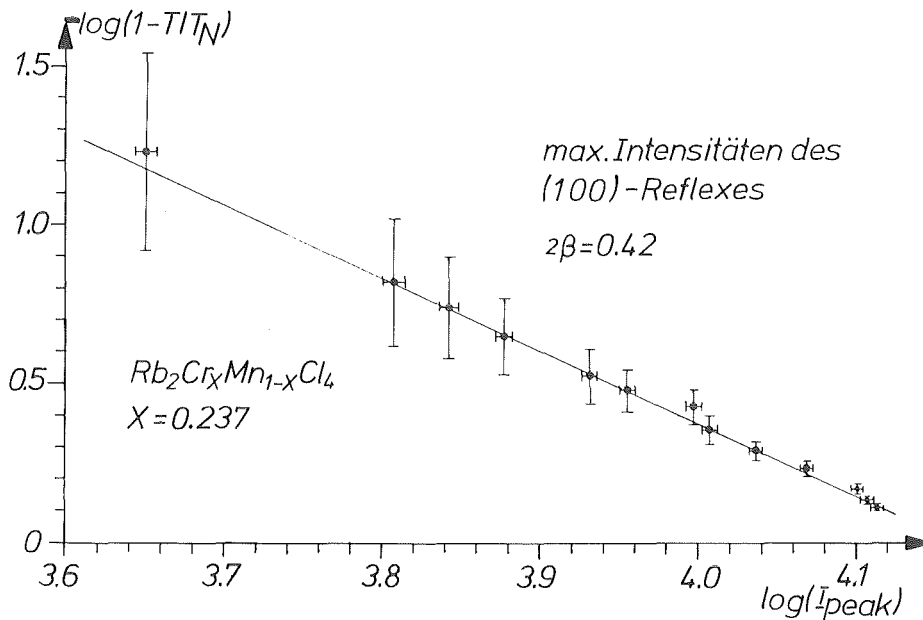


Abb. 48 Doppellogarithmische Auftragung der Peakintensität  $I_{peak}$  des (1 0 0) gegen  $(1 - \frac{T}{T_N})$ . Aus der Steigung der angepaßten Geraden ergibt sich der kritische Exponent  $\beta$ , multipliziert mit einem Faktor 2.

Bei der Überprüfung des temperaturabhängigen Verhaltens der elastischen Peakintensität des (1 0 2)-Reflexes für eine Probe mit  $x = 0.366$ , die bereits von G. Munninghoff untersucht wurde, ergaben sich für  $\beta$  und  $T_N$ :

$$\beta = 0.28(1)$$

$$T_N = 33(1) \text{ K}$$

und damit eine wesentliche Reduzierung der früher angegebenen Néel-Temperatur  $T_N = 39.8(5) \text{ K} \mid 16 \mid$ . Für die Konstante  $B$  ergab sich:

$$B = 1.02(2)$$

In Tabelle 6 sind die entsprechenden Vergleichswerte für ähnliche Substanzen sowie für verschiedene Modelle aufgeführt.

Tabelle 6: Vergleich der für  $\beta$ ,  $T_N$ ,  $B$  und  $\nu$  experimentell ermittelten Werte bei Proben aus dem Mischkristallsystem  $\text{Rb}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_4$  mit anderen experimentellen Werten für ähnliche Substanzen sowie mit theoretischen Vorhersagen aus [63].

Substanz	$\beta$	$T_N/\text{K}$	$B$	$\nu$
$\text{Rb}_2\text{MnF}_4$ /62/	0.16 (2)	38.40 (7)	0.96 (3)	
$\text{K}_2\text{MnF}_4$ /62/	0.15 (1)	42.3	1.00 (3)	0.95 (10)
$\text{K}_2\text{NiF}_4$ /8/	0.14 (1)	97.050 (9)	1.00 (3)	0.9 (1)
$\text{Rb}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{F}_4$ /8/	0.16 (1)		1.00 (3)	0.9 (1)
$\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$ /13/	0.19 (2)	55.0 (2)	1.00 (2)	
$\text{Rb}_2\text{Cr}_{0.237}\text{Mn}_{0.763}\text{Cl}_4$	0.21 (1)	27 (1)	1.02 (1)	0.7 (1)
$\text{Rb}_2\text{Cr}_{0.366}\text{Mn}_{0.634}\text{Cl}_4$	0.28 (1)	33 (1)	1.02 (2)	
2d-Ising /63/	0.125		1.2	1.0
3d-Ising /63/	0.312			0.635
3d-Heisenberg /63/	0.38		1.2	0.705

### 3. Die quasielastischen Neutronenstreuexperimente an einer Probe mit $x = 0.405$

#### 3.1 Rein elastische Messungen

An einer großen einkristallinen Probe mit einem Volumen von ca.  $600 \text{ mm}^3$  aus dem mittleren Konzentrationsbereich des Mischkristallsystems  $\text{Rb}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_4$  ( $x = 0.405$ <sup>3)</sup>) wurde am Dreiachsenspektrometer G 40 an der kalten Quelle des Orphée-Reaktors/C.E.N. Saclay die kritische Streuung als Funktion der Temperatur T untersucht | 64 |.

Bei insgesamt 9 Temperaturen im Bereich  $13.0 \text{ K} \leq T \leq 32.5 \text{ K}$  wurden Q-Scans der Art  $(1 \pm q_x, 0, 0.25)$  mit  $|q_x| \leq 0.2$  durchgeführt.

Die Messungen erfolgten mit Analysator bei einer Einfallenergie des monochromatisierten Neutronenstrahls von ca. 5 meV.

Die Daten konnten wiederum unter Zuhilfenahme des interaktiven Minimalisierungsprogramms durch eine Gauß-Lorentz-Faltungsfunktion approximiert werden (siehe 2.1), wobei die in die Rechnungen eingehende Halbwertsbreite der Gauß-Verteilung aus den Halbwertsbreiten verschiedener Kernreflexe ermittelt wurde. Für den Impulsübertrag am reziproken Gitterpunkt  $\vec{Q} = (1, 0, 0.25)$  ergab sich eine mittlere Halbwertsbreite von

$$\bar{\Gamma}_{G2} = 11.5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$$

Diese Halbwertsbreite ist vergleichbar mit der Halbwertsbreite  $\bar{\Gamma}_{G1}$  aus (2.1) und wird durch die Geräteauflösung und die Mosaikstruktur des Probenkristalls in der a-b-Ebene bestimmt.

---

3) Die Angabe für die Konzentration x fußt auf einer Auswertung gemessener Reflexintensitäten im Rahmen einer Strukturverfeinerung an einer Probe, die aus der gleichen Zuchtampulle präpariert wurde (siehe Tabelle 3).



Bei den Fits zur Beschreibung der quasielastischen Intensitätsverteilung erwies sich der Untergrund als konstant und temperaturunabhängig. Die hohe Untergrundzählrate von  $295 \pm 5$  counts pro 320 sec ist im wesentlichen auf die inkohärente Streuung der ungeordneten (Mn,Cr)-Verteilung ( $b_{\text{Mn}} = -3.73 \cdot 10^{-15} \text{ m}$ ,  $b_{\text{Cr}} = 3.635 \cdot 10^{-15} \text{ m}$ ) und der  $\text{Cl}^-$ -Ionen zurückzuführen.

Aus jedem Fitprofil ließ sich wiederum die Halbwertsbreite der Lorentz-Funktion  $\Gamma_L = \kappa$  bestimmen, die bei Auftragung gegen die Temperatur den in Abb. 49 dargestellten Verlauf nimmt. Auffällig ist dabei der zunächst rasche Abfall der inversen Korrelationslänge  $\kappa$  mit sinkender Temperatur.  $\kappa$  bleibt ab ca. 20 K nahezu konstant.

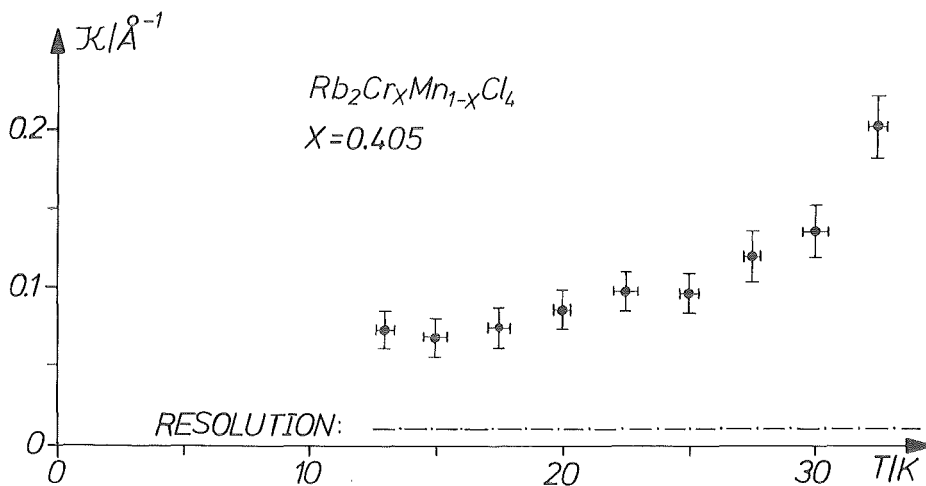


Abb. 49 Inverse Korrelationslänge  $\kappa$  in Abhängigkeit von der Temperatur für die Probe mit  $x = 0.405$  aus dem mittleren Konzentrationsbereich.

### 3.2 Constant-Q-Scans

Die "constant-Q-Scans" wurden am reziproken Gitterpunkt  $\vec{Q} = (1, 0, 0.25)$  in der gleichen Meßkonfiguration, im gleichen Temperaturbereich und bei gleicher Einfallenergie von ca. 5 meV durchgeführt, wobei die Energieänderung pro Schritt in allen Scans  $0.005 \text{ THz} \approx 0.021 \text{ meV}$  betrug. Der Intensitätsverlauf pro Scan wurde zunächst bzgl. des inkohärenten Untergrundes korrigiert. Er konnte jeweils mit einer Gauß-Lorentz-Faltungsfunktion der in 2.1 angegebenen Form beschrieben werden.

Zur Bestimmung des inkohärenten Untergrundes und der Energieauflösung des Spektrometers wurde die inkohärent elastische Streuung an solchen Punkten im reziproken Raum untersucht, an denen keine magnetische Streuintensität gemessen wurde. Die Energieauflösung  $\Gamma_E$  ließ sich an den Punkten

$$\vec{Q}_1 = (0.6, 0, 0.25)$$

sowie

$$\vec{Q}_2 = (1.4, 0, 0.25)$$

übereinstimmend zu

$$\Gamma_E = 0.025 \text{ THz}$$

bestimmen.

Der in Abb. 50 dargestellte Verlauf zeigt die nach der Entfaltung resultierende Halbwertsbreite  $\Delta E$  der Lorentzfunktion in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Energiebreite der 2-dim. quasielastischen magnetischen Streuung  $\Delta E$  sinkt rasch mit kleiner werdender Temperatur und kann bei ca. 11 K zu 0 extrapoliert werden.

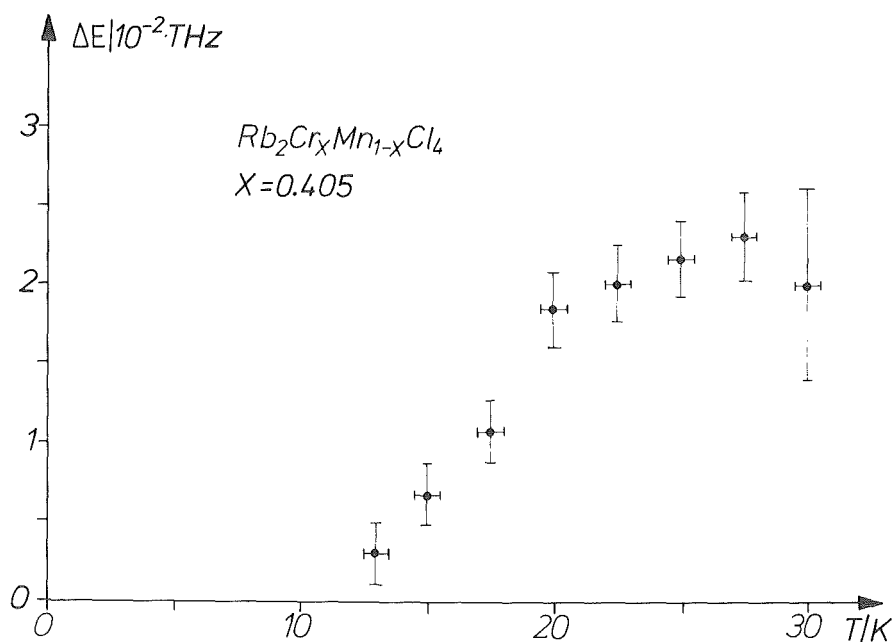


Abb. 50 Energiebreite der 2-dim. quasielastischen magnetischen Streuung  $\Delta E$  in Abhängigkeit von der Temperatur für die Probe mit  $x = 0.405$ .

### 3.3 Das zweidimensionale magnetische Ordnungsverhalten

Im gleichen Temperaturbereich  $13.0 \text{ K} \leq T \leq 32.5 \text{ K}$  wurden Scans längs den Stabrichtungen  $[0 \ 0 \ 1]$  und  $[1 \ 0 \ 1]$  durchgeführt, um die Intensitätsverteilung der kritischen Streuung sowie um eventuell auftretende magnetische Bragg-Reflexe untersuchen zu können. Dabei zeigte sich, daß im gesamten Temperaturbereich keine magnetischen Bragg-Reflexe auftreten. Die erhaltene Intensitätsverteilung in Stabrichtung ist strukturlos und zeigt damit den zweidimensionalen Spinglascharakter der untersuchten Probe mit  $x = 0.405$ . Das beschriebene Verhalten ist in Abb. 51 für die niedrigste Temperatur  $T = 13.0 \text{ K}$  dargestellt.

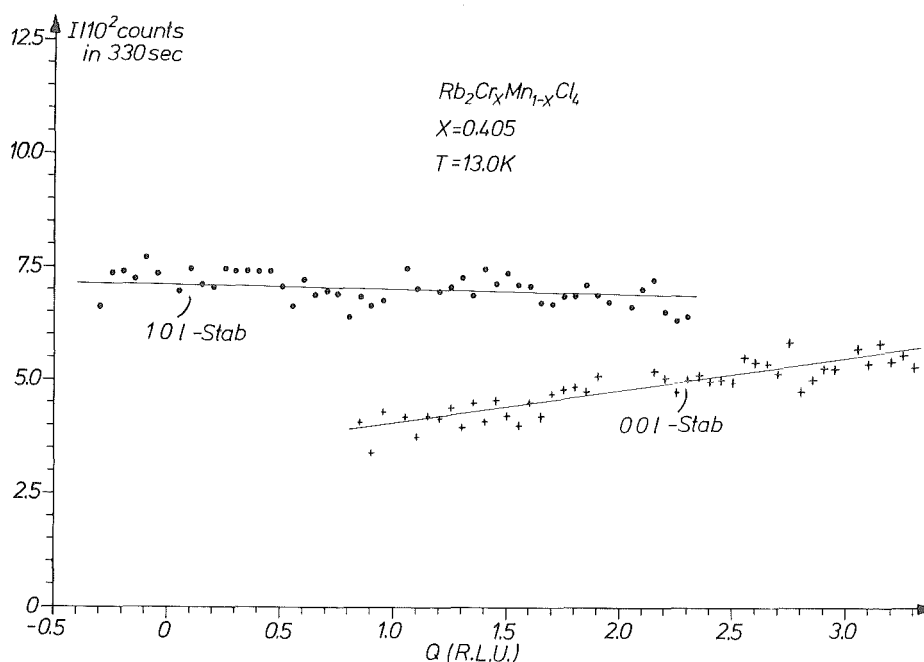


Abb. 51 Intensitätsverteilung längs der magnetischen Stabrichtungen  $[1 \ 0 \ 1]$  und  $[0 \ 0 \ 1]$  bei  $T = 13.0 \text{ K}$ . Bei diesem gewählten Maßstab ist die hohe Intensität des beobachteten  $(0 \ 0 \ 2)$ -Kernreflexes nicht darstellbar. Die Strukturlosigkeit der Verteilung bei der Durchführung von Scans in diesen Richtungen weist eindrucksvoll auf das zweidimensionale magnetische Verhalten dieser Probe hin.

Da im Mischkristallsystem  $Rb_2Cr_xMn_{1-x}Cl_4$  sowohl antiferromagnetische Mn-Mn- als auch ferromagnetische Cr-Cr- als auch Mn-Cr-Wechselwirkungen vorliegen, werden für den Anteil der

antiferromagnetischen Wechselwirkungen Stäbe bei z.B.  $1\ 0\ 1$ , für den Anteil der ferromagnetischen Wechselwirkungen Stäbe bei z.B.  $0\ 0\ 1$  erwartet. Das Vorhandensein beider Stäbe in dieser Substanz mit  $x = 0.405$  ist ein Hinweis für das gleichzeitige Auftreten antiferromagnetischer als auch ferromagnetischer Cluster. Der leichte Anstieg der diffusen Intensität des  $0\ 0\ 1$ -Stabes mit steigendem  $l$ -Index (siehe Abb. 51) ist nicht verständlich.

Jüngste Messungen bei  $T = 8\text{ K}$  von P. Schweiss /64/ bestätigen das erwartete Spinglasverhalten dieser Probe mit  $T = T_{SG} \approx 11\text{ K}$ .

### 3.4 Schlußfolgerungen aus den Streuexperimenten an der Probe mit $x = 0.405$

Die Strukturverfeinerung an einer vergleichbaren Probe aus der gleichen Zuchtampulle (siehe Kapitel II,3.) erbrachte eine Zusammensetzung von  $x = 0.405(7)$ . Dieser Wert wird auch als Zusammensetzung für die große Probe angenommen. Damit liegt diese Probe am manganreichen Rand des durch die Perkollationslimits vorgegebenen Konzentrationsbereiches  $0.41 < x < 0.59$ , in dem keine magnetische Fernordnung auftreten sollte. Es werden hier keine magnetischen Bragg-Reflexe und auch keine "scharfen" Stäbe erwartet, aber es wird ein zweidimensionales Spinglasverhalten vermutet.

Die in 3.1 und 3.3 dargestellten Ergebnisse erbringen den Nachweis von quasielastischer magnetischer Streuung entlang von Stäben im reziproken Raum. Dementsprechend gibt es sowohl ferro- als auch antiferromagnetische Nahordnungen in den  $(0\ 0\ 1)$ -Ebenen. Die Korrelationslängen, die über  $Q$ -Scans senkrecht zu den Stäben bestimmt wurden, steigen mit sinkender Temperatur bis zu einem mittleren Wert von ca.  $14\text{ \AA}$  an. Unterhalb von ca.  $20\text{ K}$  ändert sich daran nichts mehr. Damit wurde der Nachweis von endlich großen zweidimensionalen Nahordnungsbereichen erbracht. Aus Abb. 50 geht hervor, daß die Energiebreite der diffusen Intensitätsverteilung bei  $T = T_{SG} \approx 11\text{ K}$  praktisch nicht mehr von der Auflösung des Spektrometers zu unterscheiden ist.  $T_{SG}$  wird dementsprechend als Phasenübergangstemperatur zur Spinglasphase mit eingefrorener zweidimensionaler Nahordnung angesehen.

V. DAS MAGNETISCHE T-x-PHASENDIAGRAMM IM SYSTEM  
Rb<sub>2</sub>Cr<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Cl<sub>4</sub> AUF DER ANTIFERROMAGNETISCHEN SEITE

Das magnetische T-x-Phasendiagramm wurde bereits von G. Münnighoff für den gesamten Konzentrationsbereich  $0 \leq x \leq 1$  an insgesamt 6 Proben studiert und in drei Konzentrationsbereiche mit unterschiedlichem magnetischen Ordnungsverhalten eingeteilt | 16 |. Dabei sind die einzelnen Bereiche durch die berechneten Perkolationsgrenzen  $x_{AF} = 0.41$  zwischen antiferromagnetischer Anordnung der Momente und Spinglasphase sowie  $x_F = 0.59$  zwischen ferromagnetischer Anordnung der Momente und Spinglasphase voneinander separiert.

Für den Bereich  $0 \leq x < 0.41$  auf der manganreichen Seite wurde eine Überprüfung der angegebenen Phasengrenze durch Bestimmung der Néel-Temperaturen für eine Reihe von Proben durchgeführt.

Für 4 Proben ließ sich die Übergangstemperatur  $T_N$  aus Magnetisierungsmessungen sowie aus Neutronenstreuexperimenten bestimmen, bei 4 weiteren Proben wurde  $T_N$  aus der Literatur entnommen. Zudem ergab eine Überprüfung der Meßdaten für zwei weitere von G. Münnighoff untersuchte Proben eine Bestätigung von  $T_N$  für  $x = 0.032$  sowie für  $x = 0.090$ .

In Tabelle 7 sind sämtliche Néel-Temperaturen aus den Experimenten sowie aus der Literatur in Abhängigkeit von der Konzentration x aufgeführt.

Bei Auftragung von  $T_N$  gegen x ergibt sich das in Abb. 52 dargestellte magnetische T-x-Phasendiagramm. Der Übergangsbereich zwischen der AF1- und der AF2-Phase (OAF-Phase) ist durch zwei parallele Striche gekennzeichnet und liegt zwischen ca. 5.3 - 5.5% Chrom.

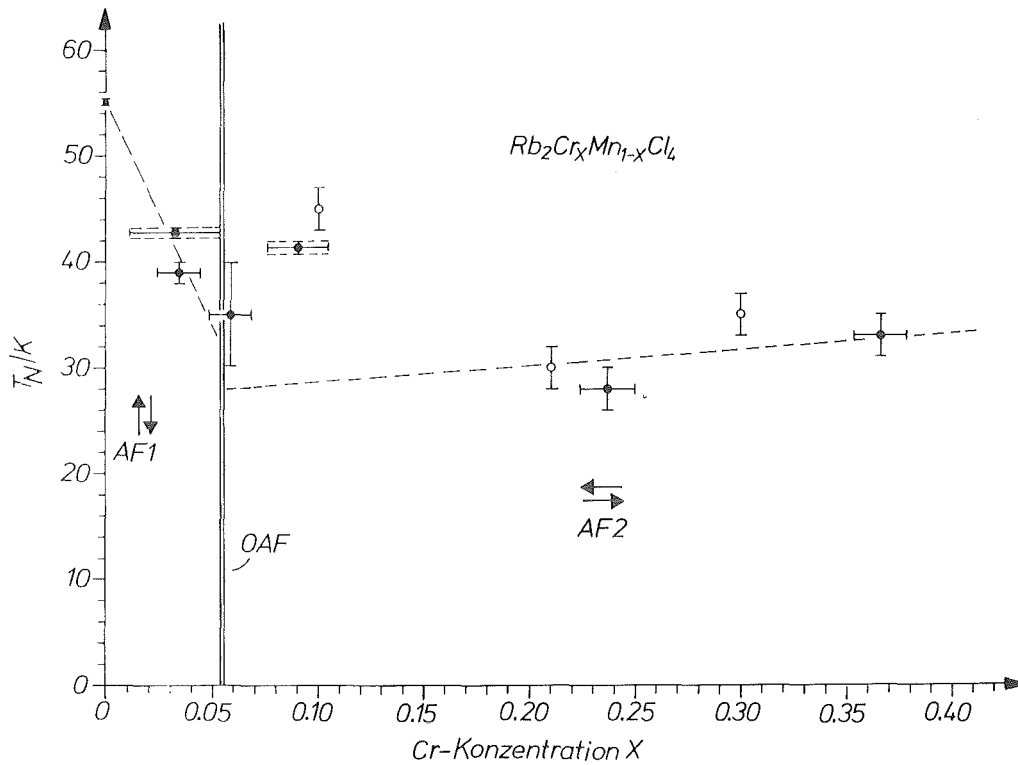


Abb. 52 Das magnetische T-x-Phasendiagramm des Mischkristallsystems  $Rb_2Cr_xMn_{1-x}Cl_4$  auf der antiferromagnetischen Seite ( $0 \leq x < 0.41$ ). Die Meßpunkte mit den durch Kästchen markierten Fehlerbalken stammen von G. Münnighöf /16/, die Meßpunkte ohne angegebene Fehlerbalken (offene Kreise) für  $x=0.10/0.21/0.30$  von K. Katsumata et al. /30,64/. Die Néel-Temperatur für  $Rb_2MnCl_4$  ( $x=0$ ) wurde von N. Lehner ermittelt /13/.

Für  $x = 0.034$  und  $x = 0.058$  wurden die Néel-Temperaturen aus Messungen der Magnetisierung in Abhängigkeit von Magnetfeldstärke und Temperatur ermittelt (siehe auch Kapitel III,3.2.4).

Für  $x = 0.237$  konnte  $T_N$  aus den quasielastischen und elastischen Neutronenstreuexperimenten (siehe Kapitel IV, 2.1.2 und 2.2) bestimmt werden. Für die Probe mit  $x = 0.366$  ergab sich  $T_N$  bei der Überprüfung des temperaturabhängigen Verhaltens der elastischen Peakintensität (siehe Kapitel IV,2.2).

In der AF1-Phase nimmt  $T_N$  mit wachsendem Cr-Gehalt ab. In der AF2-Phase bleibt  $T_N$  ab ca. 15% Chrom bis zur theoretischen Perkolationsgrenze  $x_{AF} = 0.41$  nahezu konstant.

Die Néel-Temperaturen für  $x = 0.090$  sowie für  $x = 0.10$  konnten nicht eindeutig in das Phasendiagramm eingeordnet werden.

x	$T_N/K$	
0	55.0 (2)	/13/
0.032 (21)	42.7 (5)	/16/
0.034 (10)	39 (1)	
0.058 (10)	35 (5)	
0.090 (14)	41.4 (5)	/16/
0.10	45 (2)	/65/
0.21	30	/30/
0.237 (12)	27 (1)	
0.30	35 (2)	/65/
0.366 (12)	33 (2)	

Tabelle 7

Néel-Temperatur  $T_N$  in Abhängigkeit von der Konzentration  $x$

## VI. ZUSAMMENFASSUNG

Das magnetische Verhalten im Mischkristallsystem  $\text{Rb}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_4$  wird auf der manganreichen Seite ( $0 \leq x < 0.41$ ) durch antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen geprägt.

Im angegebenen Konzentrationsbereich treten zwei antiferromagnetische Phasen mit unterschiedlicher Spinorientierung auf. Die magnetischen Momente liegen im Bereich  $0 \leq x < 0.05$  (AF1-Phase) parallel zur kristallographischen c-Richtung (easy-axis Antiferromagnet). Ab ca. 5% Chrom-Zusatz werden als Folge des zunehmenden Einflusses der Einzelionenanisotropie der  $\text{Cr}^{2+}$ -Ionen die Momente in die a-b-Ebene senkrecht zur c-Richtung gedreht (AF2-Phase, erzwungener easy-plane Antiferromagnet). Der Übergang verläuft dabei nicht abrupt, sondern vollzieht sich kontinuierlich innerhalb einer sogenannten "Oblique-Antiferromagnetischen-Phase" (OAF) im Bereich  $0.053 \leq x \leq 0.055$  des Mischkristallsystems.

In der AF1-Phase tritt bei Magnetisierungsmessungen in der Orientierung  $\vec{c} \parallel \vec{H}$  deutliches Spin-Flop-Verhalten auf, wobei die Spin-Flop-Feldstärke  $H_{\text{SF}}$  mit steigendem Cr-Gehalt abnimmt und bei ca. 5% Chrom verschwindet. Der Spin-Flop-Übergang vollzieht sich innerhalb eines breiten Feldstärkenbereichs und weist damit auf einen Phasenübergang 2. Ordnung hin.

Das magnetische Verhalten innerhalb der AF2-Phase im Bereich  $0.05 < x < 0.17$  wird durch die Ausbildung magnetischer Domänen aufgrund der tetragonalen Kristallstruktur bestimmt. Dabei sind die Vorzugsorientierungen der magnetischen Domänen um  $90^\circ$  gegeneinander gedreht. Bei der Orientierung  $\vec{c} \perp \vec{H}$  treten spin-flop-ähnliche Magnetisierungsverläufe in den Vorzugsrichtungen  $[1\ 0\ 0]$  bzw.  $[0\ 1\ 0]$  der Domänen auf. Zusammen mit der temperaturabhängigen Magnetisierung konnte dieser Bereich der AF2-Phase eindeutig magnetisch charakterisiert und gegenüber der AF1-Phase klar abgegrenzt werden.

Bei höheren Cr-Konzentrationen wird der planare Antiferromagnetismus durch ferromagnetische Beiträge überlagert und die AF-Struktur mehr und mehr destabilisiert.



Ein besseres Verständnis und ein zwangloses Einordnen der einzelnen Meßergebnisse gelang mittels Modellrechnungen, die von T. Grieb durchgeführt wurden und zu einem H-x-Phasendiagramm führten.

Das kritische magnetische Verhalten bei einer Probe mit  $x = 0.237$  ist von den dominanten zweidimensionalen magnetischen Wechselwirkungen in der (001)-Ebene bestimmt. Es treten zwei verschieden große Nahordnungsbereiche auf, deren Durchmesser (Korrelationslängen  $\kappa_1^{-1}$  bzw.  $\kappa_2^{-1}$ ) an der Phasenübergangstemperatur  $T_N = 27$  K maximale Größe erreichen. Der Verlauf von  $\kappa_1^{-1}$  als Funktion der Temperatur kann oberhalb des Phasenübergangs mit einem Potenzgesetz der Art

$$\kappa_1^{-1} \sim (T - T_N)^\nu$$

mit dem kritischen Exponenten  $\nu = 0.7$  beschrieben werden. Das bei  $T_N$  einsetzende dreidimensionale magnetische Ordnungsverhalten (Ordnungsparameter OP) als Funktion der Temperatur kann ebenfalls über ein Potenzgesetz der Art

$$OP \sim \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^\beta$$

mit dem kritischen Exponenten  $\beta = 0.21$  beschrieben werden.

Im mittleren Konzentrationsbereich des Mischkristallsystems  $Rb_2Cr_xMn_{1-x}Cl_4$  zeigt sich bei einer Probe mit  $x = 0.41$  typisches Spinglasverhalten mit deutlich ausgeprägtem zweidimensionalen Charakter. Die 2d-Korrelationslänge  $\kappa^{-1}$  wird mit sinkender Temperatur größer und bleibt ab ca. 20 K nahezu konstant. Die Energiebreite der 2-dim. quasielastischen magnetischen Streuung  $\Delta E$  nähert sich mit sinkender Temperatur der Spektrometerauflösung und kann bei ca. 11 K zu 0 extrapoliert werden. Dementsprechend kann  $T_{SG} = 11$  K als Spinglastemperatur für  $x = 0.41$  angegeben werden.

VII. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ R.J. Birgeneau, R.A. Cowley, G. Shirane und H.J. Guggenheim, Phys.Rev. Lett. 37, 940 (1976).
- /2/ R.A. Cowley, G. Shirane, R.J. Birgeneau und H.J. Guggenheim, Phys. Rev. B15, 4292 (1977).
- /3/ R.A. Cowley, G. Shirane, J.A. Tarvin und H.J. Guggenheim, Phys. Rev. B21, 317 (1980).
- /4/ H. Ikeda, M.T. Hutchings und M. Suzuki, J. Phys. C: Solid State Phys. 11, L359 (1978).
- /5/ R.A. Cowley, R.J. Birgeneau, G. Shirane, H.J. Guggenheim und H. Ikeda, Phys.Rev. B21, 4038 (1980).
- /6/ V. Wagner und U. Krey, Z. Physik B30, 367 (1978).
- /7/ L. Bevaart, E. Frikkee, J.V. Lebesque und L.J. de Jongh, Phys. Rev. B18, 3376 (1978).
- /8/ R.J. Birgeneau, J. Als-Nielsen und G. Shirane, Phys. Rev. B16, 280 (1977).
- /9/ W.A.H.M. Vlak, E. Frikkee, A.F.M. Arts und H.W. de Wijn, J. Phys. C: Solid State Phys. 16, L1015 (1983).
- /10/ K. Fendler und G.V. Eynatten, Z. Phys. B - Condensed Matter 54, 313 (1984).
- /11/ M.J. Fair, M.T. Hutchings, P. Day, R. Gosh und P.J. Walker, J. Phys. C: Solid State Phys. 11, L813 (1978).
- /12/ K. Wacker und W. Treutmann, private Mitteilung.
- /13/ N. Lehner, Dissertation Würzburg (1978).
- /14/ A. Epstein, E. Gurewitz, J. Makovsky und H. Shaked, Phys. Rev. B2, 3703 (1970).
- /15/ H. Rauh, W.A.C. Erkelens, L.P. Regnault, J. Rossat-Mignod, W.Kullmann and R.Geick, Journal Phys.Sol.State Phys.19,4503(1986).
- /16/ G. Münnighoff, Dissertation Marburg (1980).
- /17/ G. Münnighoff, W. Treutmann, E. Hellner, G. Heger und D. Reinen, J. Solid State Chem. 34, 289 (1980).
- /18/ H.J. Seifert und F.W. Koknat, Z. Anorg. Allg. Chem. 341, 269 (1965).
- /19/ H.J. Seifert und K. Klatyk, Z. Anorg. Allg. Chem. 334, 113 (1964).

- /20/ H. Mayer, E. Naumann, G. Heger,  
unveröffentlicht.
- /21/ S.F. Mughabghab, M. Divadeenam und N.E. Holden, "Neutron Resonance  
Parameters and Thermal Cross Sections", 1, Academic Press, N.Y. (1981).
- /22/ P.J. Walker, F. Wondre und P. Fyne, Journal of Crystal  
Growth 60, 155 (1982).
- /23/ J.M. Stewart, "The X-Ray System, Version of 1976",  
Technical Report TR-446, Computer Science Center,  
University of Maryland (1976).
- /24/ U.H. Zucker, E. Perenthaler, W.F. Kuhs, R. Bachmann und  
H. Schulz, J.Appl.Cryst. 15, 353 (1983).
- /25/ H.T. Witteveen, Habilitationsschrift, Leiden (1973).
- /26/ D. Balz, Naturwissenschaften 40, 241 (1953).
- /27/ G. Münnighoff, W. Kurtz, W. Treutmann, E. Hellner, G. Heger,  
N. Lehner und D. Reinen, Solid State Comm. 40, 571 (1981).
- /28/ L.J. de Jongh und H.J.M. de Groot, Solid State Comm. 53,  
731 (1985).
- /29/ L.J. de Jongh und H.J.M. de Groot, Solid State Comm. 53,  
737 (1985).
- /30/ K. Kasumata, T. Nire, M. Tanimoto und H. Yoshizawa,  
Phys. Rev. B25, 428 (1982).
- /31/ J.A. Mydosh, Journal of Magnetism and Magn. Mat. 15-18,  
99 (1980).
- /32/ B.R. Coles, Journal of Magnetism and Magn. Mat. 15-18,  
103 (1980).
- /33/ S. Foner, Rev. of Scientific Instruments 30, 7 (1959).
- /34/ J. Als-Nielsen, M.T. Hutchings und P.A. Lindgard,  
J. Magn. Mat. 15-18, 343 (1980).
- /35/ M.T. Hutchings, A.K. Gregson, P. Day und D.H. Leech,  
Solid State Comm. 15, 313 (1974).
- /36/ M.J. Fair, A.K. Gregson, P. Day und M.T. Hutchings,  
Physica 86-88B, 657 (1977).
- /37/ N.V. Fedoseeva, P. Spevakova, A. Bazhan, B.V. Beznosikov,  
Sov. Phys. Solid State 20(9), 1600 (1978).
- /38/ G.A. Petrakovskii, L.S. Emel'yanova, V.G. Pozdnyakov und  
V.K. Korolev, Sov. Phys. Solid State 26(4), 728 (1984).
- /39/ T. Grieb, K. Strobel und R. Geick, Solid State Comm. 51,  
923 (1984).

- /40/ R.B. Murray und L.D. Roberts, Phys.Rev. 100, 1067 (1955).
- /41/ M.K. Wilkinson, J. Appl. Phys., 30, 278S (1957).
- /42/ W.N. Hansen, J. Appl. Phys. 30, 304S (1961).
- /43/ M.F. Sykes und M.E. Fisher, Physica 28, 919 (1962).
- /44/ D.J. Breed, Physica 37, 35 (1967).
- /45/ T. Grieb, K. Wacker, E. Naumann, W. Treutmann, G. Heger und R. Geick, Phys. Stat. Sol. (b) 136, 585 (1986).
- /46/ T. Grieb, Dissertation Würzburg (1986).
- /47/ J. Noesselt, G. Heger und R. Moser, "Investigation of the Spin-Flop Transition and the Bicritical Point of the 2-Dimensional Antiferromagnet  $(C_2H_5NH_3)_2 MnCl_4$ ", Progress Report of the Teilinstitut Nukleare Festkörperphysik, KfK 2357, 81 (1976).
- /48/ C.A.M. Mulder, H.L. Stipdonk, P.H. Kes, A.J. van Duyneveldt, und L.J. de Jongh, Physica B (1982).
- /49/ L.J. de Jongh, L.P. Regnault, J. Rossat-Mignod und J.Y. Henry, J. Appl. Phys. 53, 7963 (1982).
- /50/ J.W. Schutter, J.W. Metselaar und D. de Klerk, Physica 61, 250 (1972).
- /51/ K. Koyama, K. Amaya und K. Takeda, J. Magn. Materials 31-34, 1196 (1983).
- /52/ D.P. Landau und K. Binder, Phys. Rev. B24, 1391 (1981).
- /53/ T. Grieb, R. Geick, Sol. State Comm. 53, 919 (1985).
- /54/ W. Marshall and S.W. Lovesey, "Theory of Thermal Neutron Scattering" (W. Marshall and P.H. Wilkinson, eds.) Oxford Univ. Press (Clarendon) London and New York (1971).
- /55/ I.I. Gurevich, L.V. Tarasov, "Low-Energy Neutron Physics Translation", (R.I. Sharp and S. Chomet, eds.), p. 541. North-Holland Publ., Amsterdam (1968).
- /56/ C. Kittel, "Quantum Theory of Solids" (J. Wiley + Sons, Inc. 1963).
- /57/ G.E. Bacon "Neutron Diffraction", 3rd Edition Oxford Univ. Press, London (1975).
- /58/ W. Abel, "Interactive General-Purpose Function Minimization for the Analysis of Neutron Scattering Data", KfK 3238 (1981).
- /59/ M.J. Cooper und R. Nathans, Acta Cryst. 23, 357 (1967).
- /60/ L.J. de Jongh und A.R. Miedema, Adv. Phys. 23, 1 (1974).
- /61/ Y.A. Izyumov und R.P. Ozerov, "Magnetic Neutron Diffraction", Plenum Press, New York (1970).

- /62/ R.J. Birgeneau, H.J. Guggenheim und G. Shirane,  
Phys. Rev. B8, 304 (1973).
- /63/ P.Å. Lindgard, "Phase Transitions and Critical Phenomena  
in Neutron Diffraction", Ed. H. Dachs, Springer Verlag  
Berlin-Heidelberg-New York (1978).
- /64/ P. Schweiss, unveröffentlichte Resultate.
- /65/ K. Katsumata, J. Tuchendler, M. Tanimoto, Sol. State Comm.  
V50(2), 193 (1984).