

Untersuchung der magnetischen Eigenschaften kubischer Antiferromagnete

von
Dipl. Phys. **Matthias Meschke**
geb. in Herford

dem Fachbereich 4 (Physik) der
Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaft
genehmigte Dissertation

Berlin 2001
D83

Arbeit eingereicht am: 20.12.2000
Tag der mündlichen Prüfung: 31.01.2001

Vorsitzender: Prof. Dr. P. Zimmermann
Berichter: Prof. Dr. M. Steiner
Prof. Dr. M. Meißner

Kurzzusammenfassung

Mit der vorliegenden Arbeit konnten durch Messungen in Feldern von bis zu 14.5 Tesla neue Erkenntnisse zu den magnetischen Eigenschaften der antiferromagnetischen Ordnung in der FCC Symmetrie gewonnen werden. Diese Symmetrie ist durch geometrische Frustration gekennzeichnet, welche zu einer Entartung des Grundzustandes der antiferromagnetischen Ordnung führt. Als Modellsystem wurde die Substanz K_2IrCl_6 ausgewählt, da hier die bekannte magnetische Struktur von einer besonders schwachen Kopplung stabilisiert wird, so dass die Induzierung eines magnetischen Phasenüberganges mit erreichbaren Feldstärken erwartet werden konnte. Zunächst wurde durch Magnetisierungsmessungen mit einem SQUID Magnetometer die makroskopische Magnetisierung in externen Feldern bis hin zu 9 Tesla untersucht. Diese Messungen deckten die Existenz eines magnetischen Phasenüberganges auf und gaben Aufschluss über die Besetzung der magnetischen Domänen.

Die gewonnenen Erkenntnisse erlaubten einen gezielten Einsatz der Methode der Neutronenstreuung zur magnetischen Strukturbestimmung der entdeckten Hochfeldphase. Die experimentellen Rahmenbedingungen für die Neutronenstreuung waren bei der Substanz K_2IrCl_6 besonders anspruchsvoll, da die Iridiumatome Neutronen stark absorbieren, Chlor ein starkes Untergrundsignal erzeugt und aufgrund des kleinen Momentes (Spin = 1/2) nur geringe magnetische Streuintensitäten vorhanden sind. Beispielsweise konnte die Charakterisierung der Hochfeldphase nur mit polarisierten Neutronen erfolgreich abgeschlossen werden.

Aufgrund des erstellten Strukturmodells wurde der Einfluss von Fluktuationen auf die Stabilisierung dieser magnetischen Phase diskutiert.

Somit wurde erstmalig ein neuer experimenteller Zugang zur Charakterisierung der Fluktuationen beim Antiferromagnetismus der FCC-Symmetrie ermöglicht.

Einen weiteren Schwerpunkt der experimentellen Untersuchungen bilden die Messungen der magnetischen und strukturellen Eigenschaften von K_2IrCl_6 am Phasenübergang ohne äußeres Feld. Neben Neutronenstreuexperimenten zur Eingrenzung des kritischen Verhaltens wurde die Kristallstruktur mit Synchrotronstrahlung untersucht. Neben der Charakterisierung der Magnetostriktion wurde eine geringe Symmetriebrechung entdeckt und deren Einfluss auf die magnetische Ordnung diskutiert.

1.	Einleitung und Zielsetzung.....	3
2.	Theoretische Grundlagen und Auswahl des Modellsystems	9
2.1	Antiferromagnetische Ordnung auf dem FCC-Gitter	9
2.2	Molekularfeldtheorie	10
2.3	Spin-Flop-Übergang	12
2.4	Domänenbesetzung im äußeren Feld bei K_2IrCl_6	13
2.5	Stabilität der magnetischen Typ III Phase in externen Magnetfeld	15
2.6	Monte-Carlo-Simulationen der antiferromagnetischen Ordnung auf dem FCC Gitter	19
2.7	Kritisches Verhalten am Phasenübergang.....	24
2.8	Grundlegende Eigenschaften von K_2IrCl_6 und frühere Resultate.....	25
2.8.1	Magnetische Eigenschaft.....	26
2.9	Probeneigenschaften und Kristallzucht.....	28
3.	SQUID-Magnetometer: Grundlagen der Magnetisierungsmessungen.....	31
3.1	Phasendiagramm aus Pulverdaten	33
3.2	Richtungsabhängige Magnetisierungsmessungen	37
3.3	Folgerungen aus den Magnetisierungsmessungen	39
4.	Diffractionsexperimente: Grundlagen der Neutronenstreuung.....	40
4.1	Kernstreuung.....	41
4.3	Polarisationsanalyse	42
4.4	Experimentelle Technik der Neutronenstreuung.....	43
4.4.1	Polarisationsexperiment	43
4.5	Experimentelle Ergebnisse der Hochfeldstruktur	44

4.5.1	Pulverprobe am E6 Diffraktometer	44
4.5.2	Domänenausrichtung mit Horizontalmagnet.....	47
4.5.3	Verifizierung der Struktur der Hochfeldphase	50
4.5.4	Feldabhängigkeit der magnetischen Phasen bis 14.5 Tesla	55
4.5.5	Polarisationsanalyse im Feld E4	60
4.6	Auswertung der Ergebnisse zur Hochfeldstruktur	64
4.6.1	Magnetische Struktur der Hochfeldphase.....	64
4.6.2	Modell zur Stabilisierung der Hochfeldstruktur	70
5.	Magnetischer Phasenübergang und Kristallstruktur	74
5.3	Kritische Verhalten im Nullfeld	74
5.4	Kombination von SQUID-System und Diffraktionsexperiment	76
5.4.1	Kritische Exponenten im Nullfeld mit simultaner Messung der makroskopischen Magnetisierung	78
5.5	Kristallstrukturanalyse am HASYLAB	81
5.5.1	Magnetische Röntgenstreuung.....	89
6.	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	91
7.	Literaturliste.....	94

1. Einleitung und Zielsetzung

Der Themenschwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der antiferromagnetischen Ordnung in der kubisch-flächenzentrierten (FCC) Kristallsymmetrie am Beispiel von K_2IrCl_6 .

Eine wesentliche Eigenschaft dieser Symmetrie ist, dass bei ausschließlicher Betrachtung der Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbaratomen (J_{NN}) eine konsequent antiferromagnetische Anordnung nicht möglich ist. Diese Situation wird mit dem Begriff „Frustration“ bezeichnet.

Trotzdem kann hier mit Monte Carlo Simulationen ein Phasenübergang erster Ordnung zu einer antiferromagnetischen Ordnung gefunden werden [Die89]. Die Auswahl des geordneten Zustandes hängt empfindlich von zusätzlichen, die Ordnung stabilisierenden Faktoren ab.

In der klassischen Molekularfeldtheorie wird die Entartung des Grundzustandes durch die Einführung der übernächsten Nachbarwechselwirkung (J_{NNN}) aufgehoben [Haa62], [Sma52], [Sma66], [And72]. Dieses Modell führt in den meisten Fällen zur korrekten Beschreibung des Grundzustandes, vernachlässigt aber den Einfluss von Fluktuationen.

In magnetischen Systemen wurde der Einfluss von Fluktuationen auf die Stabilisierung der magnetischen Ordnung theoretisch und experimentell ausführlich untersucht. Während Fluktuationen z. B. bei eindimensionalen Heisenbergantiferromagneten eine langreichweitige Ordnung unterdrücken, spielen sie bei zweidimensionalen Dreiecksgittern eine entscheidende Rolle für die Stabilisierung der magnetischen Ordnung gefunden [Jac98].

Das FCC Gitter kann als dreidimensionales Analogon der Dreiecksgitter angesehen werden, da hier die magnetischen Momente auf den Ecken eines Tetraeders angeordnet sind.

Der Einfluss von Fluktuationen manifestiert sich in diesen Systemen hauptsächlich in einer Reduzierung der Néeltemperatur. Hier ist die Grenze der Molekularfeldtheorie erreicht, da sie nicht zur Beschreibung der kritischen Phänomene geeignet ist.

Die Erforschung des Kernmagnetismus in Kupfer zeigte im Magnetfeld ein überraschend komplexes Phasendiagramm der antiferromagnetischen Ordnung in der FCC Symmetrie [Ann90]. In Feldern, die klein gegenüber der kritischen Feldstärke sind, konnte eine von anderen FCC Magneten bekannte Typ I Struktur beobachtet werden. In mittleren Feldstärken zeigt Kupfer eine völlig neue antiferromagnetische Struktur, die durch einen $(0 \frac{2}{3} \frac{2}{3})$ Ordnungsvektor charakterisiert wird. Anschließend bildet sich wieder eine Typ I Struktur aus. Ein ähnliches Verhalten wurde zuvor an keinem anderen FCC-Magneten beobachtet.

Eine Ursache hierfür ist die experimentelle Schwierigkeit, ausreichend starke Magnetfeldstärken zu erzeugen, die für die Induzierung der magnetischen Übergänge im Hüllenmagnetismus erforderlich sind. Diese Felder sind beim Kernmagnetismus aufgrund der vergleichbar schwachen Wechselwirkung zwischen den Kernmomenten experimentell viel leichter zugänglich. Sie liegen in der Größenordnung von unter einem Millitesla. Somit ist bei den Kernmagneten das gesamte Phasendiagramm bis zur paramagnetischen Sättigung zugänglich. Demgegenüber erfordert die Kühlung der Kernmagnete bis in den Temperaturbereich unterhalb von einigen Mikrokkelvin einen extremen experimentellen Aufwand. Auch stehen bislang noch nicht sämtliche Methoden der Neutronenstreuung in Verbindung mit derart tiefen Temperaturen zur Verfügung: Eine direkte Beobachtung der Momentrichtung in den verschiedenen magnetischen Phasen mit polarisierten Neutronen wurde bislang nicht realisiert. Auch inelastische Neutronenstreuung und Experimente zur kritischen Streuung sind allein aus Intensitätsgründen an kernmagnetischen Systemen bisher nicht durchführbar. Hinzu kommt eine extreme Begrenzung der Messzeit, da die erforderlichen tiefen Temperaturen nur für kurze Zeiträume aufrecht erhalten werden können (ca. 20 Minuten).

All diese experimentellen Schwierigkeiten verhindern eine umfassende Charakterisierung von den Strukturen der beteiligten magnetischen Phasen im Kernmagnetismus vom Kupfer. Folglich konnten auch die theoretischen Modelle noch nicht vollständig verifiziert werden. Eine ausführliche Darstellung der experimentellen Ergebnisse und theoretischen Modelle der

Kernmagnete ist bei Oja et al. [Oja97] zu finden.

Vor diesem Hintergrund stellt sich die Aufgabe, weitere Modellsysteme mit derartigen Phasenübergängen zu suchen. Eine Konzentration auf den Hüllenmagnetismus eröffnet einen leichteren experimentellen Zugang zur eingesetzten Probenumgebung und auch Messungen mit polarisierten Neutronen werden durchführbar. In der vorliegenden Arbeit wird die Entdeckung und Charakterisierung eines feldinduzierten Überganges in der FCC-Symmetrie beschrieben. Die so gewonnenen zusätzlichen Informationen sollen zu einem tiefergehenden Verständnis der zugrundeliegenden Stabilisierungsmechanismen für antiferromagnetische Ordnung auf der FCC-Symmetrie beitragen.

Bei der Auswahl des Modellsystems ist die experimentelle Zugänglichkeit von Temperatur und Magnetfeld zu berücksichtigen.

Die magnetische Ordnung muss von einem äußeren Feld destabilisiert werden. Demzufolge sollte das System nur von einer schwachen Kopplung stabilisiert werden, so dass die Energiedifferenz zu anderen Ordnungstypen klein ist. Ansonsten ist nicht zu erwarten, dass ein Phasenübergang mit den erreichbaren Magnetfeldern induziert werden kann.

Die genannten Anforderungen erfüllt ein Typ III Antiferromagnet (s. Kapitel 2.1). Hier wird die magnetische Ordnung durch eine, im Vergleich zur Kopplung zwischen nächsten Nachbaratomen (J_{NN}) schwache antiferromagnetische Kopplung zwischen übernächsten Nachbarn (J_{NNN}) stabilisiert. Der Unterschied zum ersten Typ liegt nur in der Anzahl der ferromagnetischen Bindungen zwischen übernächsten Nachbarn. Hier sind beim Typ III zwei von sechs Kopplungen antiferromagnetisch, während der Typ I nur ferromagnetisch gekoppelte übernächste Nachbarn aufweist. Daraus ist die geringe Energiedifferenz zwischen beiden Ordnungen ersichtlich, sie resultiert nur aus der Differenz von zwei Kopplungen zwischen übernächsten Nachbaratomen.

Nur wenige der bekannten FCC-Magnete zeigen eine antiferromagnetische Ordnung vom dritten Typ [See88], darüber hinaus besitzen die meisten Substanzen aus dieser Gruppe eine zu starke Kopplung, so dass mit zugänglichen Magnetfeldern keine Phasenübergänge zu induzieren sind. Mit einer Néeltemperatur von 3 Kelvin [Coo59], einer besonders kleinen J_{NNN} von 0.5K bei $J_{\text{NN}}=11.5\text{K}$ [Har65] entspricht K_2IrCl_6 den genannten Anforderungen nahezu perfekt und steht im Zentrum der experimentellen Untersuchung dieser Arbeit.

Die Substanz wird in der Literatur als Beispiel für stark geometrisch frustrierte Magnete mit der FCC Symmetrie genannt [Ram94].

Kaliumiridat hat Nachteile für Experimente mit Neutronenstreuung. Iridium ist ein außergewöhnlich starker Neutronenabsorber und der hohe Anteil an Chloratomen sorgt im Experiment für starke inkohärente Untergrundstreuung. Ein weiterer Kandidat wäre das Ammoniumiridat $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, jedoch ist bei dieser Substanz noch keine magnetische Strukturbestimmung durchgeführt worden, diese wird durch die zusätzliche inkohärente Streuung von den zahlreichen Wasserstoffatomen erschwert. Das Ammoniumiridat kommt aber als Vergleichssubstanz für Magnetisierungsmessungen in Betracht.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Im zweiten Kapitel werden die Ergebnisse der in der Literatur beschriebenen theoretischen Modelle und die Folgerungen für die ausgewählte Modellsubstanz dargestellt. In Kombination mit den bereits veröffentlichten Ergebnissen über K_2IrCl_6 , führen die Überlegungen zur Formulierung der zu untersuchenden Fragestellungen.

Im dritten Abschnitt wird der Frage nach der Existenz eines feldinduzierten Phasenüberganges in den vorgeschlagenen Substanzen nachgegangen. Hierzu werden Magnetisierungsmessungen mit einem SQUID-Magnetometer, dessen Besonderheit in der Magnetfeldstärke von bis zu 9 Tesla liegt, an Pulver und Einkristallproben vorgestellt.

Sie führen zu dem Phasendiagramm und klären anhand von richtungsabhängigen Magnetisierungsmessungen die Fragestellung nach magnetischer Domänenverteilung, welche die Interpretation der Magnetisierungsmessungen ermöglichen.

Diese Ergebnisse bilden die Grundlage für weiterführende Experimente mit der Neutronenstreuung in Feldern bis zu 14.5 Tesla, die im vierten Kapitel beschrieben werden.

Nach der Darstellung der Grundlagen der eingesetzten Messtechniken für die Pulverdiffraktion und die Neutronenstreuung mit polarisierten Neutronen folgt die Beschreibung der Messungen. Ihre Interpretation konzentriert sich auf:

- Die Domänenreorientierung im externen Magnetfeld,
- die Verifizierung der Existenz eines feldinduzierten Phasenüberganges,
- die Aufklärung der Struktur der beteiligten magnetischen Phasen mit einer Polarisationsanalyse.

Im fünften Kapitel steht die Frage nach dem Verhalten des Systems am Phasenübergang ohne äußeres Magnetfeld im Vordergrund. Insbesondere wurde die Möglichkeit der Charakterisierung der Fluktuationen durch die kritische Neutronenstreuung und ein möglicher begleitender struktureller Phasenübergang untersucht.

Durch die Kombination des Neutronendiffraktometers mit einem SQUID-Meßsystem wird die simultane Messung von makroskopischer Magnetisierung und dem Ordnungsparameter mit der Neutronenstreuung ermöglicht. Dies führt zu einer detaillierten Erforschung des kritischen Verhaltens des magnetischen Systems am Phasenübergang ohne äußeres Feld.

Die Fragestellung nach einer möglichen strukturellen Verzerrung, die den magnetischen Phasenübergang begleitet, wurde an einer Synchrotronquelle untersucht. Hier ist aufgrund der hohen Energie der eingesetzten Röntgenstrahlung die Verwendung eines gewöhnlichen Heliumkryostaten möglich. So kann die hohe Auflösung der Röntgenstreuung in Kombination

mit dem Temperaturbereich unterhalb von 3 Kelvin genutzt werden.

Ferner wird an dieser Stelle die Möglichkeit ausgelotet, mit der magnetischen Röntgenstreuung zusätzliche Informationen über die magnetischen Eigenschaften von K_2IrCl_6 zu erhalten.

Die Messergebnisse führen zu einem Strukturmodell der Hochfeldphase, welches anhand der theoretischen Modelle diskutiert wird.

2. Theoretische Grundlagen und Auswahl des Modellsystems

In diesem Abschnitt werden zunächst die in der Literatur vorhandenen Modelle zur Beschreibung der antiferromagnetischen Ordnung in der FCC Symmetrie dargestellt. Sie beruhen auf der Molekularfeldtheorie [Haa62], [Sma52], [Sma66], die eine brauchbare Beschreibung als Hochtemperaturnäherung liefert. Auf dieser Basis wird die Auswahl des Modellsystems begründet und die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften von K_2IrCl_6 diskutiert.

2.1 Antiferromagnetische Ordnung auf dem FCC-Gitter

Die Kristallstruktur des FCC Gitters und das Problem der magnetischen Frustration ist in Abb. 2.1 dargestellt.

Jeder FCC-Gitterplatz ist von zwölf nächsten Nachbarn umgeben, einige dieser zwölf Nachbarn stehen jedoch auch im nächsten Nachbarabstand zueinander:

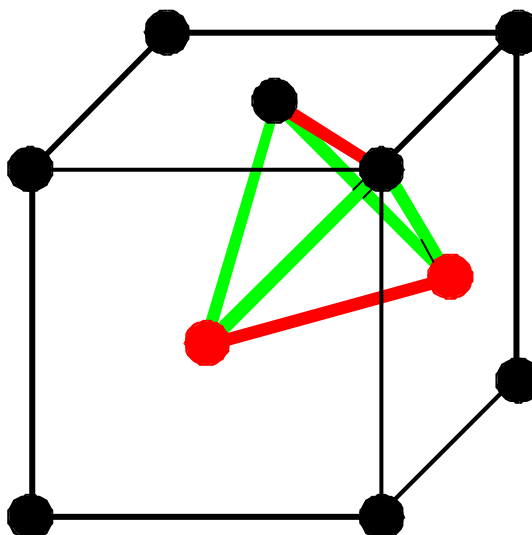


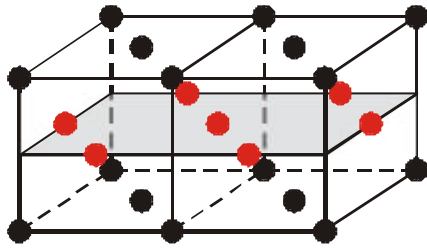
Abb. 2.1: Darstellung der FCC-Gittersymmetrie: Gitterpositionen sind die Würfecken und -flächen. Zur besseren Übersicht sind die verdeckten Positionen nicht dargestellt. Die Situation der frustrierten antiferromagnetischen Ordnung ist farbig illustriert: Die Bindungen zwischen nächsten Nachbarn können nicht ausschließlich antiferromagnetisch (grün) sein, mindestens ein Drittel der Kopplungen ist ferromagnetisch (rot). Jedoch ist keine dieser ferromagnetischen oder antiferromagnetischen Bindungen gegenüber den anderen ausgezeichnet. Diese Situation führt zur geometrischen Frustration der antiferromagnetischen Ordnung auf dem FCC-Gitter.

Zur Veranschaulichung können vier Atome betrachtet werden, die auf den Ecken eines Tetraeders angeordnet sind (s. Abb. 2.1). Dort befindet sich jedes dieser vier Atome zu den drei übrigen im nächsten Nachbarabstand. Bei antiferromagnetischer Ordnung ist es somit unmöglich, sämtliche nächsten Nachbarn antiparallel zu stellen. Vielmehr müssen zwangsläufig einige ferromagnetische Bindungen auftreten. Keine der möglichen Positionen ist aber für die ferromagnetische Bindung prädestiniert. Diese Situation wird mit dem Begriff "Frustration" beschrieben. Anders als beim frustrierten Dreiecksgitter wird die Frustration nicht durch Schrägstellen der Momente aufgehoben. Vielmehr werden ausschließlich kolineare Strukturen beobachtet.

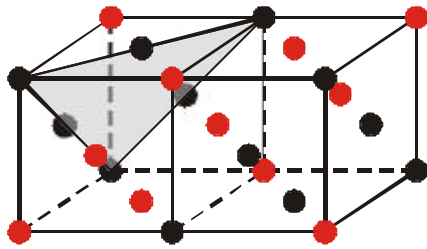
Eine stabile langreichweitige Ordnung auf dem FCC-Gitter wird schon aus geometrischen Gründen von 12 nächsten Nachbarn bestenfalls 8 antiparallel stellen, aber auch hier existieren zwei entartete Möglichkeiten der Anordnung. Diese sind in Abb. 2.2 [Bro86] mit Typ I und Typ III gekennzeichnet. Die Entartung wird erst durch die Berücksichtigung der übernächsten Nachbarn aufgehoben: Hier sind im Typ I sämtliche Bindungen ferromagnetisch, während beim Typ III zwei von sechs Momenten antiferromagnetisch gekoppelt sind. Der Typ II ist stabil, wenn J_{NNN} stark antiferromagnetisch ist. Dann überkompensiert der Energiegewinn durch die antiferromagnetische Kopplung sämtlicher nnn-Bindungen die ungünstigere Stellung der nächsten Nachbarn, wo das Verhältnis mit sechs antiferromagnetischen zu sechs ferromagnetischen Bindungen ausgeglichen ist. Ähnliche Verhältnisse liegen im Typ IV vor, der aber nur durch Kopplungen zwischen weiter entfernten Momenten stabilisiert wird.

2.2 Molekularfeldtheorie

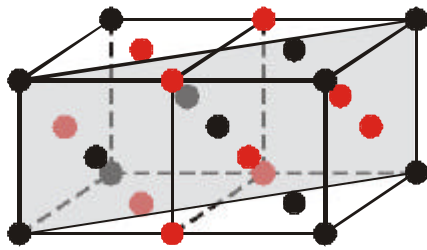
Die Molekularfeldtheorie teilt das Gitter in Untergitter ein, so dass Wechselwirkungen nur zwischen verschiedenen Untergittern auftreten. Die Wechselwirkung zwischen den Momenten wird hier durch ein effektives Molekularfeld ersetzt [Haa62], [Sma52], [Sma66].



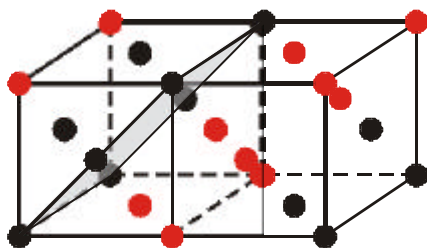
Typ I $\vec{q} = (001)$



Typ II $\vec{q} = \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \bar{1}\right)$



Typ III $\vec{q} = \left(0 \frac{1}{2} \bar{1}\right)$



Typ IV $\vec{q} = \left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$

Abb. 2.2 Die vier vorkommenden antiferromagnetischen Ordnungen [Bro86]. Im Zentrum des Interesses der vorliegenden Arbeit stehen die Typ I und Typ III Struktur: In beiden Fällen sind acht von 12 nächsten Nachbarn antiferromagnetisch konfiguriert. Der Unterschied liegt in der Umgebung zu übernächsten Nachbarn: Hier sind beim Typ I sämtliche 6 Bindungen ferromagnetisch während beim Typ III zwei antiferromagnetisch sind.

Der Typ II ist nur bei starker antiferromagnetischer Kopplung zwischen übernächsten Nachbarn stabil, die in diesem Fall ausnahmslos antiferromagnetisch koordiniert sind. So kann der Energieverlust kompensiert werden, der aus der nächsten Nachbarumgebung entsteht, wo eine identische Anzahl antiferro- und ferromagnetisch gekoppelt sind.

Der Typ IV wird nur durch die Betrachtung von Kopplungen zu weiter entfernten Nachbarn stabilisiert.

Die Molekularfeldtheorie hebt durch Einführung der übernächsten Nachbarwechselwirkung die Entartung des Grundzustandes der antiferromagnetischen Ordnung auf dem FCC Gitter bezüglich der möglichen geometrischen Ordnungen (s Abb. 2.3) auf. Dieses Modell kann trotz der groben Näherung die magnetische Struktur vieler Substanzen richtig beschreiben [See88].

Keine Berücksichtigung finden andere Prozesse, die einen Einfluss auf die Auswahl des Grundzustands besitzen:

Insbesondere bei Substanzen, bei denen das Verhältnis zwischen J_{NN} und J_{NNN} nahe bei der Grenze zwischen zwei Typen der Ordnung liegt (Abb. 2.3), ist ein Phasenübergang denkbar. Bei K_2IrCl_6 liegt dieser Fall vor, zusätzlich wird die Energielücke zwischen Typ I und Typ III im externen Feld verringert (s. Kapitel 2.3), weil im Typ I mehr ferromagnetische Bindungen vorhanden sind, die im Feld günstiger sind. Andere die Ordnung stabilisierende Faktoren gewinnen somit an Einfluss.

2.3 Spin-Flop-Übergang

In magnetischen Systemen mit einer Anisotropie entlang einer ausgezeichneten Kristallrichtung ('leichte' Richtung) werden die Momente in diese Vorzugsrichtung orientiert und gewinnen so die Anisotropieenergie. Die

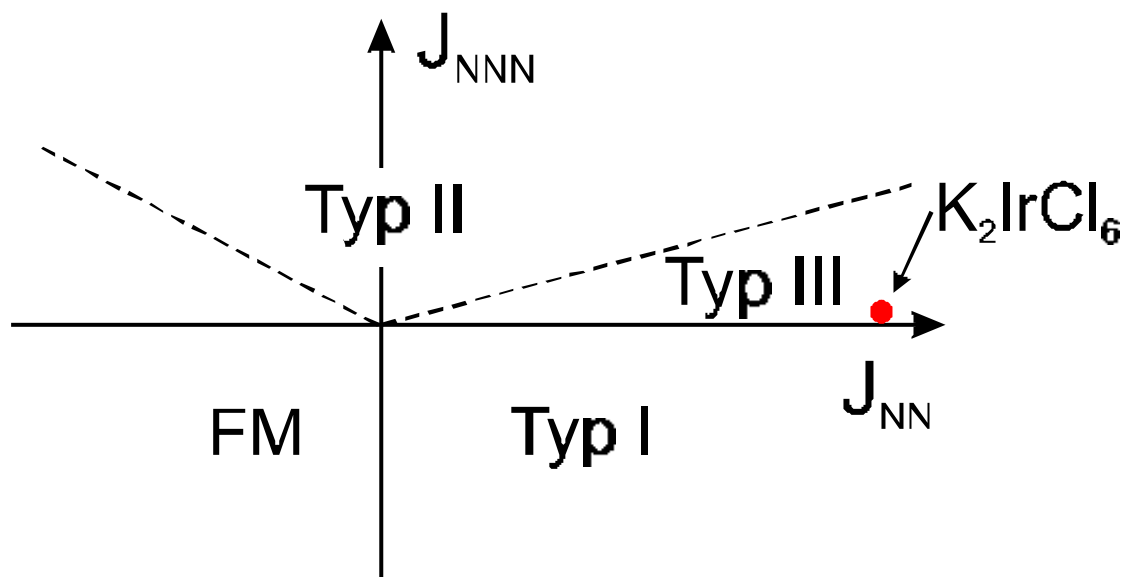


Abb. 2.3: Stabilisierung der antiferromagnetischen Ordnung auf dem FCC Gitter durch die übernächste Nachbarwechselwirkung nach der Molekularfeldtheorie. Abbildung nach [See88]. Die Lage von K_2IrCl_6 ist in diesem Diagramm eingezeichnet [Gri59] und [Har65]. Auch wenn der Typ III stabil ist, liegt die Substanz nahe an der Phasengrenze zum Typ I.

Hamiltonfunktion (2.1) beschreibt ein System mit Anisotropie im äußeren Feld: J steht für die Austauschkopplung zwischen den Momenten, und K ist das Maß für die Anisotropie.

$$H = \underbrace{\sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j}_{\text{Austausch-Energie}} + \underbrace{K \sum_j (S_j^z)^2}_{\text{Anisotropie-Energie}} - \underbrace{g \mathbf{m}_B H_z \sum_j S_j^z}_{\text{Zeeman-Energis}} \quad (2.1)$$

Liegt nun ein äußeres Feld entlang der leichten Richtung, so steht die Anisotropieenergie in Konkurrenz zur Zeemanenergie: Eine ferromagnetische Komponente kann nur dann induziert werden, wenn die Momente aus der leichten Richtung heraus gedreht werden. Ist die Anisotropie (K) im Vergleich zur antiferromagnetischen Kopplung (J_{ij}) hinreichend schwach, so findet ein Spin-Flop Übergang statt, bevor die antiferromagnetische Ordnung zerstört wird und das System in den Bereich der paramagnetischen Sättigung übergeht: Die Momente stellen sich senkrecht zum angelegten Feld, die gewonnene Zeemanenergie überkompensiert den Verlust an Anisotropieenergie.

2.4 Domänenbesetzung im äußeren Feld bei $K_2\text{IrCl}_6$

Im Fall des $K_2\text{IrCl}_6$ ist die Situation etwas komplexer: Es existieren drei leichte Richtungen entlang jeder Hauptkristallachse. Die Ursache für die Anisotropie liegt in der Wechselwirkung. Der Superaustausch über die Chlorionen ist mit einem Momenttransfer auf die Chlorionen verbunden, die in Momentrichtung angeordnet sind [Lyn76]. Die oktaederförmige Anordnung der Chlorionen legt so die drei möglichen leichten Richtungen [001] [010] oder [100] fest.

Unterhalb der Néeltemperatur werden die möglichen Domänen gleichberechtigt besetzt. In Verbindung mit der uniaxialen Ausrichtung der Momente entlang der Hauptachsen werden demzufolge drei magnetische Domänen mit unterscheidbaren Spinrichtungen ausgebildet.

Wird nun ein äußeres Magnetfeld entlang einer Hauptachse angelegt, so müssen zwei Fälle unterschieden werden:

1. Magnetische Domänen mit dem Magnetfeld **senkrecht** zur Momentrichtung: Die Momente können einen Energiegewinn durch Rotation in Feldrichtung erzielen. Das äußere Feld induziert eine ferromagnetische Komponente, das System gewinnt Zeemanenergie.

2. Magnetische Domänen mit dem Magnetfeld **parallel** zur Momentrichtung: In diesem Fall ist es nicht möglich, eine Komponente in Feldrichtung zu erzeugen und somit Zeemanenergie zu gewinnen. Demzufolge ist die Entartung der drei magnetischen Domänen im Feld aufgehoben. Von Wheeler et al. [Whe68] wurde dieser Effekt mit Infrarot-Absorptionsspektroskopie an der diskutierten Substanz beobachtet.

Neben der Möglichkeit eines Spin-Flop-Überganges dieser Domäne hat das System eine weitere Möglichkeit zum Energiegewinn: Die Besetzung der energetisch günstigen Domänen kann wachsen. Im Gegensatz zum Spin-Flop Übergang, bei dem ein Phasenübergang zu beobachten ist, wird beim K_2IrCl_6 eine kontinuierliche Domänenreorientierung stattfinden. Dieses Wachsen einer bevorzugten Domäne stellt keinen Phasenübergang dar. Dieser Prozess ist spätestens dann beendet, wenn die Anisotropie-Energie kleiner als die Zeemanenergie wird. Beim K_2IrCl_6 ist zu erwarten, dass dieser Prozess aufgrund der Anisotropie der Wechselwirkung in der Größenordnung von 2 Kelvin bei einer Feldstärke von etwa 2 Tesla abgeschlossen ist.

Der hier diskutierte Prozess wird durch zwei Messungen verifiziert:

- Richtungsabhängige Magnetisierungsmessung an Einkristallen in Kapitel 3.2
- Direkte Beobachtung der Domänenbesetzung mit Neutronenstreuung in Kapitel 4.5.2

2.5 Stabilität der magnetischen Typ III Phase im externen Magnetfeld

Der erste und einfachste Ansatz zur Beschreibung der Energie der möglichen Grundzustände im externen Magnetfeld stellt die Berücksichtigung der Zeemanenergie in der Molekularfeldtheorie dar.

$$H = J_{NN} \sum_{NN} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + J_{NNN} \sum_{NNN} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_k + g\mathbf{m}_B H_z \sum_j S_j^z \quad (2.2)$$

Der Unterschied zwischen Typ III und Typ I liegt nur in der Summe der übernächsten Nachbarkopplung: Der Betrag ist beim Typ I $6 J_{NNN}$ im Vergleich zu $2 J_{NNN}$ beim Typ III. Im externen Magnetfeld kann von einer senkrechten Orientierung der Momente zum Feld ausgegangen werden (s. Kapitel 2.2). Für die antiferromagnetischen Strukturen kann die klassische Energie angegeben werden:

$$\begin{aligned} E(\text{Typ I}) &= 4 J_{NN} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 6 J_{NNN} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_k - g H_z S_z \\ E(\text{Typ III}) &= 4 J_{NN} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 2 J_{NNN} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_k - g H_z S_z \end{aligned} \quad (2.3)$$

Mit einer Feldrichtung entlang der z-Achse und einer Momentrichtung entlang x beschreibt der Winkel α die Rotation der Momente in Feldrichtung (2.4).

$$\vec{S}_i = \begin{pmatrix} \pm \sin \alpha \\ 0 \\ \cos \alpha \end{pmatrix}$$

Die Berechnung des feldabhängigen Energieminimums liefert den Winkel der Momente. Hierzu wird das Minimum von Gleichung (2.3) von beiden Typen bestimmt. Abb. 2.4 zeigt die winkelabhängige Energie der Typ III Struktur für ausgewählte Feldwerte.

Abb. 2.5 stellt einen Vergleich der feldabhängigen Energie beider antiferromagnetischer Strukturen dar, die sich unter Berücksichtigung von α für K_2IrCl_6 ergeben. In Feldstärken von ca. 35 Tesla findet ein Phasenübergang vom Typ III zum Typ I statt.

Dieses Ergebnis des Molekularfeldbildes wird von Rischel et al. [Ris98] mit der Methode der exakten Diagonalisierung bestätigt. Die Phasengrenze zwischen Typ I und Typ III verläuft in externen Feldern von $J_{\text{NNN}} = 0$ zu kleinen negativen Beträgen von J_{NNN} .

Zusammenfassend kann an dieser Stelle festgehalten werden, dass bei ausschließlicher Betrachtung der Kopplung nächster und übernächster Nachbarn in K_2IrCl_6 erst bei Feldstärken oberhalb von 35 Tesla ein Phasenübergang innerhalb der antiferromagnetisch geordneten Phase auftritt. Die Energielücke zwischen beiden Strukturen nimmt jedoch mit wachsendem Feld kontinuierlich ab.

Da im ausgewählten Modellsystem die den Grundzustand selektierende Kopplung (J_{NNN}) nur einen geringen Betrag besitzt, wird das System zu dem Fall des kontinuierlich entarteten Grundzustands vergleichbar [Ogu85]. Hier

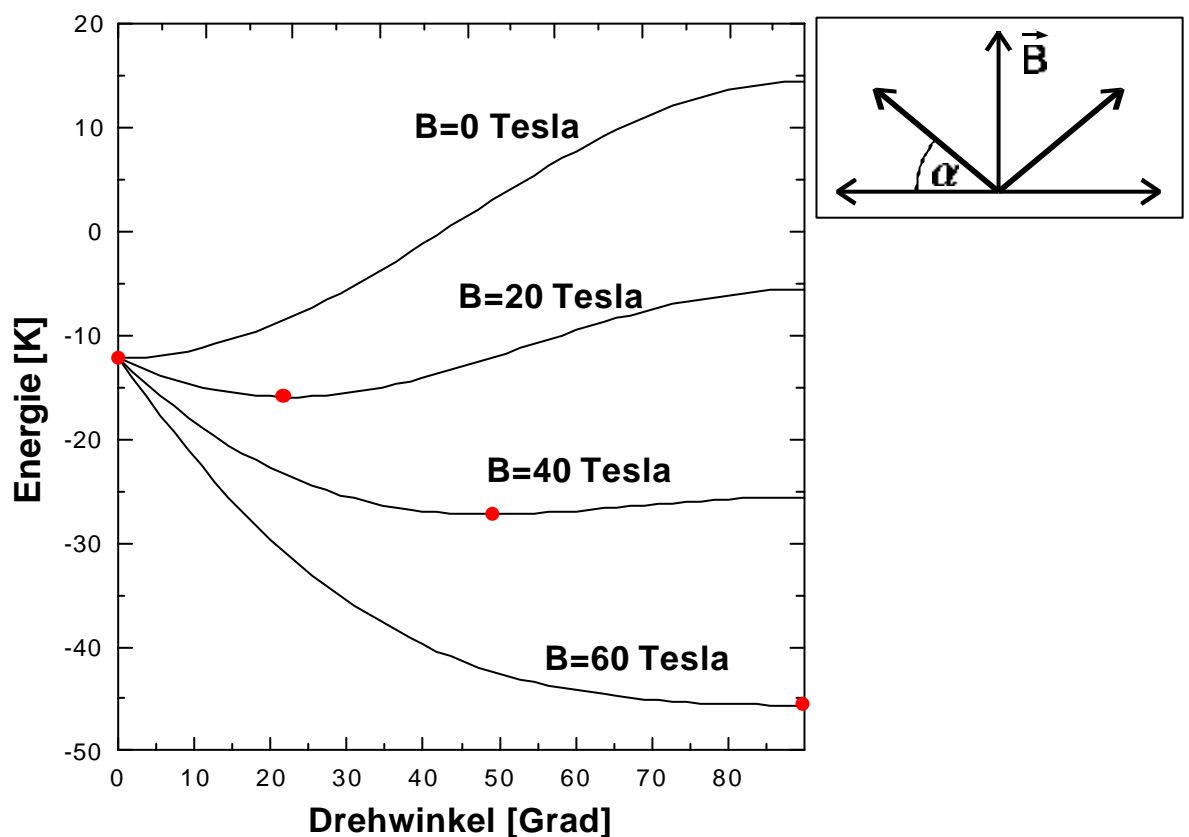


Abb. 2.4: Antiferromagnetische Typ III Struktur: Zur Berechnung der feldabhängigen Drehung der Momente in Feldrichtung. Die eingezeichneten Punkte verdeutlichen den Winkel der minimalen Energie bei verschiedenen Feldstärken.

wird die Entartung im Bild der Spinwellentheorie aufgehoben. Der Grundzustand wird von einer kollinearen Ordnung gebildet.

Oja et al. [Oja93] untersuchen durch die Anwendung der Spinwellentheorie auf $K_2\text{IrCl}_6$ die Stabilität des Ordnungsvektors im externen Magnetfeld und findet einen neuen Ordnungsvektor im Hochfeldbereich: Eine explizite Vorhersage für $K_2\text{IrCl}_6$ beinhaltet eine mögliche Stabilisierung des Typ I, allerdings nur bei einer Feldrichtung $B \parallel [111]$, während eine konkrete Aussage über den Feldbereich des Überganges nicht getroffen wird.

Ein weiterer interessanter Ansatz ergibt sich aus Monte-Carlo-Simulationen des FCC-Magneten: Auch die Simulation eines Systems mit $J_{\text{NNN}}=0$ führt trotz der Entartung des Grundzustandes zu einer stabilen langreichweitigen Ordnung [Gre79], [Pha79]. Bemerkenswerterweise ist zur Stabilisierung

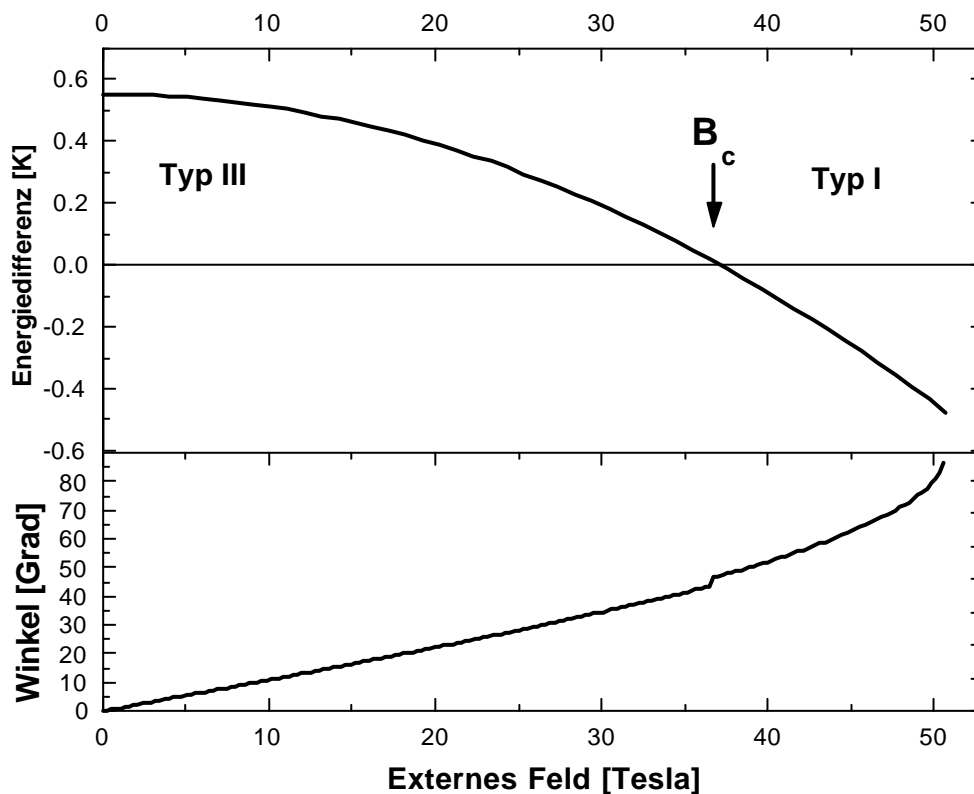


Abb. 2.5: Oben: Feldabhängige Energiedifferenz zwischen der antiferromagnetischen Ordnung von Typ III und Typ I. Die Werte sind mit den Kopplungskonstanten von $K_2\text{IrCl}_6$ berechnet.

Unten: Der resultierende Rotationswinkel der Momente in Feldrichtung.

jedoch eine endliche Temperatur notwendig. Somit kann der Schluss gezogen werden, dass die thermischen Fluktuationen einen wesentlichen Einfluss auf die Auswahl des Grundzustandes aufweisen. Vor diesem Hintergrund prägten Villian et al. [Vil80] den Begriff "Order as an effect of disorder" also etwa "Ordnung entsteht aus Unordnung". Von Henley et al. [Hen98] werden die Auswirkungen auf den FCC-Grundzustand diskutiert:

Fluktuationen bevorzugen eine kollineare Anordnung der magnetischen Momente. Verständlich wird diese Aussage durch folgendes Modell:

Ein fluktuierendes Moment erzeugt ein fluktuierendes Feld, welches senkrecht zum Moment steht. In einem antiferromagnetisch geordneten System ist ein Energiegewinn zu erzielen (Vgl. Kapitel 2.2), wenn die Momente senkrecht zu diesem fluktuierenden Feld stehen. Henley et al. [Hen98] beschreiben diese Situation durch einen biquadratischen Austauschterm (2.5):

$$H_{biq} = K \sum_i (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)^2 \quad (2.5)$$

Dieser beschreibt phänomenologisch die dargestellte Situation: Für den Fall $K < 0$ wird eine parallele Orientierung der Momente bevorzugt, ein positiver Wert beschreibt hingegen eine senkrechte Orientierung der Momente. Der zweite Fall wird beispielsweise in verdünnten Systemen beobachtet und kann die Ergebnisse von Giebultowicz [Gie86] beschreiben, der in einem verdünnten FCC-Magnet mit Monte-Carlo-Simulation eine nicht kollineare Ordnung findet: Grundlage der Simulation bildet der Hamiltonoperator (2.1), mit einem Verhältnis $J_{NNN}/J_{NN}=0.1$, welches den Parametern in $K_2\text{IrCl}_6$ nahe kommt. Die Ergebnisse sind somit auf die untersuchte Substanz übertragbar: Die Simulation findet für $T=0$ den erwarteten Fall eines kollinearen Antiferromagneten, während mit steigender Verdünnung des Systems ein Übergang zu einem nicht kollinearen Zustand gefunden wird.

Um den Einfluss der Fluktuationen auf die magnetische Struktur von $K_2\text{IrCl}_6$ zu untersuchen, wurden Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt, die im folgenden Kapitel erläutert werden.

2.6 Monte-Carlo-Simulationen der antiferromagnetischen Ordnung auf dem FCC Gitter

In diesem Abschnitt wird ein einfaches Monte-Carlo Modell vorgestellt, welche die magnetischen Strukturen von K_2IrCl_6 simuliert, um einen möglichen Einfluss der thermischen Fluktuationen auf die Stabilisierung der Ordnung näher zu beleuchten.

Die Simulation wurde auf einem Gitter ausgeführt, welches in den drei Raumrichtungen eine Ausdehnung von zwölf Elementarzellen besitzt. Da jede Elementarzelle aus vier Gitterpositionen besteht, werden insgesamt 6912 Momentpositionen betrachtet. Um das Erreichen der thermischen Gleichgewichtes sicherzustellen, wurden insgesamt $6 \cdot 10^7$ Iterationsschritte durchgeführt. Dies führt zu ca. 5000 Iterationen an jeder Gitterposition. Darüber hinaus konnten die Ergebnisse auch mit einer deutlich verminderten Anzahl (ca. 10%) von Iterationsschritten reproduziert werden.

Zur Vermeidung von Grenzflächen wird das Gitter durch geeignete Randbedingungen unendlich fortgesetzt. Die Ausgangsverteilung der Momente wird vor dem Beginn der Simulation mit dem Zufallsgenerator bestimmt.

Die Simulation verwendet den Metropolis Algorithmus. Zur Vermeidung von verfälschenden Einflüssen durch einen systematischen Weg durch das Gitter, wurde die jeweils simulierte Gitterposition mit einem Zufallsprozess ausgewählt.

Die Energie in Abhängigkeit der Umgebung wird mit einem Ising-Modell auf der Grundlage der folgenden Hamiltonfunktion beschrieben:

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j \quad (2.6)$$

Die Summe läuft über nächste und übernächste Nachbarn, wobei die Kopplungskonstanten für die Simulation variiert werden können.

Zur Bestimmung der Momentrichtung wird eine Fallunterscheidung vorgenommen: Ist die vorgefundene Momentrichtung energetisch ungünstig, so wird das Moment immer umgeklappt. Liegt jedoch eine günstige Lage vor, wird eine Umkehr mit einer Wahrscheinlichkeit vorgenommen, die durch die

Temperatur und die Energiedifferenz zwischen Ausgangs- und Endzustand auf Grundlage der Boltzmannverteilung definiert ist.

Zur Darstellung der Ergebnisse wird eine Fourier-Transformierte der Momentverteilung auf dem Gitter gebildet. Diese erlaubt eine einfache Charakterisierung der resultierenden magnetischen Struktur und einen direkten Vergleich zu den Neutronenstreuexperimenten.

Zur Demonstration der korrekten Funktion der Simulation ist in Abb. 2.6 die Simulation mit den Kopplungskonstanten für $K_2\text{IrCl}_6$ dargestellt. Sie zeigt die zu erwartende Typ III Struktur. Ein Ändern des Vorzeichens der Kopplung zwischen übernächsten Nachbarn führt in Übereinstimmung mit der Molekularfeldtheorie zur Ordnung des Typ I (Abb. 2.7). Diese wird in dem dargestellten Schnitt durch den reziproken Raum durch den (110) Reflex angezeigt, der dem Ordnungsvektor $q=(001)$ zuzuordnen ist. In diesem Bild wird zusätzlich deutlich, dass nicht der gesamte simulierte Bereich mit einer einzigen magnetischen Domäne ausgefüllt ist, vielmehr finden sich auch Anteile mit $q=(010)$ und $q=(100)$.

Die Abb. 2.8 bis 2.10 zeigen die Ergebnisse für $J_{\text{NNN}}=0$. Hier sollte aufgrund der Entartung des Grundzustandes keine langreichweitige Ordnung zu erwarten sein. Bei tiefen Temperaturen liefert das Streubild auch ein Ergebnis, welches eine langreichweitige Ordnung ausschließt. Mit steigender Temperatur ändert sich dieses Bild jedoch: Der scharfe Reflex an der (110) Position zeigt hier wiederum eine stabile langreichweitige Ordnung vom Typ I an. Bei weiter gesteigerter Temperatur über die Néeltemperatur hinaus wird der paramagnetische Bereich erreicht. In Abb. 2.11 ist der Vergleich der Intensitäten und der Reflexbreite bei ausgewählten Temperaturen dargestellt. Mit steigender Temperatur wächst die Korrelationslänge, angezeigt durch die geringere Halbwertsbreite der Reflexe, an.

An dieser Stelle werden die Grenzen der verwendeten Simulation deutlich. Wächst die Korrelationslänge über die Ausdehnung der verwendeten Gittergröße hinaus, so zeigt das Modell eine langreichweitige Ordnung an. Demzufolge kann die Simulation einen Phasenübergang erster Ordnung ergeben, der im realen System nicht zu beobachten ist. Insbesondere in frustrierten Systemen ist durch das Auftreten von Fluktuationen ein Anwachsen der Korrelationslänge ohne langreichweitige Ordnung zu

erwarten. Einer Vergrößerung des simulierten Modells steht die quadratisch mit der maximal enthaltenen Korrelationslänge wachsende Rechenzeit entgegen.

Insgesamt können die vorgestellten Simulationsrechnungen die Aussage untermauern [Wen96 und dort enthaltene Referenzen], dass thermische Fluktuationen zur Stabilisierung der Typ I Struktur auf dem FCC Gitter beitragen. Neben den thermischen Fluktuationen sind in K_2IrCl_6 Quantenfluktuationen bedeutsam, die aber nach Villian et al. [Vil80] denselben Effekt verursachen. Weitergehende Simulationen, insbesondere unter Einbeziehung der Momentrichtung, würden den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

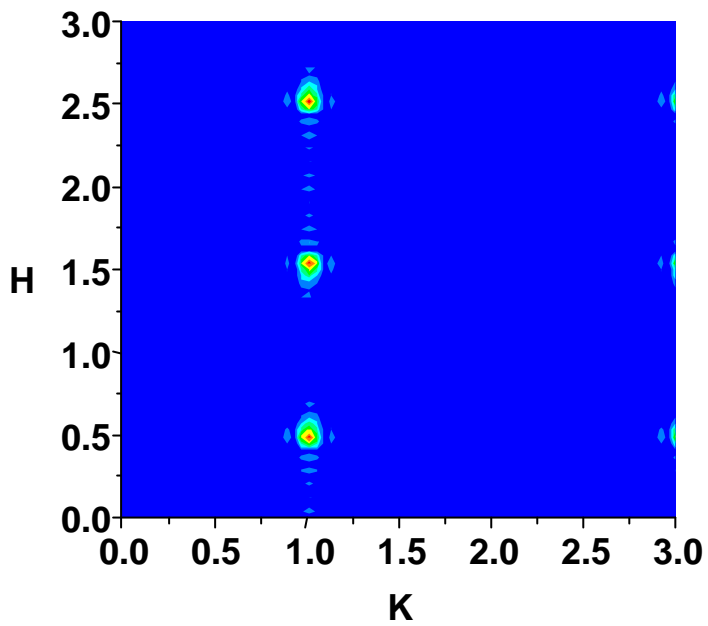


Abb. 2.6: Monte-Carlo Simulation von antiferromagnetischer Ordnung auf dem FCC Gitter. Kopplungskonstanten zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn sind antiferromagnetisch. Die dargestellte Fouriertransformation in der HK-Ebene zeigt durch die scharfen Reflexe an den zum Ordnungsvektor $q=(1 \ 1/2 \ 0)$ gehörenden Positionen eine langreichweitige Ordnung des Typ III. Für die Simulation wurden ca. 5000 Iterationsschritte pro Gitterplatz durchgeführt (Zellgröße: 24^3 Gitterplätze).

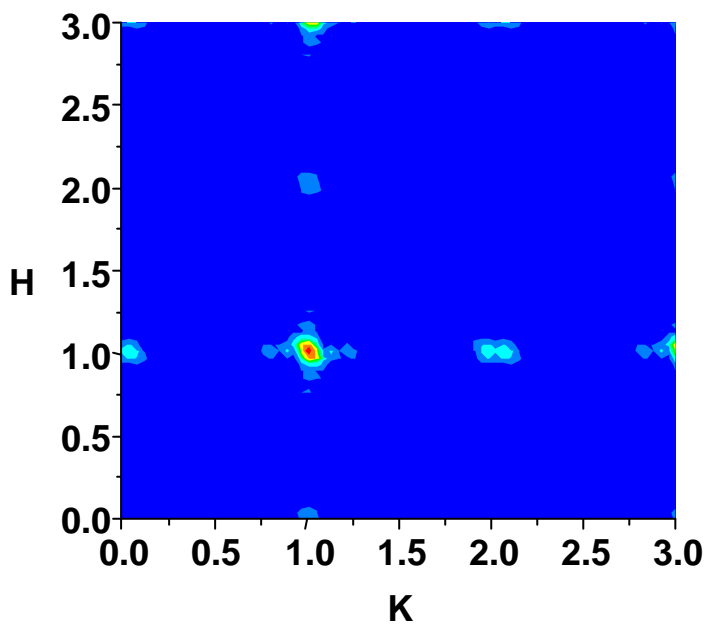


Abb. 2.7: Simulation wie in Abb. 2.6 mit ferromagnetischer Kopplung zwischen übernächsten Nachbarn führt zur Typ I Struktur, die mit dem Ordnungsvektor $q=(100)$ beschreibbar ist.

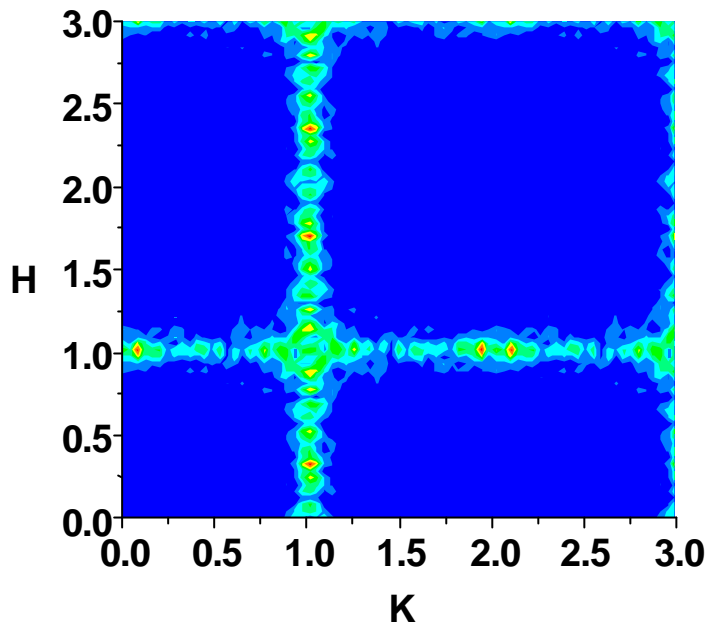


Abb. 2.8: Ergebnis der Simulation bei sehr niedriger Temperatur ($T=0.02 J_{NN}$). Hier wird keine langreichweitige antiferromagnetische Ordnung ausgebildet.

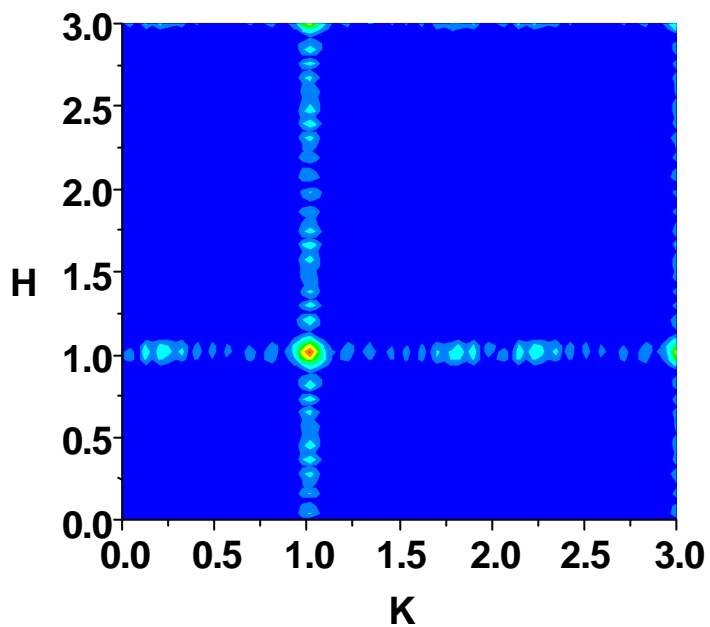


Abb. 2.9: Bei gesteigerter Temperatur ($T=0.5J_{NN}$), die aber noch unterhalb der Néeltemperatur ist, tritt der für die antiferromagnetische Ordnung des ersten Typs charakteristische Reflex an der (110) Position auf.

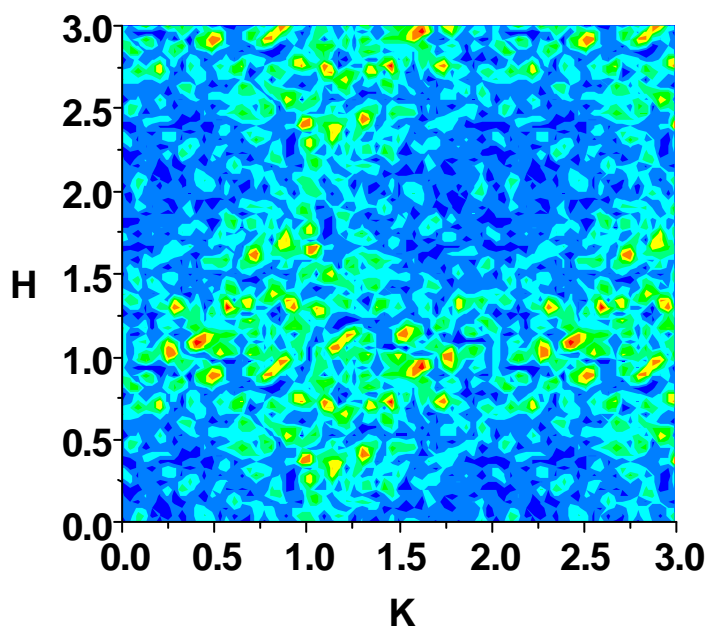


Abb. 2.10: Bei weiter gesteigerter Temperatur ($T=1 J_{NN}$) gelangt das System in den paramagnetischen Bereich.

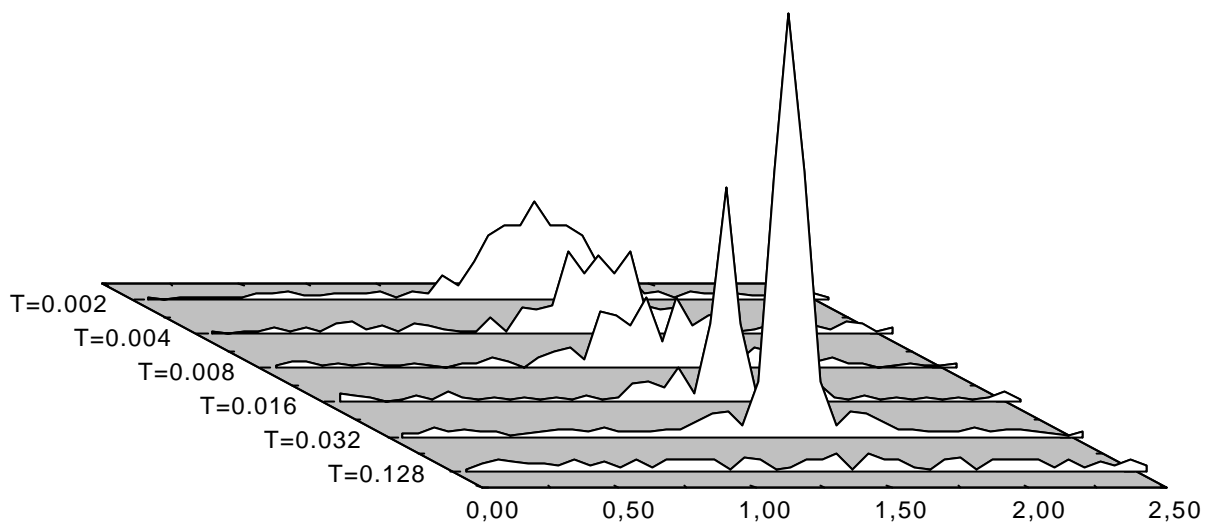


Abb. 2.11: Temperaturabhängige Simulation der antiferromagnetischen Ordnung auf dem FCC Gitter mit ausschließlicher Kopplung zwischen nächsten Nachbarn. Die Abbildung stellt einen Pfad vom Ursprung des reziproken Raumes in die [110] Richtung dar. Die Temperatur ist in Bezug auf die Kopplungsstärke angegeben.

2.7 Kritisches Verhalten am Phasenübergang

Ein weiterer zu beachtender Aspekt ist das kritische Verhalten des Systems am Phasenübergang. Experimentelle Ergebnisse liegen hier nur wenige vor, eine Bestimmung der möglichen kritischen Exponenten ist in der Literatur nicht zu finden. In Zentrum steht bislang die Fragestellung nach der Ordnung des Übergangs. Auch wenn in den Messungen der Magnetisierung [Coo59] und der spezifischen Wärme [Bai59]; [Mos79] keine Hystereseeffekte beobachtet wurden, die auf einen Phasenübergang erster Ordnung schließen lassen würden, bleibt die Frage aus Auflösungsgründen offen. Sämtliche Monte-Carlo-Simulationen weisen demgegenüber auf einen Sprung der Magnetisierung am Phasenübergang hin. Lindop et al. [Lin70] finden bei der

Néeltemperatur noch eine Sättigung der Untergittermagnetisierung von 90% und vermutet somit einen Übergang erster Ordnung.

Sollte das System jedoch einen Phasenübergang zweiter Ordnung aufweisen, würden sich interessante Konsequenzen ergeben: Mukamel et al. [Muk76] schlagen K_2IrCl_6 als mögliche Realisierung eines Systems mit einem sechsdimensionalen Ordnungsparameter ($n=6$; $d=3$) vor. Die Dimensionalität der Typ III Ordnung ergibt sich aus den sechs unabhängigen Ordnungsvektoren zu $q=(1 \ 1/2 \ 0)$. Diese Überlegungen führen somit zu einer neuen Universalitätsklasse, deren kritische Exponenten von Bak et al. [Bak76] angegeben werden (Kapitel 5.1.1).

Das an dieser Stelle naheliegende Experiment ist die direkte Messung der temperaturabhängigen Untergittermagnetisierung mit der Neutronenstreuung, die aber bislang nicht durchgeführt wurde. Das fünfte Kapitel dieser Arbeit befasst sich mit den experimentellen Aspekten dieses Themenkomplexes.

2.8 Grundlegende Eigenschaften von K_2IrCl_6 und frühere Resultate

K_2IrCl_6 kristallisiert in der kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur [Wyc65] mit einer Gitterkonstanten $a_0= 9.764\text{\AA}$. Jedes Iridiumatom bildet zusammen mit 6 Chloratomen einen stabilen $[IrCl_6]^{2-}$ Komplex, der auf den FCC-Gitterplätzen angeordnet ist. Die Lage der Chloratome ist relativ zu den Iridiumatomen um $1/4 a_0$ in der Richtung der Hauptkristallachsen verschoben [Wyc65].

Lindop et al. [Lin70] geben einen Messwert von $0.2374 \pm 0.0009 a_0$ an.

Die Kaliumatome nehmen die Positionen auf $1/4$ und $3/4$ der drei Raumdiagonalen des kubischen Gitters ein. Diese Anionen können durch (NH_4) Gruppen mit größerem Ionenradius ersetzt werden, worauf die Gitterkonstante um etwa 1% anwächst.

Die Möglichkeit eines strukturellen Phasenüberganges von der kubischen zu niedrigerer Symmetrie ist in der Literatur an einigen Stellen diskutiert worden, es fehlt jedoch ein stichhaltiger Beweis für seine Existenz: Während die Vermutung von Wheeler et al. [Whe68] zu einem Übergang zwischen 200 und 300 Kelvin von Lindop et al. [Lin70] widerlegt ist, bleibt die Frage nach einer den magnetischen Phasenübergang begleitenden strukturellen Verzerrung

offen. Hinweise hierauf sind in der Literatur zu finden ([Rös77], [Mos79] und [Wil77]), wobei die Ergebnisse von Moses et al. [Mos79], der bei der spezifischen Wärme eine Anomalie bei 2.83 Kelvin findet, im Widerspruch zu den früheren Messungen von Bailey et al. [Bai59] steht.

Bei sämtlichen Neutronenstreuexperimenten an K_2IrCl_6 , die in der Literatur veröffentlicht sind, findet sich kein Hinweis auf eine strukturelle Änderung bis in den Temperaturbereich unterhalb der Néeltemperatur [Min68], [Hut67], [Lyn76]. Es kann demzufolge unter Berücksichtigung der erreichbaren Auflösung von Neutronenstreuexperimenten davon ausgegangen werden, dass eine mögliche Abweichung der Kristallstruktur von der FCC Symmetrie gering ist oder überhaupt nicht auftritt. Ein Vergleich mit der isostrukturellen Substanz K_2ReCl_6 [Smi66], bei der eine Verschiebung der Chloratome beobachtet wurde, aber die magnetischen Ionen (Re) auf den FCC-Gitterplätzen verharren, legt nahe, dass ähnliche Effekte bei dem K_2IrCl_6 möglich sind, aber bezüglich ihrer Auswirkung auf die Symmetrie der magnetischen Momente vernachlässigt werden können.

Die Frage nach der Kristallstruktur wird im Kapitel 5 experimentell untersucht.

Das Ammoniumiridiumchlorid $(NH_4)_2IrCl_6$ besitzt ähnliche magnetische Eigenschaften, nur dass die antiferromagnetische Ordnung bei 2.0 Kelvin einsetzt. Demzufolge sind auch die kritischen Felder reduziert und im Experiment besser zugänglich. Die Kristallstruktur wird durch den Einbau der Ammoniumgruppen stabilisiert, so dass ein struktureller Phasenübergang im $(NH_4)_2IrCl_6$ weniger wahrscheinlich ist.

2.8.1 Magnetische Eigenschaft

Die Iridiumatome besitzen ein magnetisches Moment, welches ausschließlich von einem unabgesättigtem Elektronenspin der 5d Schale herrührt ($s = 1/2$), während das Bahnmoment ausgelöscht ist. Ein Spin-1/2-System erzeugt in der FCC Symmetrie eine isotrope Wechselwirkung, da ein quadrupolarer Anteil am Austausch von der Kristallsymmetrie ausgelöscht wird.

Die Kopplung zwischen den magnetischen Momenten wird als Superaustausch über die Chloratome vermittelt. Die Wechselwirkung wird bei nächsten Nachbarn über zwei und bei übernächsten Nachbarn über drei Chloratome vermittelt. Die Stärke der Wechselwirkung wurde experimentell von Harris et al. [Har65] und Griffiths et al. [Gri59] bestimmt: In einem $K_2(Pt_{0.95}Ir_{0.05})Cl_6$ Kristall wurde an isolierten Iridiumatompärchen, die von unmagnetischen Pt-Ionen umgeben sind, mit der Methode der Elektronenspinresonanz die Kopplungsstärken zu nächsten und übernächsten Nachbarn ausgemessen. Die Messwerte aus den angegebenen Quellen sind in Tabelle 1 aufgeführt, die Werte stimmen im Rahmen des angegebenen Messfehlers in beiden Quellen überein. Diese Messwerte sind jedoch nur bedingt auf den unverdünnten Fall zu übertragen, weil die Gitterkonstanten von K_2PtCl_6 um 1‰ kleiner ist als die von K_2IrCl_6 . Die Differenz von 1% im $(NH_4)_2IrCl_6$ gegenüber dem K_2IrCl_6 bewirkt immerhin fast eine Halbierung der Kopplungsstärken. Sicher ist jedoch das Verhältnis von J_{NN}/J_{NNN} in diesen Messungen richtig bestimmt worden.

	K_2IrCl_6	$(NH_4)_2IrCl_6$
$J_1 [K]^1$	-11.5+/-1	-7.5+/-1
$J_1 [K]^2$	-10.5+/-2	-6.5+/-1
$J_2 [K]^2$	-0.55+/-0.04	-0.39+/-0.04
$J_x [K]^1$	-0.9	-0.64
$J_y [K]^1$	-0.39	-0.2
$J_z [K]^1$	1.29	0.84

Tab. 1: Kopplungskonstanten der genannten Substanzen. Messwerte von Griffiths et al. [Gri59] (1) und Harris et al. [Har65](2) an verdünnten Kristallen (s. Text).

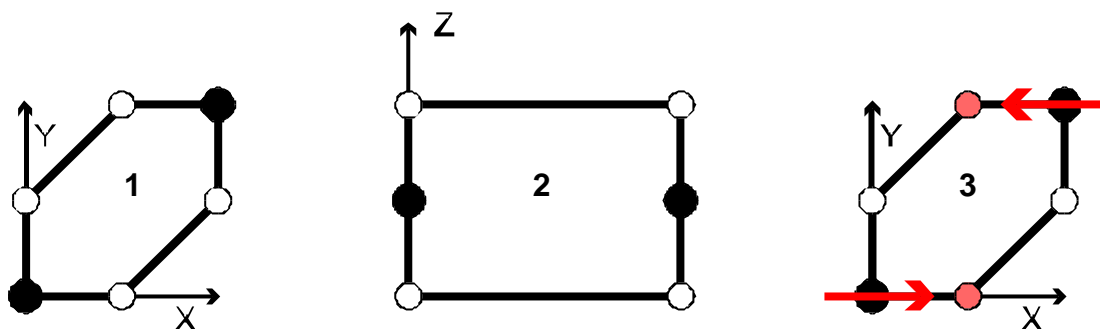


Abb.2.12: Geometrische Veranschaulichung des Austauschweges [Jud59] zwischen Iridiumionen (gefüllte Kreise) über die Chlorionen (offene Kreise). Ein stärkerer Austausch liegt in der x-y Ebene (1) im Vergleich zur z-Ebene (2) vor, wie an verdünnten Kristallen zu beobachten ist. Bei langreichweitiger Ordnung [Lyn76] findet ein Momentübertrag auf die Chlor-Atome statt (3). Die magnetische Einheitszelle geht aus der strukturellen durch Verdopplung in eine Richtung hervor. Die Momente sind entlang der Verdopplungsrichtung angeordnet. Hieraus resultiert uniaxiale Symmetrie, die bei isolierten Atompaaren nicht messbar ist.

Die magnetische Struktur wurde von Minkiewicz et al. [Min68] und Hutchings et al. [Hut67] mit Neutronenstreuexperimenten bestimmt. In Einklang mit der Vorhersage der Molekularfeldtheorie und den gemessenen Kopplungsstärken wurde der Typ III identifiziert. Später [Lyn76] gelang durch eine Analyse des magnetischen Formfaktors der indirekte Nachweis der Momentrichtung im geordneten Zustand und der Nachweis, dass 30% des magnetischen Moments auf die zwei Chloratome übertragen wird, die in Momentrichtung angeordnet sind. (s. Abb. 2.12) Dieses experimentelle Ergebnis begründet die uniaxiale Anisotropie der Wechselwirkung, die im geordneten Zustand vorhanden ist. Im Vergleich dazu ist aus den Messungen an verdünnten Kristallen nur eine stärkere Kopplung in der x-y-Ebene zu beobachten.

2.9 Probeneigenschaften und Kristallzucht

Die Probenmasse beträgt bei einer Kantenlänge von ca. 5 mm etwa 71 mg. Die Probe¹ besteht aus einem aus wässriger Lösung gezogenen Einkristall, der auf einem Aluminiumstab aufgeklebt ist. Der Stab ist zur Abschirmung mit Cadmiumblech umwickelt. Die Probe wurde durch Laueaufnahmen mit einer Genauigkeit von 1 Grad auf dem Probenhalter vororientiert.

¹ An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei P.J. Brown und J.B. Forsyth für das Überlassen ihrer Einkristallprobe bedanken.

Bei diesen Aufnahmen zeigte sich schon, dass der Kristall nicht aus einem einzigen Korn besteht, sondern im wesentlichen aus zwei etwa gleich großen Bereichen, die um einige Grade gegeneinander verkippt sind.

Das ist kein prinzipielles Problem, weil im Neutronenstreuexperiment ein Korn ausgewählt werden kann, jedoch sinkt das Signal-Rauschverhältnis, da nun nur die halbe Intensität bei hoher Absorption und hohem Untergrund für die Messung zur Verfügung steht. Der verwendete Kristall ist zur Zeit der größte, der zur Verfügung steht, da die Kristallzucht von K_2IrCl_6 sehr langwierig ist, und es bisher nicht gelang, größere und geeignetere Kristalle zu züchten. Die Kristallzucht wird insbesondere durch die geringe Löslichkeit von K_2IrCl_6 in Wasser und anderen Lösungsmitteln erschwert. Eine Kristallzucht aus der Schmelze ist unmöglich, da sich von K_2IrCl_6 vor dem Schmelzpunkt zersetzt

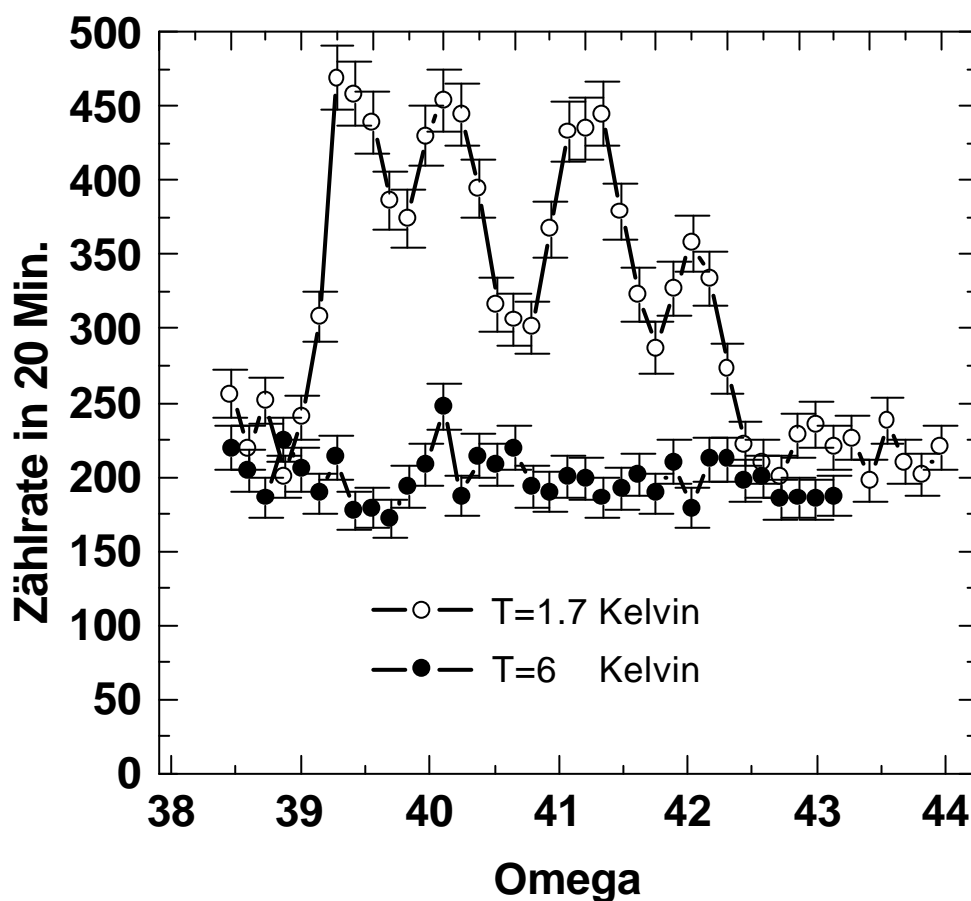


Abb. 2.13: Magnetischer (1 1/2 0) Reflex von K_2IrCl_6 am V10 Diffraktometer. Die Probe besteht im wesentlichen aus zwei etwa gleichgroßen Körnern, die etwa um zwei Grad gegeneinander verdreht sind. Zusätzlich ist in dieser Messung eine Aufspaltung der Reflexe zu beobachten, diese resultiert jedoch aus einem Fehler im Instrument.

[Gme78]. Um die magnetischen Streuintensitäten für spätere Messungen abschätzen zu können, wurde eine Testmessung des magnetischen Reflexes am V10 Diffraktometer mit einem Heliumkryostaten durchgeführt.

Das Ergebnis der ersten Messung des $(1 \frac{1}{2} 0)$ Reflexes zeigt, dass bei ausreichender Messzeit ein hinreichendes Signal-Rauschverhältnis erzielt werden kann (Abb. 2.13). Das Signal beträgt etwa 0.5 Neutronen pro Sekunde bei einem Signal-Rauschverhältnis von etwa 1. Die Herkunft des hohen Untergrundsignals wird im Kapitel 4.5.5 diskutiert. Somit muss mit Messzeiten von etwa 12 Stunden für einen magnetischen Reflex gerechnet werden. Die kalte Quelle hat gegenüber den Instrumenten mit thermischen Neutronen den Vorteil der doppelten Wellenlänge, was die magnetischen Streuintensitäten verachtfacht. Dieser Effekt kann die geringere Flussdichte des V10 Diffraktometers (etwa 1/10) kompensieren, so dass insgesamt bei späteren Messungen (am E4/E1) mit vergleichbaren Signal-Rauschverhältnissen gerechnet werden kann. Folglich ist der verwendete Kristall geeignet, um weitere Experimente durchzuführen.

3. SQUID-Magnetometer: Grundlagen der Magnetisierungsmessungen

In diesem Abschnitt werden Magnetisierungsmessungen an K_2IrCl_6 vorgestellt. Die Messungen wurden mit einem 9-Tesla-SQUID-Magnetometer durchgeführt, dessen Aufbau von Kelnberger [Kel97] ausführlich beschrieben ist. An dieser Stelle werden somit nur die wesentlichen Merkmale und einige Modifikationen beschrieben:

Der vorher verwendete Rf-SQUID-Sensor wurde gegen ein DC-SQUID-System² ausgetauscht. Der Vorteil dieses Systems liegt in der größeren Bandbreite des Regelkreises (max. 5 MHz). Während der Messung auftretende Störsignale führen bei der höheren Regelgeschwindigkeit seltener zu einem Verlust des Arbeitspunktes der SQUID-Elektronik. Auf diesem Weg werden Störungen des Messsignals vermieden.

Die Besonderheit der Apparatur stellt die Kombination der extremen Empfindlichkeit des SQUID-Sensors mit dem hohen externen Magnetfeld von bis zu 9 Tesla dar, in dem das Magnetometer sicher betrieben werden kann. Eine Abschirmung von Störsignalen wird in derart hohen externen Feldern schwierig, darüberhinaus entwickelt sich der felderzeugende Magnet zur dominierenden Störquelle: Wandernde Flussschläuche in den supraleitenden Komponenten des Magneten erzeugen mit wachsender Feldstärke überproportional ansteigende Störungen. Als einzig gangbarer Weg erwies sich der Schutz des SQUID-Sensors vor störenden Signalanteilen durch einen passiven Tiefpassfilter. Dieser besteht aus einem Ohmschen Widerstand mit einem sehr kleinen Widerstandswert³ von $R=3 \cdot 10^{-5} \Omega$ bei 4.2 Kelvin, welcher parallel zur Einkoppelpule des SQUID-Sensors eingefügt ist.

² Es handelt sich um ein DC-SQUID-System der Firma Quantum Magnetics, San-Diego.

³ Der Widerstand besteht aus einem Kupferdraht (Länge: 1cm, Durchmesser: 1mm), der im Betrieb des Magnetometers im thermischen Kontakt zum Heliumbad steht. Der spezifische Widerstand von Kupfer fällt bei 4.2 Kelvin auf ca. 1% des Zimmertemperaturwertes. Die Kontakte zwischen Kupferdraht und Supraleiter müssen an dieser Stelle großflächig ausgeführt werden, damit der Übergangswiderstand vernachlässigbar bleibt.

Es resultiert eine Grenzfrequenz von:

$$F_{Grenz} = \frac{R}{2pL} \approx 3\text{Hz}$$

Im Vergleich zum vorher verwendeten Hochfrequenz-SQUID-Sensor wurde der Widerstandswert und infolgedessen die Grenzfrequenz um den Faktor 10 verringert, um die Betriebssicherheit des Magnetometers trotz der höheren Empfindlichkeit des neuen Sensors zu gewährleisten. Bei der Dimensionierung dieses Bauteils müssen zwei Randbedingungen berücksichtigt werden: Einerseits ist eine möglichst niedrige Grenzfrequenz und folglich geringer Widerstand wünschenswert, um Störsignale möglichst effektiv zu unterdrücken. Andererseits ist der Widerstand selbst eine Rauschquelle, dessen Rauschpegel mit der Leitfähigkeit ansteigt, so dass der Kompromiss zwischen der Effektivität der Störsignalunterdrückung und dem Eigenrauschen des Systems berücksichtigt werden muss. Dieses bleibt jedoch bei der gewählten Bauteildimensionierung gegenüber den äußeren Störeinflüssen vernachlässigbar. Das Probensignal wird erzeugt, indem die Probe mechanisch durch eine Aufnehmerspule bewegt wird [Fon68]. Da dieser Prozess einen Zeitraum von einigen Minuten beansprucht, wird das zu messende Probensignal von dem eingesetzten Tiefpass nicht beeinflusst. Durch den Einsatz eines Wärmetauschers am gepumpten Heliumbad ist eine lückenlose Stabilisierung der Temperatur in einem Temperaturbereich von 1.5 bis 100 Kelvin möglich, so dass der magnetische Phasenübergang in K_2IrCl_6 , der bei einer Temperatur von 3 Kelvin auftritt, zugänglich ist. Die Kalibrierung des Magnetometers wurde mit einer in der Literatur [Bro77] vorgeschlagenen paramagnetischen Substanz ($\text{HgCo}(\text{NCS})_4$) durchgeführt. Es resultiert ein Kalibrierungsfaktor von $1.27 \pm 0.01 \cdot 10^{-5}$ emu/Volt. Die Empfindlichkeit bei der Messung von der absoluten Magnetisierung einer Probe erreicht eine Größenordnung von 10^{-6} emu. Sie kann durch die Messung der relativen Magnetisierung [Kel97] bis auf 10^{-8} emu gesteigert werden. Dieser Wert ist mit dem von kommerziell erhältlichen Magnetometern vergleichbar⁴.

⁴ Die Firma Quantum Design gibt eine maximale Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-9}$ emu für ein 5-Tesla-SQUID-Magnetometer an.

3.1 Phasendiagramm aus Pulverdaten

Die Messung mit einer Pulverprobe im SQUID -Magnetometer liefert einen Überblick über das magnetische Verhalten der Probe.

- Die Néeltemperatur ist bis zur maximal erreichbaren Feldstärke nahezu konstant. In Übereinstimmung mit dem Literaturwert ergibt sich aus den vorgestellten Messungen eine Néeltemperatur von 3.0 ± 0.05 Kelvin. Eine genauere Analyse der Feldabhängigkeit der Néeltemperatur liefern die im Phasendiagramm (Abb. 3.1) eingezeichneten Messpunkte. Hier dient der Wendepunkt des Magnetisierungsverlaufes als Kriterium für die Phasengrenze. Anstelle der erwarteten linearen Verringerung der Néeltemperatur mit wachsendem Feld, durchläuft der gemessene Wert bei einer Feldstärke von 6 Tesla ein lokales Minimum. Es ergibt sich ein charakteristischer Verlauf, der auf eine zusätzliche Phasengrenze hindeutet.
- Im antiferromagnetisch geordneten Bereich wird erkennbar, dass sich der

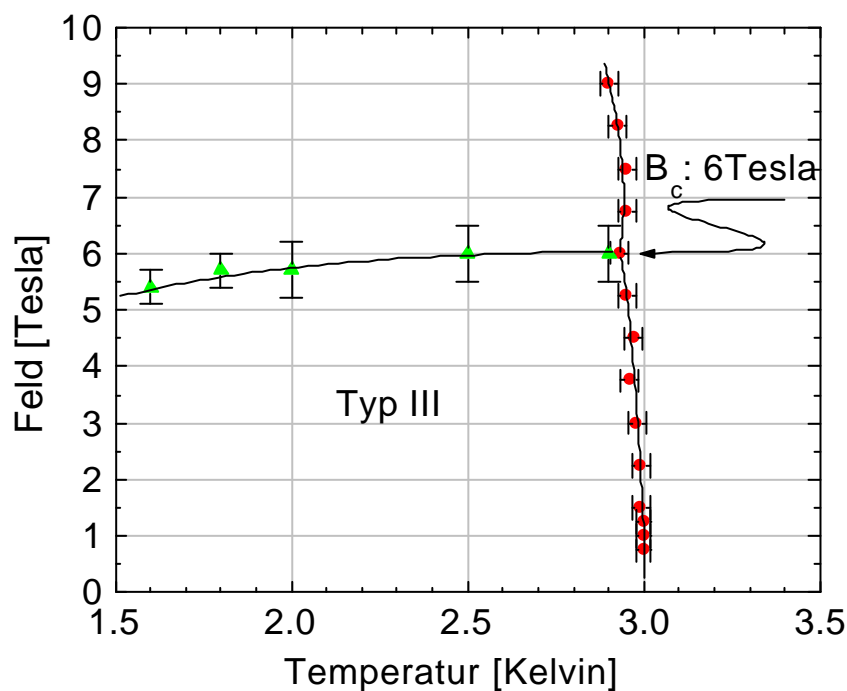


Abb. 3.1: Phasendiagramm von K_2IrCl_6 : Grundlagen der eingezeichneten Messpunkte sind Magnetisierungsmessungen an Pulverproben.

Kurvenverlauf in hohen Feldern deutlich ändert: Neben der zu erwartenden, vom Feld induzierten ferromagnetischen Komponente, skaliert die Magnetisierung nicht linear mit dem Feld. Dieser Aspekt kann bei feldabhängigen Magnetisierungsmessungen bei konstanter Temperatur deutlicher beobachtet werden.

- Aus den Messdaten im paramagnetischen Bereich kann die paramagnetische Übergangstemperatur zu -42 ± 2 Kelvin bestimmt werden. Unter Vernachlässigung der Kopplung zu übernächsten Nachbarn entspricht dieser Wert einem Wert von $J_{NN}/k = 14 \pm 1$ Kelvin. Es ergibt sich eine im Vergleich zu den Literaturwerten [Gri59] [Har65] geringfügig stärkere Kopplung. An dieser Stelle kann aber ein systematischer Fehler nicht ausgeschlossen werden, der aus der Messung in einem zu geringen Temperaturintervall zwischen 30 und 60 Kelvin herrührt.

In Abb. 3.2 ist eine feldabhängige Magnetisierungsmessung bei einer Temperatur von 1.8 Kelvin aufgetragen: Bis zu einer Feldstärke von 5.5 Tesla ist eine wachsende Steigung der feldabhängigen Magnetisierung zu beobachten. Zu höheren Feldern tritt ein Knick in der Magnetisierungskurve auf, danach steigt die Magnetisierung bis zur maximal erreichbaren Feldstärke von 9 Tesla linear an. Der Knick im Verlauf der Magnetisierungskurve wurde als Indikator für einen magnetischen Phasenübergang verwendet. Die Messdaten zeigen zwar eine deutliche Anomalie der feldabhängigen Magnetisierung, für eine genauere Analyse des Kurvenverlaufes reicht die Signalstärke jedoch nicht aus. Neben dem beschriebenen Knick im Magnetisierungsverlauf könnten die Daten auch dahingehend interpretiert werden, dass ein Wendepunkt bei etwas geringerer Feldstärke vorliegt. Dieser Wendepunkt lässt sich jedoch nicht mit ausreichend kleinem Fehler aus den Messdaten bestimmen.

Bei höheren Temperaturen innerhalb der antiferromagnetisch geordneten Phase bis zur Néeltemperatur von 3 Kelvin ist das beschriebene Verhalten unverändert zu beobachten, jedoch nimmt die Deutlichkeit des Signals ab, weil mit steigender Temperatur die Untergittermagnetisierung sinkt. Folglich wird der Beitrag des antiferromagnetischen Signals zum Messsignal verringert. Oberhalb der Néeltemperatur ist nur ein lineares Ansteigen der

Magnetisierung zu beobachten, wie es im paramagnetischen Bereich zu erwarten ist. Im Phasendiagramm sind die kritischen Magnetfelder, die in dieser Messreihe ermittelt wurden, eingezeichnet.

Diese Phasengrenze tritt im Rahmen des Messfehlers bei der gleichen Feldstärke auf, wie die vorher beschriebene Einschnürung der Néeltemperatur. Somit weisen beide Messreihen auf die Existenz eines feldinduzierten Phasenübergangs in der antiferromagnetisch geordneten Phase hin.

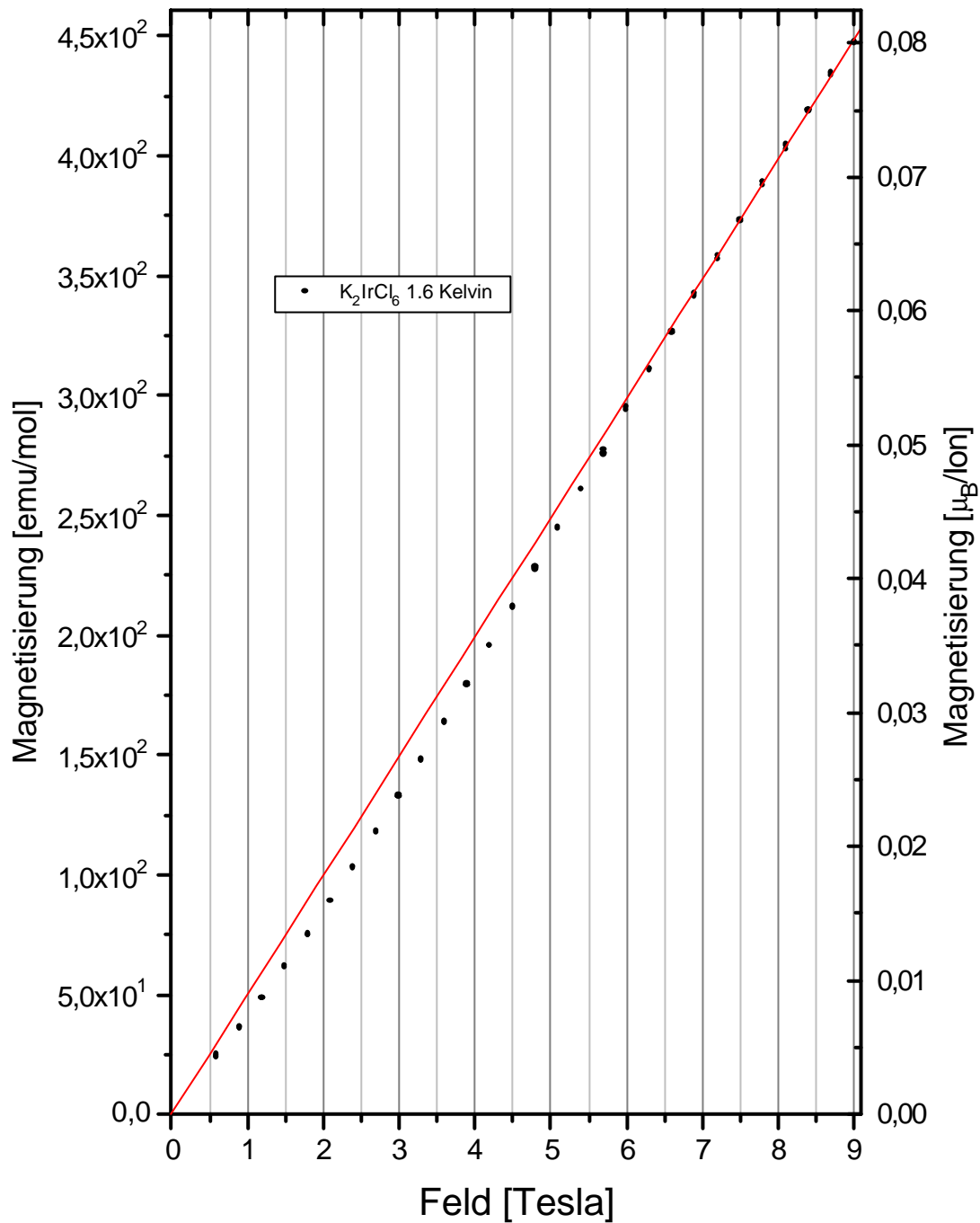


Abb. 3.2: Feldabhängige Magnetisierungsmessung an einer K_2IrCl_6 Pulverprobe bei $T=1.6$ Kelvin: Die Änderung der Steigung der Messkurve bei 6 Tesla wurde als Indikator für einen magnetischen Phasenübergang gewertet. Die Messung wurde für jeden Feldwert dreimal wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Daten und den geringen Messfehler zu demonstrieren: Der relative Messfehler ist in der Größenordnung von 1 Promille und somit etwa 2 Größenordnungen kleiner als die beobachtete Abweichung von einem linearen Verlauf.

3.2 Richtungsabhängige Magnetisierungsmessungen

In diesem Abschnitt werden Magnetisierungsmessungen an K_2IrCl_6 Einkristallen vorgestellt. Diese Messreihe wurde mit aus wässriger Lösung gezüchteten Kristallen durchgeführt. Diese enthalten Kristallwasser, welches nur teilweise in einem Trockenofen entfernt werden konnte. Die in der Literatur angegebene Trocknungsmethode des gelinden Glühens im Chlorstrom [Gme78] ist für Pulver möglich, führt aber zur Zerstörung der Einkristalle.

Die Auswirkung des verbliebenen Kristallwassers auf die magnetische Ordnung ist eine Herabsetzung der Ordnungstemperatur von 3.05 auf 2.5 Kelvin. Da die übrigen magnetischen Eigenschaften unverändert zu beobachten sind, wurden die Kristalle trotzdem verwendet, insbesondere um richtungsabhängige Magnetisierungsmessungen durchzuführen. Der Vorteil der gezüchteten Kristalle liegt in der größeren Probenmasse von bis zu 50mg. Mit dieser Probengröße erhält man im SQUID-Magnetometer ein optimales Signal-Rauschverhältnis.

Der verwendete Kristall besitzt die Form einer Pyramide, deren Grundfläche durch das Kristallwachstum auf einem Teflonprobenhalter entstanden ist. Die Orientierung kann optisch vorgenommen werden: Die Hauptachsen ($[100],[010],[001]$) treten aus den Pyramidenspitzen aus, während die $[111]$ Achsen senkrecht zu den Pyramidenseitenflächen stehen. Zur Orientierung beim Einbau in das SQUID-Magnetometer wurde der Kristall auf Plexiglasprobenträger aufgeklebt, deren Oberfläche die gewünschte Neigung aufweist.

Abb. 3.3 verdeutlicht den richtungsabhängigen Wert der kritischen Feldstärke. Es ist eine eindeutige Richtungsanisotropie zu erkennen: Während das kritische Feld bei einer externen Feldrichtung entlang der Hauptkristallachsen bei 5.7 ± 0.2 Tesla liegt, steigt dieser Wert in der $[111]$ Richtung auf 7.1 ± 0.3 Tesla an. Der Vergleich mit einem kleineren Kristall aus der Originalsubstanz ermöglicht die Abschätzung, dass die beobachteten kritischen Feldstärken von dem Kristallwasser nicht beeinflusst werden: Im Rahmen des Messfehlers konnte keine Veränderung der kritischen Feldstärke in der $[100]$ Richtung festgestellt werden. In der $[111]$ Richtung konnte der Phasenübergang beim kleineren Kristall aus Intensitätsgründen ohnehin nicht beobachtet werden.

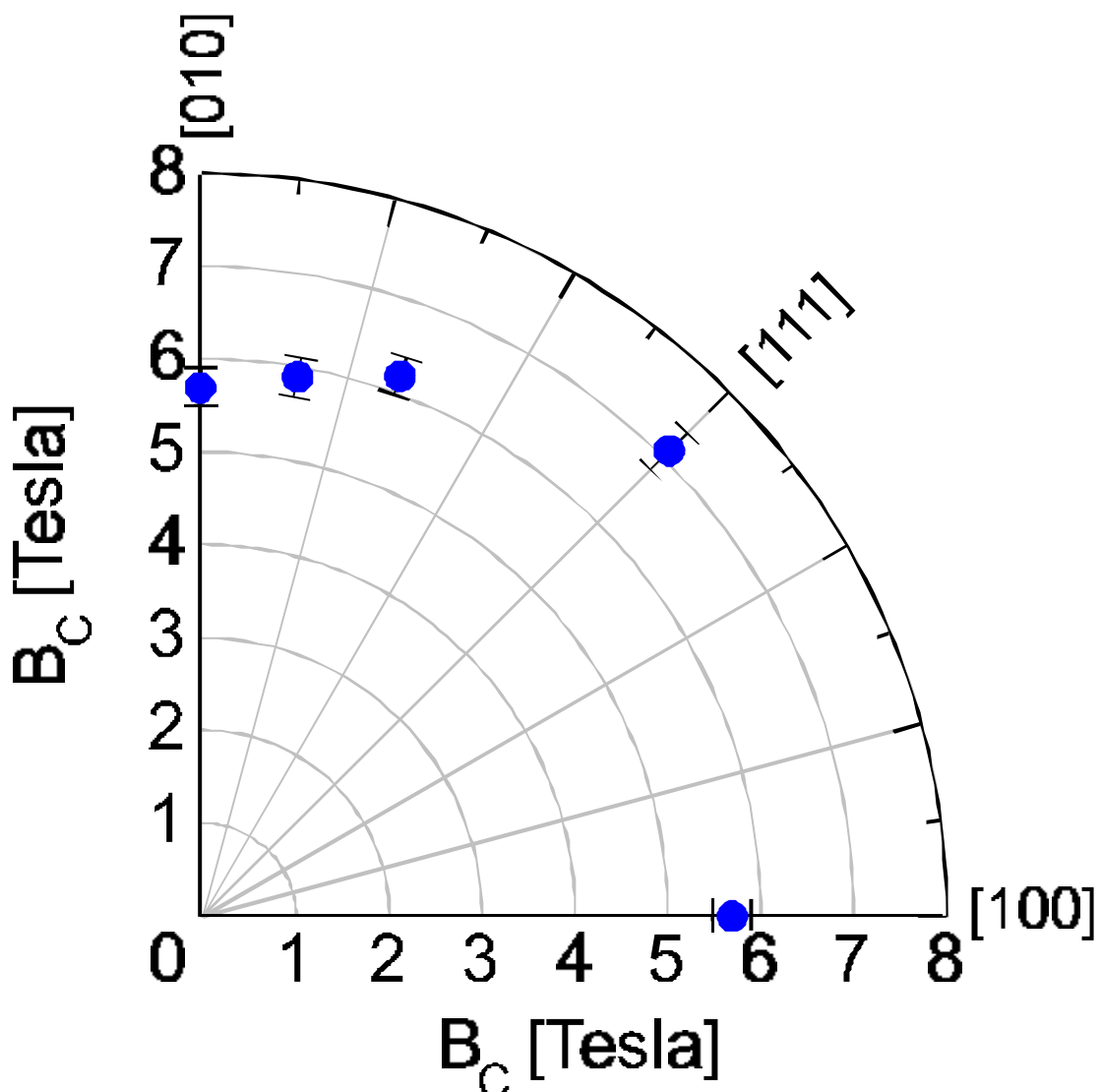


Abb. 3.3: Kritisches Feld eines K_2IrCl_6 in Abhängigkeit von der Richtung des externen Magnetfeldes bei einer konstanten Temperatur ($T=1.8$ K). Grundlage für die Messwerte sind feldabhängige Magnetisierungsmessungen im SQUID-Magnetometer, die Probe besteht aus einem Einkristall mit der Masse von 50 mg.

Für die hier diskutierten Magnetisierungsmessungen ergeben sich aus der in Kapitel 2.2 dargestellten Theorie folgende Konsequenzen:

Feldrichtung entlang [100]: Im sehr kleinen Magnetfeld setzt sich die Suszeptibilität aus der Summe von 2/3 der senkrechten und 1/3 der parallelen Suszeptibilität zusammen. Nach abgeschlossener Domänenreorientierung resultiert die gemessene Magnetisierung aus der senkrechten Suszeptibilität.

Feldrichtung [111]: Hier sind die drei Domänen gleichberechtigt, eine Umbesetzung findet nicht statt. Aus der Kristallsymmetrie berechnet sich der Winkel zwischen angelegtem Magnetfeld und Momenten zu 54,7 Grad.

Entsprechend kann die resultierende Zusammensetzung aus paralleler und senkrechter Suszeptibilität zur Magnetisierung berechnet werden:

$$c_{[111]} = (2 - \sqrt{2}) \cdot c_{parallel} + (\sqrt{2} - 1) \cdot c_{senkrecht}$$

Die resultierende Magnetisierung muss demnach in Übereinstimmung mit der Beobachtung im Fall $B \parallel [111]$ geringer ausfallen.

3.3 Folgerungen aus den Magnetisierungsmessungen

Die Magnetisierungsmessungen zeigen eine neu auftretende magnetische Phase, deren kritische Feldstärke für $B \parallel [100]$ in einem Bereich von 6 Tesla liegt. Als Kriterium für die Festlegung der Lage der Phasengrenze aus den Magnetisierungsdaten wurde der beschriebene charakteristische Knick im Verlauf der Magnetisierungskurve verwendet. Ohne genaue Kenntnis der zugrundeliegenden magnetischen Strukturen fehlt zwar eine Rechtfertigung dieser Wahl, andere in Frage kommende Indikatoren (z.B. Wendepunkte) sind jedoch nicht mit ausreichender Messgenauigkeit festzulegen. Erst der Vergleich mit den Ergebnissen der Neutronenstreuexperimente wird diese Frage genauer beantworten können.

Der Einfluss der Anisotropie auf die feldabhängige Besetzung der magnetischen Domänen steht im Einklang mit den Erwartungen. Im Zentrum der folgenden Neutronenstreuexperimente stehen zwei Fragestellungen:

1. Die Verifizierung der Domänenreorientierung.
2. Die Aufklärung der Struktur der Hochfeldphase.

4. **Diffractionsexperimente: Grundlagen der Neutronenstreuung**

Dieser Abschnitt beinhaltet die Darstellung der wesentlichen theoretischen Grundlagen der Diffractionsexperimente [Bac75], soweit sie für die durchgeführten Experimente am K_2IrCl_6 relevant sind. Hierzu zählt:

- Die elastische Streuung von thermischen Neutronen mit dem Kristallgitter, ohne Berücksichtigung von inelastischen Prozessen.
- Die Wechselwirkung von Neutronen mit dem effektiven magnetischen Moment, welche die Grundlage für die Untersuchung der magnetischen Strukturen bildet.
- Die Grundlagen der Messung mit polarisierten Neutronen.

Der Wechselwirkung von Neutronen mit kondensierter Materie liegen zwei Eigenschaften der Neutronen zugrunde:

- Neutronen sind elektrisch neutrale Teilchen, so dass die Wechselwirkung mit Atomkernen nur aufgrund der starken Kernkraft vermittelt wird. Die Eindringtiefe in kondensierter Materie ist aufgrund der fehlenden Coulombwechselwirkung groß. Neutronen eignen sich demzufolge auch, um die Volumeneigenschaften von Festkörpern zu untersuchen.
- Die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Dipolmoment ($\mu_N = -1.913\mu_K$) der Neutronen und den Momenten im Festkörper bildet die Grundlage für das Studium magnetischer Eigenschaften des Festkörpers. Im Vergleich zur Kernstreuung sind jedoch zwei Unterschiede zu beachten: Zum einen kann die Momentverteilung, die sich aus der Elektronenverteilung ergibt, im Vergleich zur Neutronenwellenlänge nicht mehr als punktförmig angesehen werden. Diese Tatsache wird durch den magnetischen Formfaktor beschrieben. Zum anderen handelt es sich um eine Dipolwechselwirkung, deren Anisotropie die Berücksichtigung der Momentrichtung relativ zum Streuvektor erfordert.

4.1 Kernstreuung

Thermische Neutronen besitzen aufgrund ihrer Geschwindigkeit bei einer Temperatur von 300 K eine mittlere de Broglie- Wellenlänge von 1.8 Ångström. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der auftretenden Gitterkonstanten und ist somit für Strukturuntersuchungen geeignet. Da die Wechselwirkung von Neutronen mit dem Festkörper in guter Näherung nur aufgrund der starken Kernkraft mit den Atomkernen vermittelt wird, können die Streuzentren als punktförmig gegenüber der Neutronenwellenlänge angesehen werden. Die resultierende Streuamplitude (4.1) ergibt sich aus dem Betragsquadrat der Fouriertransformierten der Streudichteverteilung.

$$|F_{hkl}|^2 = \left| \sum_n b_n e^{(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_n)} \right|^2 \quad (4.1)$$

Im Strukturfaktor wird die Streulänge für jede Atomposition als konstant angesehen. Bei nicht isotopenreinen Kristallen wird dagegen aufgrund der unterschiedlichen Streulängen ein winkelunabhängiger Untergrund erzeugt:

$$\sum_{j=1}^n (b_j - \bar{b})^2 \quad (4.2)$$

Im K_2IrCl_6 sind die Chloratome Ursache für einen hohen inkoherenten Streubeitrag: Im natürlich vorkommenden Chlor sind die Isotope ^{35}Cl und ^{37}Cl vorhanden, die stark differierende Streulängen besitzen. (1.18 zu 0.26 barn). Demzufolge muss bei den Neutronenstreuexperimenten mit einem erheblichen Untergrundsignal gerechnet werden.

4.3 Polarisationsanalyse

Ein Streuexperiment mit polarisierten Neutronen erlaubt die direkte Messung der Richtung der magnetischen Momente [Moo69]. Wie bei jedem Neutronenstreuexperiment trägt aufgrund der Dipolwahlregel (4.3) nur die Momentkomponente in der Ebene senkrecht zum Streuvektor zum Signal bei.

$$\vec{S}_{\perp} = \vec{S} - (\vec{S} \cdot \vec{q})\vec{q} \quad (4.3)$$

Die Bestimmung der Momentrichtung ist durch die Messung der Polarisation der gestreuten Neutronen möglich. Es kommt zu einer Umkehr der Neutronenpolarisation, wenn der Neutronenspin bei der Streuung senkrecht zur Richtung des magnetischen Momentes steht. Dieser Fall wird mit „Spin-Flip-Streuung“ bezeichnet und ist in der Abbildung rot gekennzeichnet. Die Polarisation bleibt bei der Parallelstellung hingegen erhalten („Non-Spin-Flip“, grün).

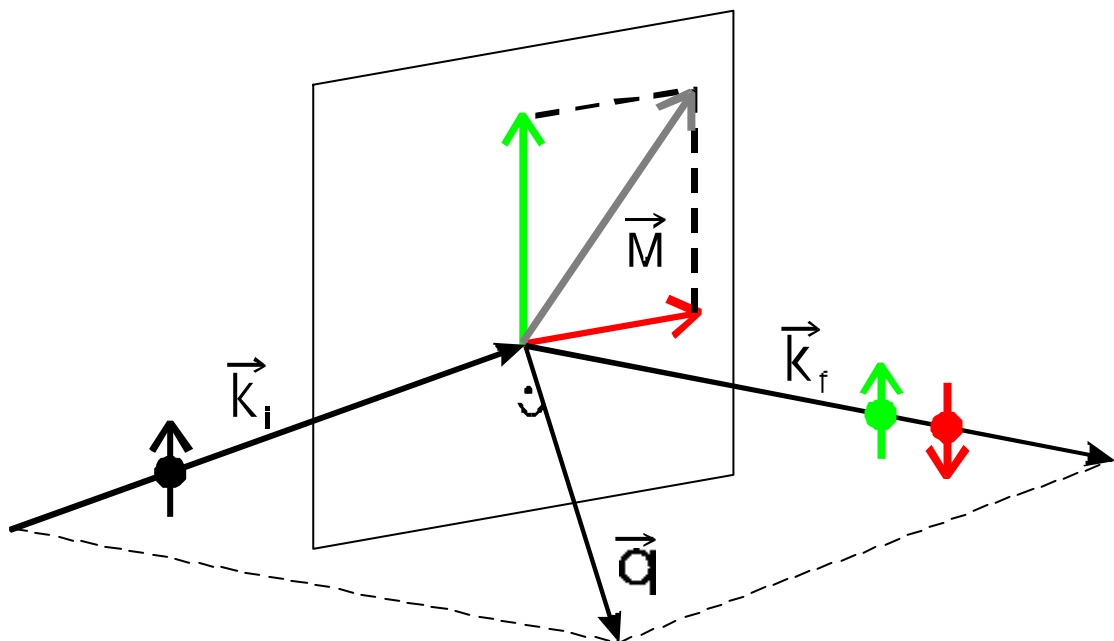


Abb 4.1: Prinzip der Neutronenstreuung mit polarisierten Neutronen. Sind Polarisation von einfallendem Neutronen und Moment parallel, so bleibt die Polarisation erhalten (Non-Spin-Flip). Bei einer senkrechten Orientierung wird die Polarisation umgekehrt (Spin-Flip). Durch eine Messung beider Komponenten kann die Momentrichtung bestimmt werden.

4.4 Experimentelle Technik der Neutronenstreuung

4.4.1 Polarisationsexperiment

Benutzt wurde das E4 Diffraktometer mit Polarisationsanalyse. Neben dem Standardaufbau des Experimentes sind für die Polarisationsanalyse folgende Modifikationen notwendig (s. Abb. 4.2):

- Zwei Polarisatoren⁵: Einer vor der Probe zur Polarisation des Neutronenstrahls und der zweite zwischen Probe und Detektor zur Analyse der Polarisationsrichtung der gestreuten Neutronen
- Führungsfelder am Ort des Neutronenstrahls zwischen Polarisator und Analysator, die ein Depolarisieren der Neutronen verhindern
- Eine Mezeispule, die eine Inversion der Polarisationsrichtung ermöglicht. In dieser Spulenanordnung wird das Führungsfeld kompensiert und durch ein transversales Feld ersetzt. Die Feldstärke wird so eingerichtet, dass eine Präzession des Neutronenspins um $\pi/2$ stattfindet. Die Polarisationsrichtung bleibt beim Ein- und Austritt in die Mezeispule erhalten, weil die Verweildauer der Neutronen in den Randzonen (Wicklung der Spule) zu gering ist, um die Polarisationsrichtung zu ändern. Beide Polarisationsrichtungen können mit diesem Aufbau getrennt gemessen werden, indem nur die Mezeispule an- bzw. ausgeschaltet wird.

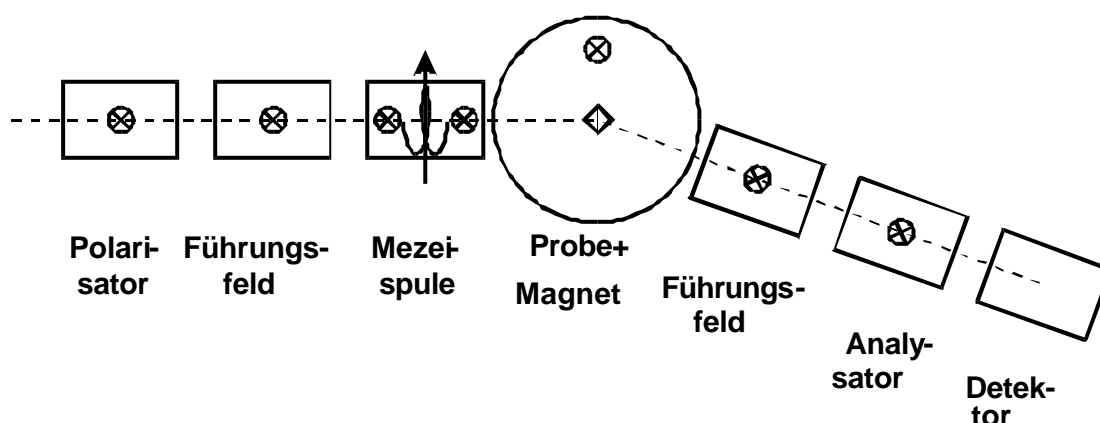


Abb.4.2: Prinzipieller Aufbau des Neutronenstreuendiffraktometers mit Polarisationsanalyse

⁵ Als Polarisatoren werden Super-Spiegel eingesetzt, deren Eigenschaft der unterschiedlichen Reflektivität für beide Polarisationsrichtungen ausgenutzt wird [Mez76].

4.5 Experimentelle Ergebnisse der Hochfeldstruktur

4.5.1 Pulverprobe am E6 Diffraktometer

Zunächst wurde eine Pulverprobe untersucht, um die magnetischen Reflexe in beiden geordneten Phasen zu finden. Die Probe bestand aus einem Quader mit den Abmessungen 2,4cmx5,6cmx0,4cm. So konnte die gesamte zur Verfügung stehende Neutronenstrahlbreite ausgenutzt werden. Aufgrund des hohen Absorptionsquerschnittes von Iridium für thermische Neutronen musste die Probe zusätzlich flach gestaltet werden⁶. Die Breite der Probe (2.4 cm) führt zu einer Reduzierung der instrumentellen Auflösung. Diese muss jedoch in Kauf genommen werden, um ausreichende magnetische Intensität zu erhalten.

Das Instrument besitzt einen Multidetektor mit 200 Kanälen, die in einem Abstand von 0.1° angeordnet sind und einen Streuwinkel von 20° abdecken. Dieser Bereich ist ausreichend, um die zu erwartenden Reflexlagen aller in Frage kommenden magnetischen Strukturen in einer einzigen Messung abzudecken. Der zum Standardaufbau des E6 Diffraktometers gehörende Radialkollimator zwischen Probe und Multidetektor musste ausgebaut werden, weil seine Funktion durch die auftretenden Kräfte des Magneten beeinträchtigt wird. Hierdurch wurde das Signal-Rauschverhältnis um den Faktor 2 verschlechtert.

Die magnetische Streuintensität ist gering. Nur im Differenzspektrum zwischen magnetisch geordneter Phase und paramagnetischem Bereich sind die magnetischen Reflexe zu beobachten. Um sie trotz der begrenzten Messzeit mit möglichst guter Statistik beobachten zu können, wurde nur an drei Punkten im Phasendiagramm gemessen:

- In der bekannten antiferromagnetischen Typ III Phase (T=1.7 Kelvin)
(20 Stunden Messzeit)

⁶ Die lineare Absorptionslänge von K_2IrCl_6 für thermische Neutronen beträgt 0.98 (cm^{-1}). In Transmission erhält man bei der verwendeten Probendicke von 0.4 cm eine Signalausbeute, die mindestens 75% der optimalen Ausbeute erreicht. Somit liegt die Signalstärke für im Experiment auftretende Streuwinkel nahe am Optimum und die Streuwinkelabhängigkeit ist vernachlässigbar.

- In der zu untersuchenden antiferromagnetischen Hochfeldphase ($T=1.7$ K) bei 6.6 Tesla (44 h)
- Im paramagnetischen Bereich ($T=5$ K) bei 6.6 Tesla (48 h)

Die Messung im paramagnetischen Bereich im externen Feld ist auch als Referenz für die Messung im Nullfeld geeignet, da im paramagnetischen Bereich in erster Näherung keine Änderung des Streubildes durch das angelegte Feld zu erwarten ist. Hierdurch konnte die Messzeit auf die unbekannte Hochfeldphase konzentriert werden.

Die Auswertung und Darstellung der Pulverdiagramme ist aufgrund des großen statistischen Fehlers der Daten problematisch. Zur Verringerung des statistischen Fehlers wurde der gleitende Mittelwert aus 5 Detektorpositionen gebildet. Die verbleibende Ortsauflösung von 0.5 Grad ist jedoch bei der

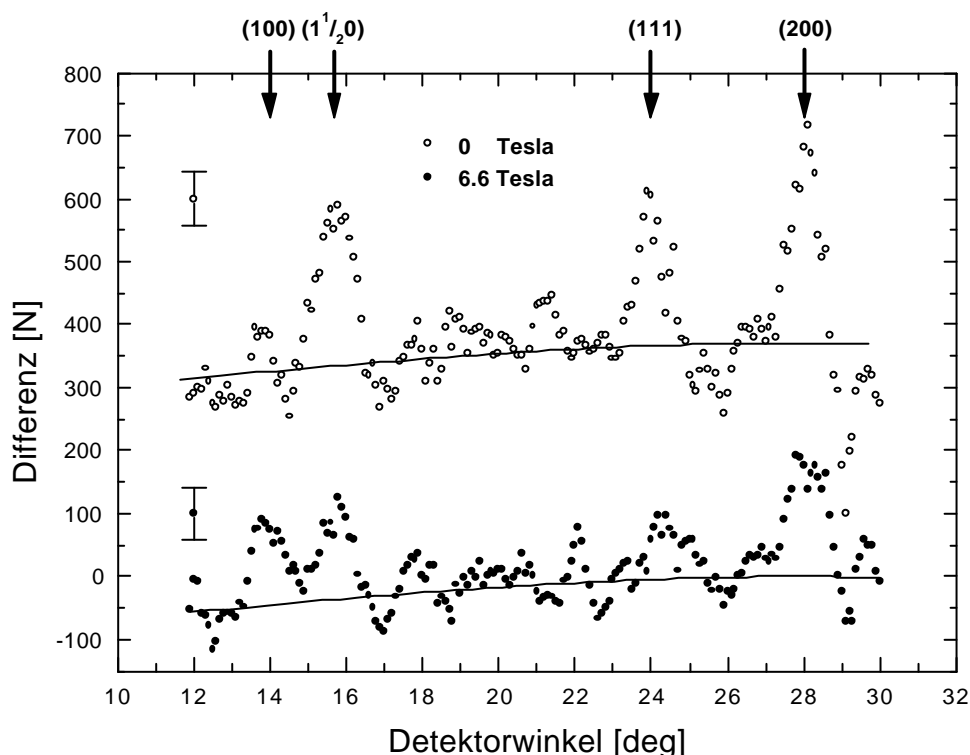


Abb.4.3: Differenzspektrum K_2IrCl_6 am E6 Pulverdiffraktometer. Das Signal/Rauschverhältnis der Messung ist gering. Aus diesem Grund ist ein gleitender Durchschnitt über 5 Detektorkanäle dargestellt. Die Pfeile zeigen die erwarteten Lagen der magnetischen Reflexe für die Typ I und Typ III- Struktur und die Positionen der strukturellen Reflexe an. Die durchgezogenen Linien stellen eine Mittelung des Verlaufes des Untergrundes dar. Auch die strukturellen Reflexe verschwinden im Differenzspektrum nicht vollständig. Dies ist auf geringe Veränderungen der Versuchsbedingungen während der einwöchigen Messzeit zurückzuführen.

großen Halbwertsbreite der Reflexe von ca. einem Winkelgrad ausreichend. Eine Auswertung der Messdaten durch die Anpassung an Gaußprofile erlaubt der große statistische Fehler nicht. Der Untergrund der Nullfeldmessung (Typ III) ist um etwa 300 Ereignisse verschoben, weil die Hochtemperaturreferenz im Magnetfeld gemessen wurde. Die plausibelste Erklärung für diesen Effekt ist, dass die auftretenden mechanischen Kräfte geringe Verschiebungen des Versuchsaufbaus und somit eine Veränderung der Zählraten verursacht haben. (Diese können toleriert werden. Verglichen mit den Zählraten in der Größenordnung von $3 \cdot 10^5$ ist diese Veränderung vernachlässigbar.)

Im Nullfeld ist, wie zu erwarten, deutlich eine Typ III Struktur zu erkennen: An der $(1 \frac{1}{2} 0)$ Position ist ein Reflex mit einer Zählrate von 300 ± 40 Neutronen im Reflexmaximum vorhanden (s. Abb.4.3). An der (100) Position ist hier bei einer realistischen Einschätzung der Lage des Untergrundes keine erhöhte Zählrate festzustellen. Bei angelegtem Magnetfeld ergibt sich ein neues Bild: Die Intensität des $(1 \frac{1}{2} 0)$ Reflexes schrumpft auf etwa die Hälfte des Wertes ohne Feld. Dafür ist an der (100) Position eine signifikant höhere Zählrate zu beobachten (100 ± 40). Auch wenn der statistische Fehler der Messung groß ist und mit diesem einfachen Experiment keine weiteren qualitativen Aussagen gewonnen werden konnten, untermauert das Ergebnis jedoch die These, dass ein magnetischer Phasenübergang vorhanden ist. Dies ermutigte zu weiteren Experimenten, die aus Intensitätsgründen mit Einkristallen durchgeführt wurden (s. unten).

4.5.2 Domänenausrichtung bis 4 Tesla mit Horizontalmagnet

Im beschriebenen Experiment wird die Besetzung der magnetischen Domänen verifiziert.

Es können zwei Domänen der Typ III Struktur mit Momenten parallel zur Feldrichtung und 4 Domänen mit Momenten senkrecht zur Feldrichtung vorliegen. Aufgrund der Magnetisierungsmessungen (Kapitel 3.2) ist zu erwarten, dass die Domänen mit $M \parallel B$ depopuliert werden. Um dies in dem Neutronenstreuexperiment zu verifizieren, müssen beide verschieden zum Feld orientierten Domänen beobachtbar sein, d.h. das Feld muss in der Streuebene liegen. Zu diesem Zweck wurde der HM2-Magnet am E4-Diffraktometer eingesetzt, der ein horizontales Magnetfeld mit einer Magnetfeldstärke von maximal 4 Tesla erzeugen kann.

Abb. 4.4 zeigt die Streugeometrie des verwendeten Magneten. Bei der

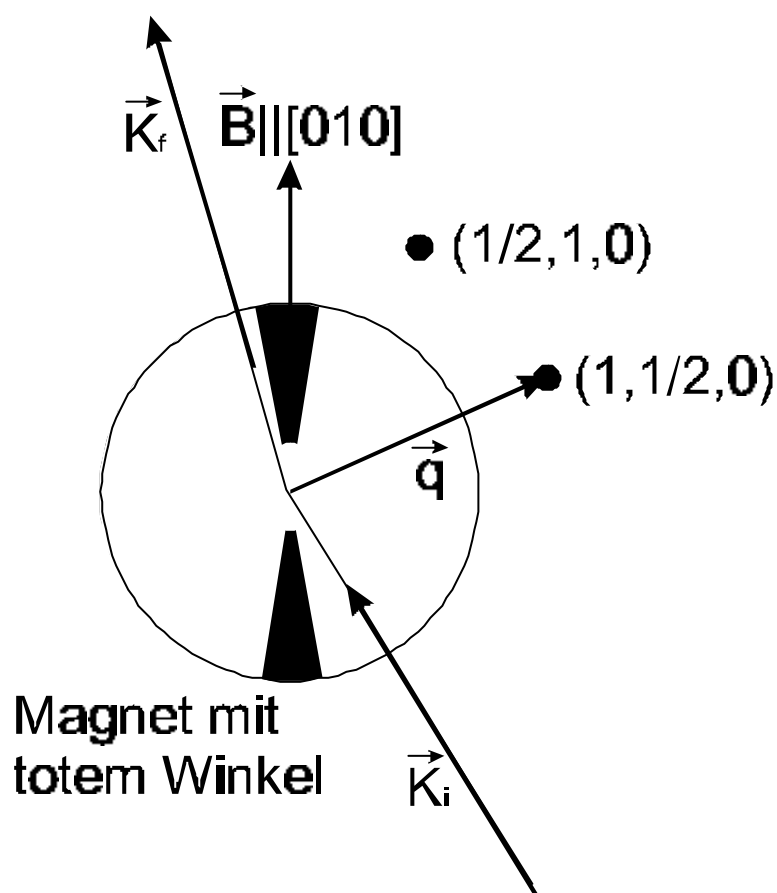


Abb. 4.4: Streugeometrie des HM-2 Magneten. Die gestreuten Neutronen des $(1 \ 1/2 \ 0)$ Reflexes werden um 15.6 Grad relativ zum einfallenden Strahl abgelenkt. In der Streuebene liegen die Reflexe von zwei magnetischen Domänen: Der $(1 \ 1/2 \ 0)$ Reflex gehört zur Domäne mit einer Zellverdopplung und somit Momentrichtung $[010]$ und demzufolge paralleler Orientierung vom Magnetfeld und Moment. Der Magnet hat konstruktionsbedingt in Feldrichtung für die Neutronen undurchlässige Bereiche. Der Winkel zwischen austretendem Neutronenstrahl und diesem Bereich beträgt nur ca. 8 Grad.

durchgeführte Messung muss der tote Winkelbereich des Magneten beachtet werden, der sich ± 10 Grad um die Feldachse erstreckt.

Bei der Messung wurde der Magnet zunächst so ausgerichtet, dass der gestreute Neutronenstrahl (K_f) und nicht der Primärstrahl (K_i) in der Nähe des toten Winkelbereiches entlanggeführt wird (s. Abb. 4.4). Ansonsten führen am Magnet gestreute Neutronen aus dem Primärstrahl zu einer starken Erhöhung des Untergrundsignales. Obwohl mit der optimalen Ausrichtung des Kristalls ($B \parallel [010]$) zum Magnet ein Abstand von 8 Grad zwischen der $(1 \ 1/2 \ 0)$ Position und dem toten Winkelbereich besteht, wird das Signal zum Teil abgeschattet.

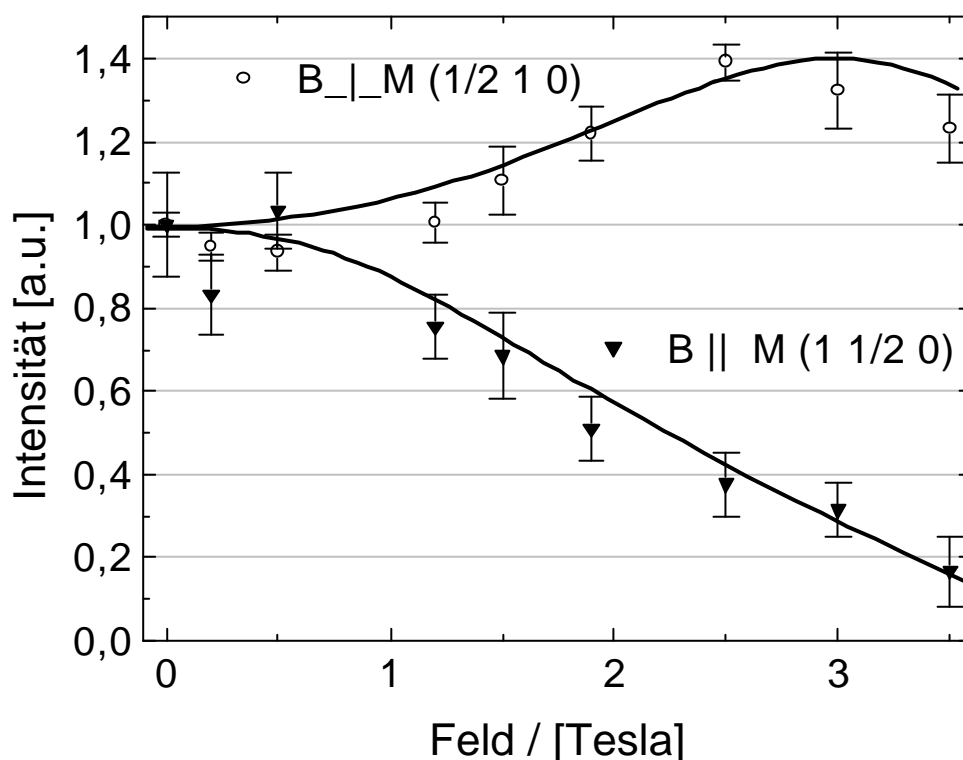


Abb. 4.5: E4 Diffraktometer mit Horizontalmagnet: Feldabhängige Intensität von zwei magnetischen Domänen bei einer konstanten Temperatur von 1.8 Kelvin. Die Besetzung der Domäne mit einer Momentrichtung parallel zum externen Feld $(1 \ 1/2 \ 0)$ sinkt, die Domäne mit senkrechter Orientierung zum Feld $(1/2 \ 1 \ 0)$ wird stärker besetzt. Aufgrund der notwendigen Abweichung der Feldrichtung von der Hauptkristallachse (5 Grad) ist die dritte, hier nicht gemessene Domäne $(0 \ 1 \ 1/2)$ bevorzugt und somit steigt die Besetzung der $(1/2 \ 1 \ 0)$ Domäne nicht um 50 %, sondern sinkt bei höheren Feldstärken wieder.

Aus diesem Grund war es nötig, den Kristall um 5 Grad aus der optimalen Richtung zu drehen. Die hieraus resultierende Abweichung der Feldkomponenten von den Hauptkristallrichtungen ist gering.

Die Probe wurde vor der Messung auf einen unmagnetischen Goniometerkopf montiert und so vorjustiert, dass bezüglich der z-Achse des Magneten keine Nachjustierung erforderlich war. Die Messung wurde im antiferromagnetisch geordneten Bereich bei einer konstanten Temperatur von 1.8 Kelvin durchgeführt.

Das Ergebnis ist in Abb. 4.5 dargestellt. Es findet eine Domänenumbesetzung statt, die bei einer Feldstärke von 3.5 Tesla abgeschlossen ist. Die Domäne mit Momentrichtung parallel zum Feld wird mit wachsender Feldstärke zunehmend weniger besetzt. Bis zu einer Feldstärke von 3.5 Tesla sinkt das Signal an die Nachweisgrenze. Die an dieser Stelle abnehmende Intensität korrespondiert zu dem Intensitätsgewinn der Domänen mit Momentrichtung senkrecht zum Feld. Der in dieser Messung beobachtete Intensitätsanstieg ist mit $40 \pm 5 \%$ etwas geringer als erwartet und fällt bei Feldern oberhalb von 3 Tesla wieder ab. Diese Beobachtung steht mit der Fehlorientierung des Kristalls im Einklang. Spätere Messungen im vertikalen Feld zeigen den erwarteten Anstieg um 50 %, s. Kapitel 4.5.3.

Unter Berücksichtigung des Messfehlers und des um 5 Grad fehlorientierten Kristalls liegt der absolute Anstieg der Besetzung der beobachteten Domäne im Rahmen der Erwartung. Da vorher drei Domänen gleichberechtigt besetzt waren, besitzen die zwei verbleibenden Domänen eine um 50% gesteigerte Besetzung. Dieses Ergebnis zeigt, dass das im SQUID-Signal beobachtete Verhalten der richtungsabhängigen Magnetisierung unterhalb von 5 Tesla richtig interpretiert wurde. Weiter wird deutlich, dass der beobachtete Knick des Magnetisierungsverlaufes bei Feldstärken oberhalb von 5 Tesla nicht mit der Domänenreorientierung erklärt werden kann, sondern von einem neu auftretenden Phasenübergang herrührt.

4.5.3 Verifizierung der Struktur der Hochfeldphase

Bei diesem Experiment soll zunächst das im Pulverexperiment erhaltene Ergebnis mit einer Einkristallprobe verifiziert werden. Das Experiment wurde am E4 Diffraktometer mit einem 7-Tesla Vertikalmagnet durchgeführt. Die geringe Intensität der magnetischen Reflexe stellt das größte Problem bei dieser Messung dar. Es wurde versucht, durch den Einsatz eines Mischkühlers bei Temperaturen unterhalb von 1 Kelvin eine höhere Untergittermagnetisierung und somit zusätzliche Signalstärke zu erzielen. Die Messung wurde bei einer Feldstärke von 6.6 Tesla durchgeführt, was einerseits deutlich über der im SQUID-Experiment beobachteten kritischen Feldstärke liegt, andererseits aber etwas unter dem Maximalfeld liegt, so dass die sichere Funktion und eine ausreichende Standzeit des Magneten über die gesamte Messperiode gewährleistet war.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei dieser Messung ist die Kontamination des Primärstrahls mit Neutronen der halben Wellenlänge ($\lambda/2$). Diese führen an der Position des (100) Reflexes zu einem starken Beitrag des strukturellen (200) Reflexes. Das Instrument ist zwar mit einem Filter ausgestattet, dieser reduziert die $\lambda/2$ Kontamination jedoch nicht hinreichend (die Transmission liegt bei ca. 1%). Aus diesem Grund kam bei sämtlichen Messungen an der (100) Position ein zusätzlicher Graphitfilter zum Einsatz, wodurch insgesamt eine ausreichende Reduktion der $\lambda/2$ Kontamination erreicht wurde. Es verbleibt eine vernachlässigbare Transmission von nur 10^{-5} . Dieser Wert wurde bestimmt, indem die verbleibende Transmission beider $\lambda/2$ Filter einzeln gemessen wurde.

Der magnetische (100) Reflex ist in einem Omega-Scan bei einem Feld von 6.6 Tesla und einer Temperatur von 1 Kelvin deutlich zu erkennen. Der zweite Reflex bei kleineren Winkeln wird von dem Kristallzwilling hervorgerufen. Ohne äußeres Feld ist nur das Untergrundsignal zu beobachten, welches auch bei einer Temperatur von 40 Kelvin unverändert beobachtet wird. Die antiferromagnetischen Domänen mit $q=(100)$ und (010) liegen in der Streuebene und sind kristallographisch und im Bezug auf die senkrechte

Orientierung des Magnetfeldes relativ zur Momentrichtung äquivalent. Auf eine explizite Messung der (010) Kristallrichtung wurde daher verzichtet.

Die Domäne mit $q=(001)$ weist dagegen eine Parallelstellung von Feld und magnetischen Moment auf. Von dieser Domäne liegt der (110) Reflex in der Streuebene des verwendeten Versuchsaufbaus. Die Messung an dieser Stelle ergab bei einer vergleichbaren Messzeit keinen Intensitätsanstieg. Im Rahmen des Messfehlers kann demzufolge eine Besetzung der (001) Domäne ausgeschlossen werden.

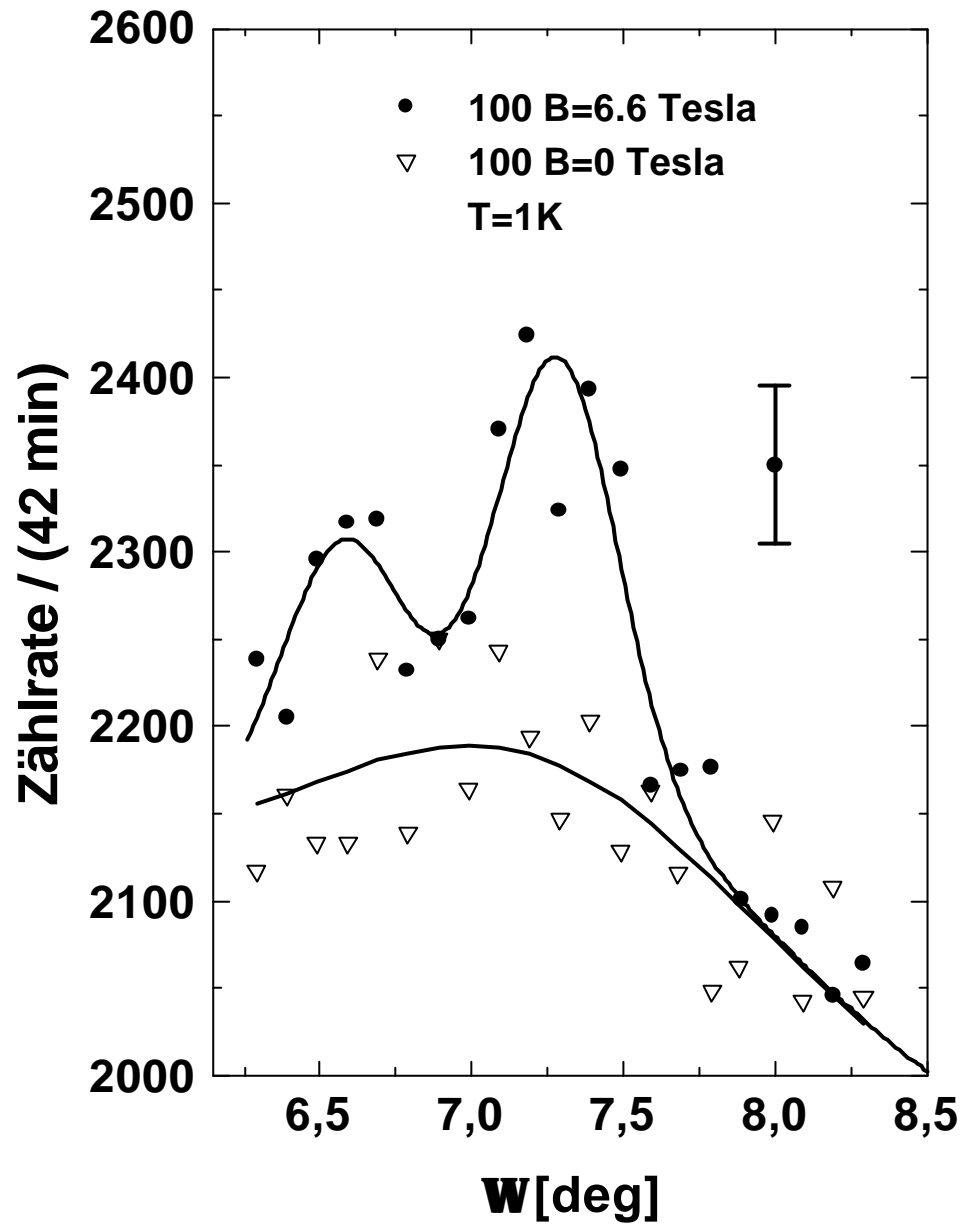


Abb. 4.6: Streubild an der 100 Position: Vergleich der Intensität bei einem externen Magnetfeld von 6.6 Tesla (o) und ohne äußeres Feld (▽) am E4 Diffraktometer mit einem 7 Tesla Magnet. Da die Messung als Omegascan ausgeführt ist, tritt neben dem Hauptreflex ein kleinerer Seitenreflex auf, welcher von einem weiteren Korn der Probe herrührt

Aufgrund des hohen Untergrundsignals, das an der (100) Position noch durch die Nähe zum Primärstrahl vergrößert wird und der ungünstigen Reflexform für die Bestimmung der magnetischen Streuintensität aufgrund der Verzwilligung des Probenkristalls, wurde zusätzlich ein q-Scan mit besserer Statistik von der (100) Position durchgeführt (Abb. 4.7). Der Reflex tritt hier deutlich hervor, der Beitrag durch die verbliebene $\lambda/2$ Kontamination beträgt

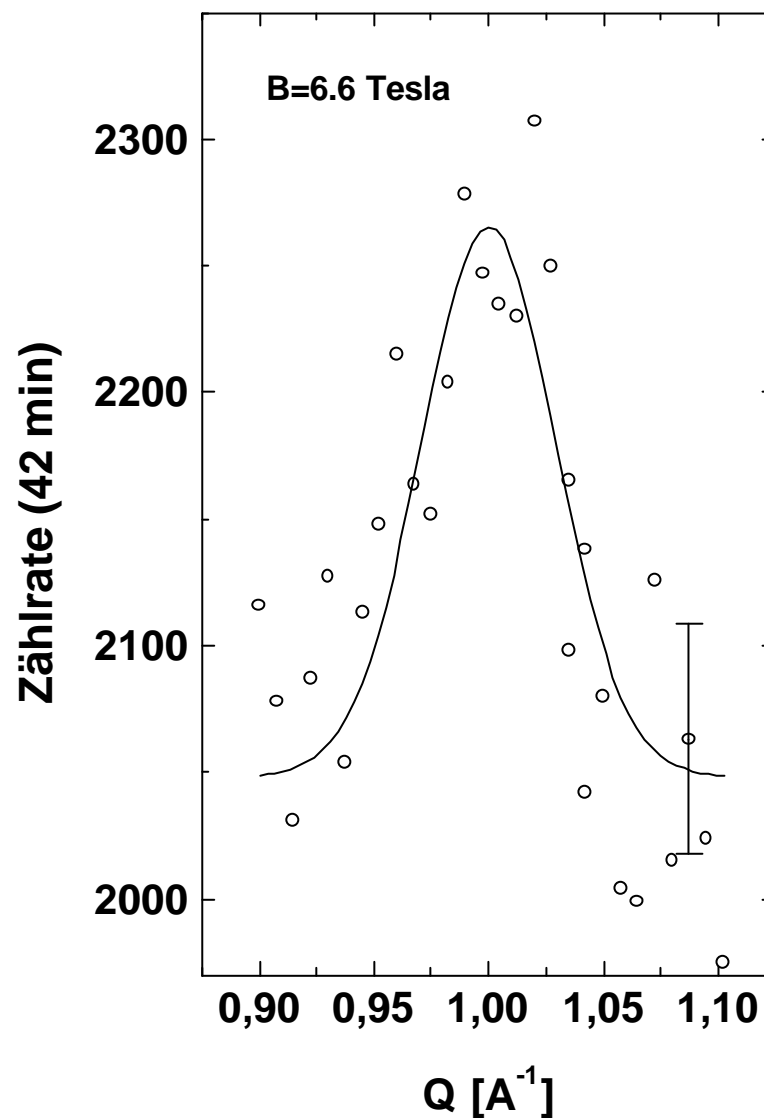


Abb. 4.7: Zur Verifizierung der Existenz des 100 Reflexes im externen Feld dient ein q-Scan. Messung am E4 Diffraktometer mit einem 7-Tesla Magnet bei einer konstanten Temperatur von 1.1 K. Der Vorteil des q-Scans ist, dass der beobachtete magnetische Reflex nicht von einem Beitrag des Kristallzwilings beeinflusst wird. So kann zur Auswertung ein Gaußprofil an die Messdaten angepasst werden.

bei dieser Messung weniger als 10 Ereignisse/42 Minuten und kann im Vergleich zur beobachteten Peakhöhe von 200 ± 15 vernachlässigt werden. Die zweite Fragestellung dieses Experimentes betrifft die Feldabhängigkeit des $(1 \frac{1}{2} 0)$ Reflexes. Die Zählrate steigt in einem Feldbereich bis ca. 3 Tesla um die erwarteten 50 % an (s. Kapitel 3.2) und nimmt oberhalb von 5.5 Tesla wieder deutlich ab (s. Abb. 4.9). Allein die vom Feld induzierte ferromagnetische Komponente kann diese Reduzierung in der Größenordnung von 10 % nicht verursachen.

Aus den Magnetisierungsmessungen kann abgeschätzt werden, dass dieser Beitrag das Meßsignal in dem relevanten Feldintervall von 3 bis 6 Tesla nur in einer Größenordnung von 0.3% vermindert.

Folglich findet eine Änderung der Nullfeldstruktur statt und eine neue magnetische Struktur tritt im externen Feld auf. Die Summe aus der Intensität des $(1 \frac{1}{2} 0)$ und (010) Reflexes ist im Rahmen des Fehlers konstant.

An dieser Stelle kann die experimentelle Auflösung der Hochfeldstruktur noch

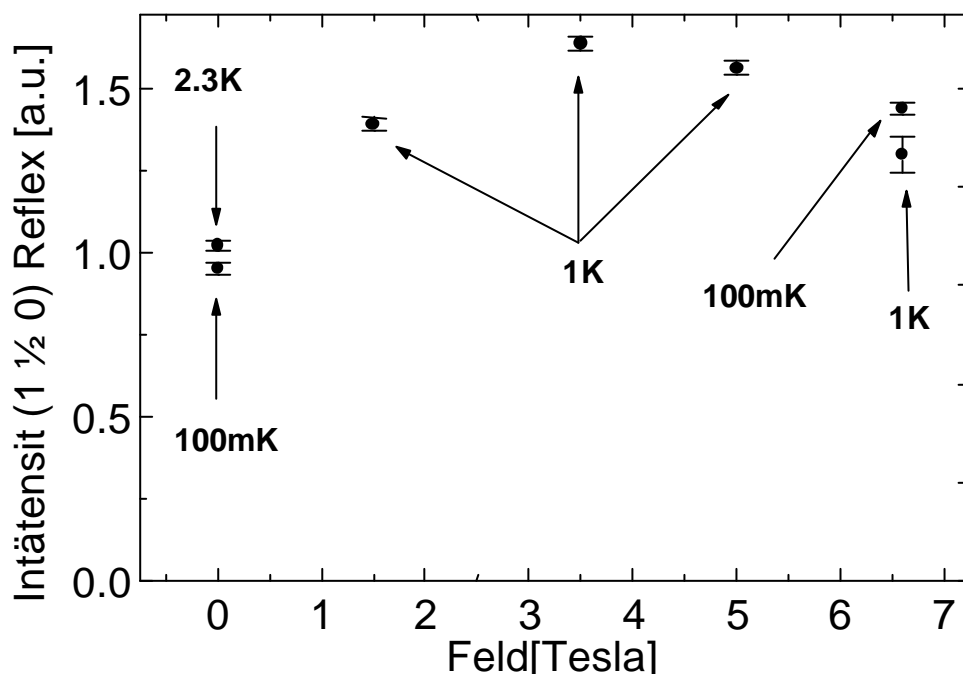


Abb. 4.9: Feldabhängigkeit des $(1 \frac{1}{2} 0)$ Reflexes: Aufgetragen wurden Messpunkte, die bei verschiedenen Temperaturwerten unterhalb der Néeltemperatur gemessen wurden. Sie sind vergleichbar, weil im Rahmen des statistischen Fehlers unter 2.7 Kelvin keine Temperaturabhängigkeit der Intensität der magnetischen Reflexen beobachtet wird. (S. Kapitel 5.1)

nicht abschließend vorgenommen werden. Insbesondere fehlt die feldabhängige Messung des für die Hochfeldstruktur charakteristischen (100) Reflexes und eine Betrachtung beider auftretenden Reflexe in größeren Feldstärken. Aus diesem Grund wurde eine weitere feldabhängige Messung in höheren Feldstärken durchgeführt (s. Kapitel 4.5.4).

Ein weiteres in Abb. 4.9 dargestelltes Ergebnis ist die Temperaturabhängigkeit der antiferromagnetischen Reflexe. Die Intensität des (1 1/2 0) Reflexes ist entgegen den Erwartungen nicht temperaturabhängig. Ohne äußeres Feld konnte keine Steigerung der Untergittermagnetisierung zwischen 2.3 Kelvin und 100 Millikelvin beobachtet werden. Zusammen mit einer weiteren Messung zur Temperaturabhängigkeit (Kapitel 5.1) der Untergittermagnetisierung rechtfertigt dieses Ergebnis die Vergleichbarkeit der gezeigten Messpunkte. Diese Fragestellung nach dem kritischen Verhalten am Phasenübergang wird in Kapitel 5 genauer untersucht.

4.5.4 Feldabhängigkeit der magnetischen Phasen bis 14.5 Tesla

Die feldabhängige Intensität der magnetischen Reflexe wurde in einem Neutronenstreuexperiment bis zu der maximal erreichbaren Feldstärke von 14.5 Tesla untersucht. So soll die feldabhängige Besetzung der beteiligten magnetischen Domänen ergründet werden, um die Ursache für die geringe beobachtete Intensität an der (100) Position zu analysieren.

Des Weiteren soll die kritische Feldstärke des Phasenüberganges durch die feldabhängige Messung des (100) Reflexes genauer eingegrenzt werden, um einen Vergleich zu den Ergebnissen der Magnetisierungsmessungen zu ermöglichen.

Das Experiment fand am E1 Diffraktometer statt. Auf die Option zur Messung der inelastischen Streuung wurde verzichtet, so dass das Instrument als 2-Achseninstrument betrieben wurde. Der Vorteil gegenüber dem E4 Diffraktometer liegt in dem geringeren Untergrund des Instrumentes und dem höheren Neutronenfluss am Ort der Probe (Faktor 2). Dieser Vorteil wird

jedoch durch den eingesetzten 15 Tesla Magnet aufgehoben, weil Absorption und Untergrundsignal aufgrund der großen Dimension des Magneten verstärkt werden. Auch bei diesem Experiment kam zur Messung an der 100 Position ein zusätzlicher $\lambda/2$ Filter (s.Kapitel 4.5.3) zum Einsatz.

In Abb. 4.10 ist das resultierende Ergebnis bei einem Feldwert von 14.5 Tesla aufgetragen: Die Zählrate an der (100) Position lag Erwartungsgemäß in einer Größenordnung von 0.1 Neutron pro Sekunde im Reflexmaximum bei einem Untergrund von etwa 1 Neutron pro Sekunde. Die Auswertung der Daten wird zusätzlich durch den winkelabhängigen Untergrund erschwert, der bei kleineren Streuwinkeln um etwa 20 % ansteigt. Ursache ist die Streuung des Primärstrahles an den Aluminiumringen des Magneten, welche bei kleineren Streuwinkeln anwächst. Um bei diesen Bedingungen ein hinreichendes Signal/Rauschverhältnis erhalten zu können, musste die Messzeit auf 2800 Sekunden pro Punkt, ausgedehnt werden. Insgesamt resultiert daraus für einen q-Scan mit 15 Punkten eine Messzeit von 12 Stunden pro Feldwert. Die angepasste Signalform besteht aus zwei Komponenten: Zum einen ein Gaußprofil zur Beschreibung des Reflexes und zum anderen ein linear abfallender Untergrundanteil. Der Verlauf des Untergrundanteiles wurde aus der Summe sämtlicher Messungen ermittelt, um den Fehler für die Bestimmung der Reflexintensität zu verringern.

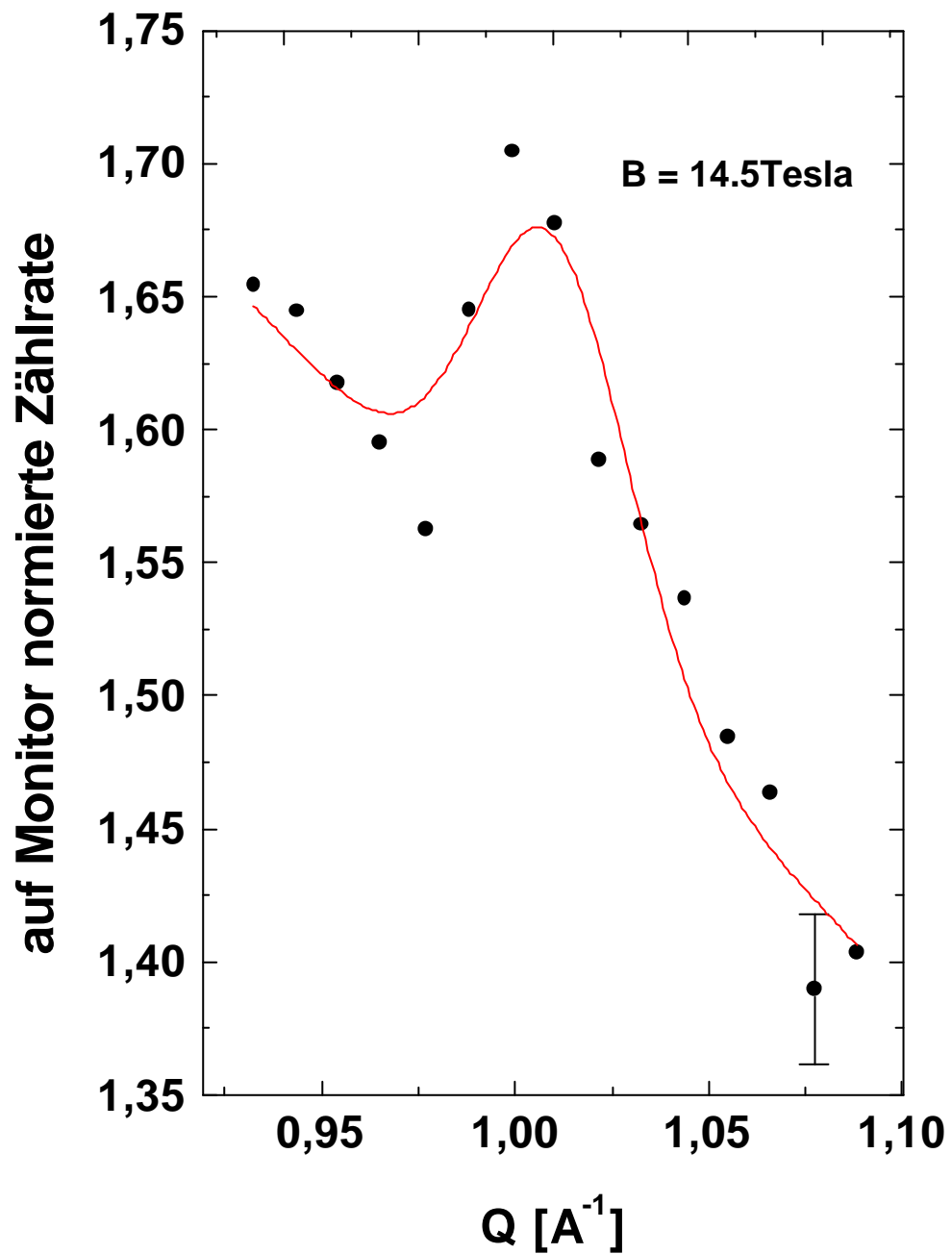


Abb. 4.10: (100) Reflex bei 14.5 Tesla und 1.85K. Der Reflex tritt deutlich hervor, aber der Untergrund ist in dem gemessenen Bereich nicht flach. Durch die große Aluminiummenge des Magneten im Neutronenstrahlweg steigt der Untergrund für kleine Streuwinkel stark an. Der dargestellte Streuwinkel (2 Theta) bewegt sich zwischen 13 und 16 Grad.

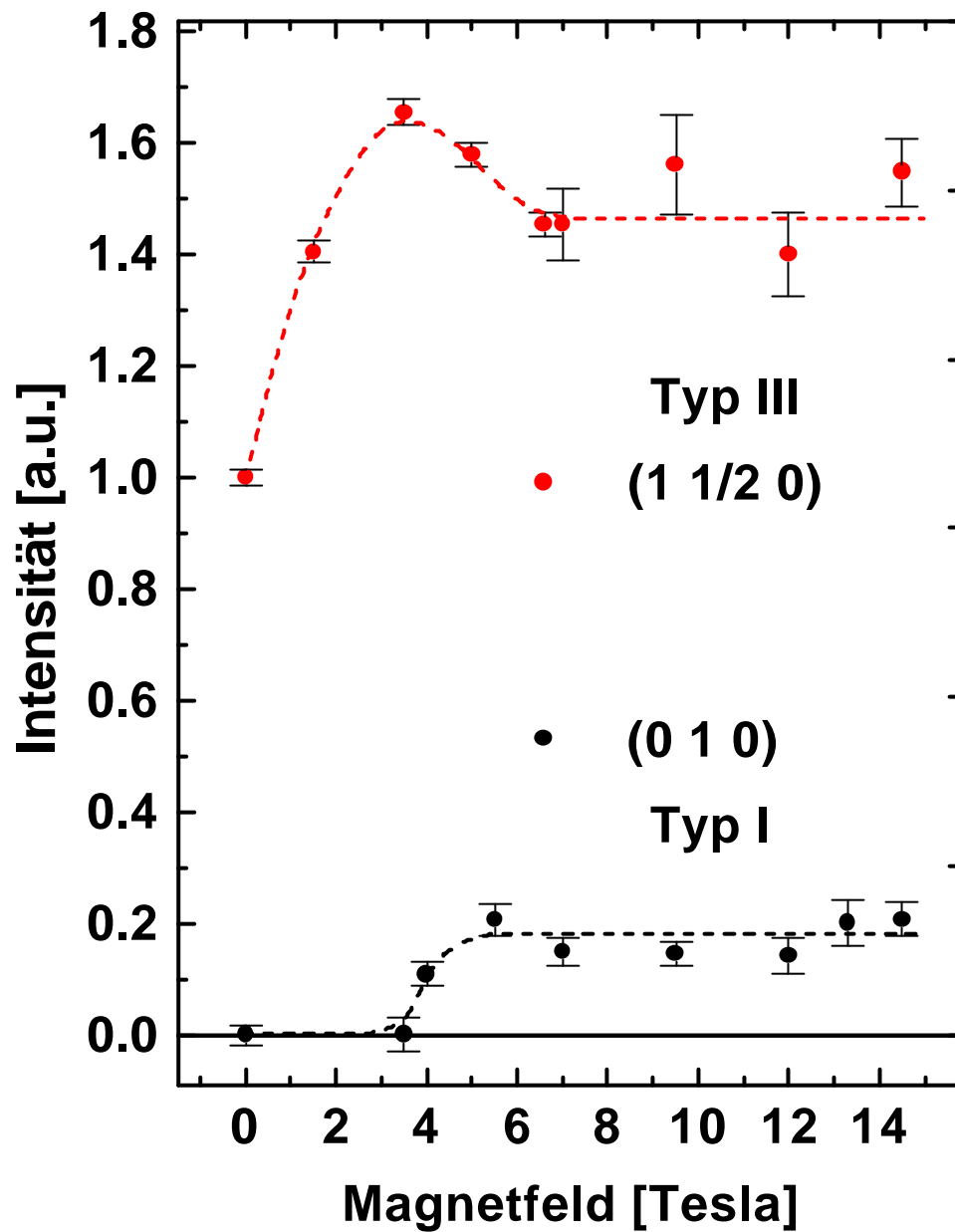


Abb. 4.11: Feldabhängige Intensitäten der magnetischen Reflexe: Direkter Vergleich der magnetischen Reflexe der Typ III Phase mit der Typ I Phase. Die Messdaten stammen aus drei Messreihen, deren Intensitäten für den direkten Vergleich auf den strukturellen 200 Reflex normiert sind.

- (1 1/2 0) Reflex bis 6.6 Tesla und (1 0 0) Reflex bei 0 Tesla: E4 Diffraktometer mit VM-2 Magnet (s. Kapitel 4.5.3)
- (1 0 0) Reflex bei 3.5 Tesla: E4 Diffraktometer mit polarisierten Neutronen (s. Kapitel 4.5.5)
- (1 1/2 0) Reflex ab 7 Tesla und (1 0 0) Reflex ab 4 Tesla: E1 Diffraktometer mit VM-1 Magnet (im diesem Kapitel vorgestellte Messung)

Die gestrichelten Linien sollen den feldabhängigen Verlauf der Meßwerte verdeutlichen.

In Abb. 4.11 sind die Ergebnisse der durchgeführten Experimente zur Feldabhängigkeit der magnetischen Reflexe gemeinsam dargestellt. Die Hochfeldphase tritt bei einer Feldstärke von 5.5 Tesla auf. Die bei einem Feld von 5.5 Tesla beobachtete Reflexintensität bleibt im Rahmen des Messfehlers bis zu der höchsten erreichten Feldstärke von 14.5 Tesla konstant.

Um die Phasengrenze genauer festzulegen, wurde noch eine Messung bei 4 Tesla durchgeführt. Bei dieser Feldstärke ist der (100) Reflex noch nachweisbar. Die Intensität sinkt jedoch bei der verwendeten Messzeit an die Nachweisgrenze. Insbesondere der nichtlineare Untergrund macht hier die Auswertung sehr schwer, so dass eine bessere Bestimmung der Phasengrenze mit der Neutronenstreuung nicht sinnvoll ist. In einer weiter unten dargestellten Messung mit polarisierten Neutronen (Kapitel 4.5.5) konnte bei einer Feldstärke von 3.5 Tesla keine Intensität an der (100) Position nachgewiesen werden, so dass in diesem Feld die Hochfeldphase noch keinen Beitrag liefert.

Die Typ III Phase zeigt zunächst den bekannten Anstieg der Intensität auf ca. 150 % aufgrund der Domänenumbesetzung. Simultan zum Auftreten des (100) Reflexes sinkt die Zählrate der Typ III Struktur um 10% und bleibt in höheren Feldstärken im Rahmen des statistischen Fehlers konstant.

Zusammenfassung

Mit den vorgestellten Neutronenstreuexperimenten kann die kritische Feldstärke auf 4 ± 0.5 Tesla eingegrenzt werden. Diese Beobachtung weicht von den Ergebnissen der Magnetisierungsdaten ab. Der hier beobachtete charakteristische Knick im Verlauf der feldabhängigen Magnetisierung kann dem Erreichen der maximalen Untergittermagnetisierung bei 5.5 Tesla zugeordnet werden. Auch die bei höheren Feldern konstante Untergittermagnetisierung stimmt mit der in diesem Feldbereich konstanten Suszeptibilität überein.

Bis zu einer Feldstärke von 14.5 Tesla treten die antiferromagnetischen Reflexe, die für die Typ I und Typ III Struktur charakteristisch sind, simultan auf.

Im Rahmen des statistischen Fehlers der Messpunkte weist die Intensität der (100) Reflexe keine Feldabhängigkeit oberhalb des kritischen Feldes auf. Die beobachteten Intensitäten sind in Hinblick auf die gesamte magnetische Intensität konsistent, da die Summe der gemessenen Intensität konstant bleibt.

4.5.5 Polarisationsanalyse im Feld E4

Um eine genauere Strukturdiskussion einschließlich der Bestimmung der Momentrichtung der Hochfeldphase durchführen zu können, ist die Messung von weiteren magnetischen Reflexen erforderlich. Die Typ III Struktur ohne äußeres Feld konnte mit dieser Methode charakterisiert werden [Lyn76], [Min68], [Hut67]. Die Experimente werden jedoch durch den ungünstigen magnetischen Formfaktor in K_2IrCl_6 für Reflexe bei größeren Streuwinkeln erschwert. Für die Typ I Struktur ist eine solche Messung kaum möglich, weil schon bei kleinen Streuvektoren nur ein Zehntel der magnetischen Intensität vorhanden ist. Für die Charakterisierung der Hochfeldphase in K_2IrCl_6 ist diese Methode folglich nicht geeignet.

Einen Ausweg bietet ein Streuexperiment mit polarisierten Neutronen, bei dem in günstigen Fällen die Momentrichtung durch die Messung an einem einzigen magnetischen Reflex bestimmt werden kann. Hier ist zwar auch mit Intensitätseinbußen zu rechnen, weil durch die Polarisation des verwendeten Neutronenstrahls nur etwa 20% der ursprünglichen Intensität zur Verfügung steht. Dieser Effekt lässt sich jedoch durch eine entsprechend längere Messzeit kompensieren. Der Intensitätsverlust durch den magnetischen Formfaktor ist größer.

Die Probenumgebung wurde zur Messung ohne externes Magnetfeld mit einem Heliumkryostaten realisiert, da dieser im Vergleich zum Kryostaten mit 7 Tesla Magnet eine geringere Absorption und weniger Untergrundsignal aufweist. Die resultierende Verkürzung der Messzeit übertrifft die Umbauzeit. Zur Messung im Feld wurde ein 7-Tesla Magnet eingesetzt, dessen Feldgeometrie die Erhaltung der Polarisationsrichtung ermöglicht.

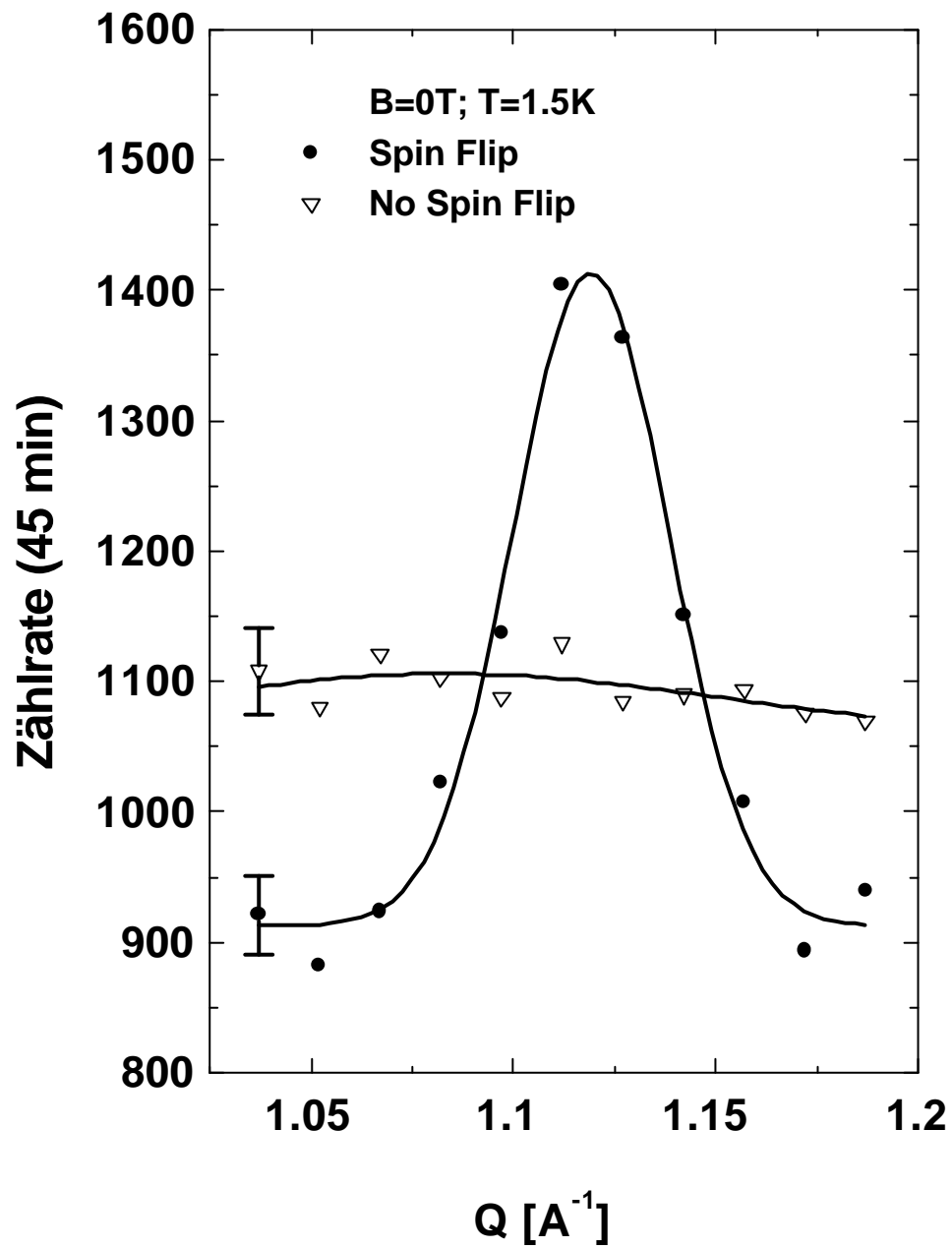


Abb. 4.12: E4 Diffraktometer mit Polarisationsanalyse. Dargestellt ist die $(1 \ 1/2 \ 0)$ Reflexposition von K_2IrCl_6 . Am Ort der Probe liegt nur das Führungsfeld für die Aufrechterhaltung der Neutronenpolarisation von einigen Gauß an, welches in der $[001]$ Richtung orientiert ist.

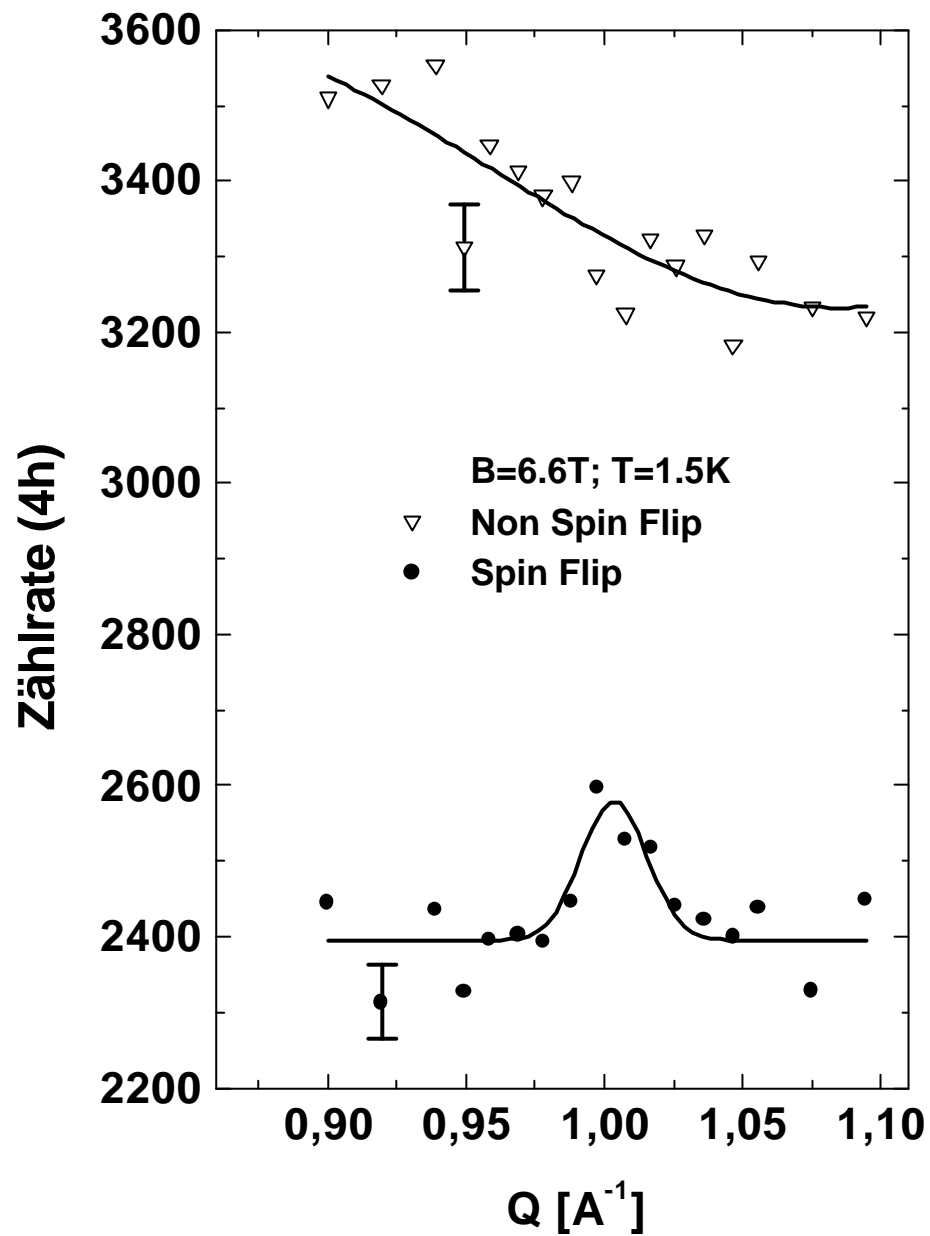


Abb. 4.13: E4 Diffraktometer mit Polarisationsanalyse und 7-Tesla-Magnet. Dargestellt ist die (1 0 0) Reflexposition von K_2IrCl_6 . Das Magnetfeld ist in der [0 0 1] Richtung orientiert. Der Anstieg des Untergrundsignales im Non-Spin-Flip Fall ist auf die Streuung an den Aluminiumwänden des Magneten zurückzuführen.

Zunächst wurde die bekannte Nullfeldstruktur untersucht [Lyn76]. Die Quantisierungsachse für die Neutronenpolarisation wurde durch ein Magnetfeld von einigen Millitesla in Richtung der z-Achse vorgegeben.

Die Ergebnisse von Lynn et al. [Lyn76] konnten bestätigt werden: Abb. 4.12 zeigt die Messung des magnetischen $(1 \frac{1}{2} 0)$ Reflexes mit polarisierten Neutronen. Sämtliche Intensität wird im Spin-Flip Kanal beobachtet, womit die Momentrichtung auf die xy-Ebene festgelegt ist. Die Dipolauswahlregel erfordert zumindest eine Momentkomponente in der $[-\frac{1}{2} 1 0]$ Richtung, senkrecht zum Streuvektor. Diese Forderung steht mit den Ergebnissen von Lynn et al. [Lyn76] im Einklang. Die Momentrichtung ist entlang der verdoppelten Achse, im Fall des $(1 \frac{1}{2} 0)$ Reflexes demnach in der $[010]$ Richtung. Eine genauere Bestimmung der Momentrichtung mit dem beschriebenen Experiment wäre aus der beobachteten Streuintensität möglich. Die Absorption des verwendeten Kristalls verhindert jedoch eine mit den Ergebnissen von Lynn et al. [Lyn76] vergleichbare Messgenauigkeit. Das Ergebnis der Messung der Hochfeldstruktur mit polarisierten Neutronen ist in Abb. 4.13 dargestellt. In diesem Fall ist die Quantisierungsachse für die Neutronenpolarisation durch das externe Magnetfeld vorgegeben, welches senkrecht zur Streuebene anlag.

Auch der (100) Reflex kann nur im Spin-Flip-Kanal beobachtet werden, dies bedeutet, dass die Momentrichtung auch in der Hochfeldphase senkrecht zum angelegten Magnetfeld bleibt. Im Rahmen der Statistik ist zudem keine Intensität im Non-Spin-Flip Kanal zu beobachten. Da diese Messung jedoch nur ein geringes Signal/Rauschverhältnis aufweist, ist an dieser Stelle ein Vergleich der Intensitäten zu den vorangegangenen Messungen mit unpolarisierten Neutronen sinnvoll. So kann die Intensität im Spin-Flip und Non-Spin-Flip Kanal genauer festgelegt werden. Anhand der gemessenen Intensitäten der strukturellen Reflexe wurde die zu erwartende Intensität an der (100) Position bestimmt. Als Vergleich dient die in Kapitel 4.5.3 vorgestellte Messung (Abb. 4.7). Diese Abschätzung zeigt, dass die gesamte zu erwartende Intensität des (100) Reflexes im Spin-Flip-Kanal zu beobachten ist. Folglich verbleiben die Momente in der Hochfeldphase in der senkrechten Orientierung zum externen Magnetfeld.

Betrachtet man zusätzlich die Dipolauswahlregel für den Streuprozess, so ist die Momentrichtung bestimmt: Die Momente müssen sich in der Ebene senkrecht zum Streuvektor befinden und außerdem senkrecht zum Magnetfeld orientiert sein.

Durch die Messung mit polarisierten Neutronen ist der Beitrag der inkohärenten Streuung zum Untergrundsignal abschätzbar:

Chlor besteht aus zwei Isotopen (^{35}Cl und ^{37}Cl), die stark unterschiedliche Streulängen aufweisen (1.18 zu 0.26 barn). Im Experiment mit polarisierten Neutronen ist diese inkohärente Streuung nur im Non-Spin-Flip Kanal zu beobachten, daher ist der Untergrund in diesem Kanal höher. (s. Abb. 4.12 und 4.13). Bei beiden Experimenten ist an dieser Stelle ein Signal von 0.07 Neutronen pro Sekunde zu beobachten, welches etwa 25 % des Gesamtuntergrundes ausmacht. Der Beitrag der ungeordneten Kernmomente der Chloratome zum inkohärenten Untergrund wird in diesem Experiment nicht deutlich. Dieser würde aufgrund der gleichmäßigen Verteilung der Momente zu 2/3 im Spin-Flip-Kanal auftreten. Alle übrigen Untergrundquellen (Hallenuntergrund, Detektor, Streuung am Magneten) erzeugen zusammen einen Untergrund von nur 0.2 Ereignissen pro Sekunde. Dieser Wert ist insbesondere mit der eingesetzten Probenumgebung kaum weiter zu verringern.

4.6 Auswertung der Ergebnisse zur Hochfeldstruktur

In den folgenden zwei Abschnitten werden die Ergebnisse der Neutronenstreuexperimente diskutiert, die zur Charakterisierung der Hochfeldstruktur durchgeführt wurden.

4.6.1 Magnetische Struktur der Hochfeldphase

In Abb. 4.11 ist die feldabhängige Intensität der beobachteten magnetischen Reflexe aus den in Kapitel 4.5.3 und 4.5.4 beschriebenen Experimenten zusammengefasst dargestellt. Da die absoluten Intensitäten der Reflexe

aufgrund der unterschiedlichen Experimentierplätze (E1 und E4) und eingesetzten Magneten (VM1 und VM2) verschieden sind, sind die dargestellten Intensitäten beider Messreihen anhand der Intensitäten der strukturellen Reflexe normiert.

Zusammenfassend ergeben sich folgende Aussagen:

1. Im Feldbereich bis 3 Tesla steigt die Intensität des $(1\ 1/2\ 0)$ Reflexes an. Dieser Effekt wurde in Kapitel 4.5.2 beschrieben und beruht auf der Umbesetzung der magnetischen Domänen im externen Magnetfeld.
2. Zwischen 4 und 6 Tesla sinkt die Intensität des $(1\ 1/2\ 0)$ Reflexes um $20 \pm 3\ %$. Diesem Verlust entspricht der an der (100) Position beobachtete Anstieg der Intensität. Eine genauere Auswertung anhand des Strukturmodells folgt weiter unten.
3. Oberhalb von 5.5 Tesla bleibt die Intensität beider Reflexe im Rahmen des Messfehlers bis zur höchsten erreichten Feldstärke von 14.5 Tesla konstant.

Die Lage der Phasengrenze kann aus dieser Messung zu 4.5 ± 0.5 Tesla abgeschätzt werden, wobei als Kriterium der Anstieg der Untergittermagnetisierung auf den halben Maximalwert dient. Dieser Wert liegt etwa 1 Tesla unter den Ergebnissen der Magnetisierungsdaten. Der charakteristische Knick im Verlauf der Magnetisierungsdaten fällt mit dem Maximum der auftretenden Intensität des 100 Reflexes zusammen. Die Beobachtung einer unveränderten Struktur zwischen 5.5 und 14.5 Tesla lässt in Übereinstimmung mit den Magnetisierungsdaten einen linearen Anstieg der Magnetisierung erwarten. Insofern stehen beide Messungen in keinem Widerspruch, allerdings liefert die Neutronenstreuung ein eindeutigeres Kriterium für die Bestimmung der kritischen Feldstärke. Mit den erzielten neuen Erkenntnissen über die dem Phasenübergang zugrundeliegenden magnetischen Strukturen kann an dieser Stelle eine Neubewertung der Magnetisierungsdaten vorgenommen werden. Bei einem Feldwert von 4.5 Tesla kann im Verlauf der feldabhängigen Magnetisierungskurve ein Wendepunkt gefunden werden. Die Festlegung dieses Wendepunktes ist jedoch aufgrund der geringen Signalstärke nur mit einem sehr großen Fehler möglich und somit nicht sinnvoll.

Die zusätzlichen Informationen aus dem Experiment mit polarisierten Neutronen lassen sich in der Aussage zusammenfassen, dass die magnetischen Momente in der Hochfeldphase senkrecht zum externen Magnetfeld orientiert bleiben. Es kann keine antiferromagnetische Komponente beobachtet werden, die parallel zur Feldrichtung orientiert ist. Die aus den Magnetisierungsdaten abschätzbare, in Feldrichtung induzierte ferromagnetische Komponente bleibt vernachlässigbar klein.

Die Möglichkeit der Existenz von isolierten Domänen mit unterschiedlichen Ordnungsvektoren erscheint wenig plausibel. Sollte die auftretende Typ I Struktur im externen Magnetfeld energetisch günstiger sein, so ist mit wachsender Feldstärke eine zunehmende Besetzung dieser Domäne zu erwarten. Ein solches Verhalten kann jedoch bis zu einer Feldstärke, die das dreifache der kritischen Feldstärke beträgt, nicht beobachtet werden. Insbesondere die Tatsache, dass die Momente senkrecht zum externen Feld bleiben, lässt für eine isolierte Typ I Domäne keine plausible Möglichkeit für einen Energiegewinn erkennen.

Eine weitere Möglichkeit, die mit den beobachteten experimentellen Ergebnissen übereinstimmt, ist eine multi-q-Struktur.

Die Experimente legen die mögliche Struktur unter dieser Annahme eindeutig fest: Der Anteil der Typ III Struktur des $(1\ 1/2\ 0)$ Reflexes besitzt eine Momentrichtung entlang der verdoppelten Achse. Die simultane Beobachtung des Reflexes an der (100) Position kann aufgrund der Streugeometrie nur von einer magnetischen (010) Domäne herrühren, weil die Dipolwahlregel keine Intensität von der (100) Domäne zulässt. Eine Verbindung zwischen der $(1\ 1/2\ 0)$ und der (010) Domäne ist jedoch aufgrund der kubischen Symmetrie aus dieser Beobachtung alleine nicht eindeutig herzustellen, weil auch die $(1/2\ 1\ 0)$ Domäne besetzt ist. An dieser Stelle hilft eine Betrachtung der geometrischen Anordnung der magnetischen Momente weiter: Zur besseren Übersichtlichkeit ist in Abb. 4.14 nur eine x-y-Ebene der magnetischen Elementarzellen dargestellt.

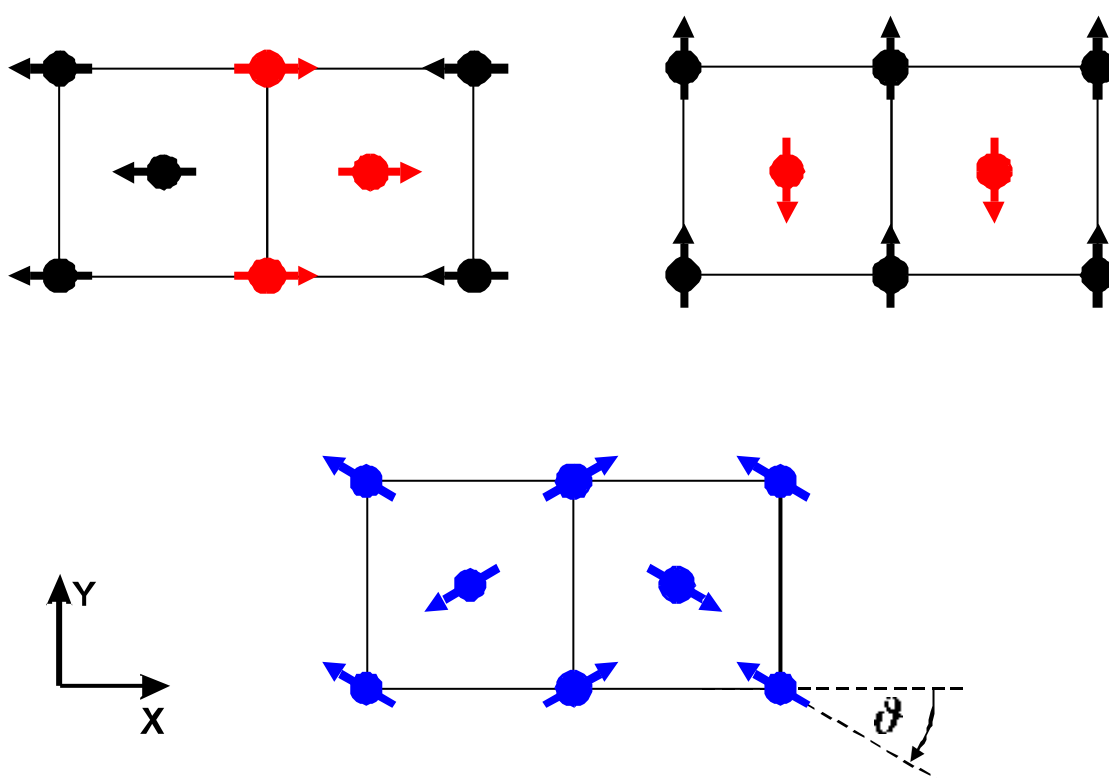


Abb. 4.14: a) (oben links): Die Typ III Struktur mit der gemessenen Momentrichtung.
 b) (oben rechts) Typ I Struktur, die in Kombination mit der Typ III Struktur die multi-q-Struktur bilden kann.
 c) (unten). Das Magnetfeld ist entlang der z-Achse orientiert. Das Polarisationsexperiment hat gezeigt, dass die Momente auch in der Hochfeldphase in der x-y-Ebene verbleiben.

Die $(1\ 1/2\ 0)$ Domäne (4.14a) kann mit einer (010) Domäne (4.14b) kombiniert werden. Der Drehwinkel ϑ beschreibt eine kontinuierliche Transformation von Typ III ($\vartheta=0^\circ$) über eine Multi-q-Struktur hin zur Typ I Struktur ($\vartheta=90^\circ$). Abb. 4.14c zeigt die resultierende Konfiguration.

Eine Verbindung zwischen $(1\ 1/2\ 0)$ und (100) ist dagegen nicht möglich, da in diesem Fall die Momentrichtung beider Strukturen identisch ist. Die beobachteten Reflexintensitäten könnten dann nur durch eine Variation des Betrages der Momente erklärt werden. Dieses ist jedoch ein wenig plausibles Modell, das insbesondere eine Vergrößerung der Momente über den Maximalwert ($s=1/2$) erfordern würde. Aus den bisher bekannten Daten gibt es keinen Grund für die Annahme, dass die Momente bei tiefen Temperaturen nicht gesättigt sind, weil die Untergittermagnetisierung bei Temperaturen unterhalb von 2.5 Kelvin konstant ist.

Eine mögliche Besetzung der (001) Domäne wurde ausgeschlossen, da an der (110) Position kein magnetischer Reflex nachweisbar ist (s. Kapitel 4.5.3).

Abb. 4.15 zeigt den berechneten magnetischen Strukturfaktor für beide Reflexe, in dem die verschiedene Multiplizität beider Strukturen zum Ausdruck kommt. Daneben wird bei der Auswertung die Momentrichtung relativ zum Streuvektor und der magnetische Formfaktor [Lyn76] berücksichtigt. Der Rotationswinkel ϑ kann aus den gemessenen Reflexintensitäten bestimmt werden. Der Messwert kann auf zwei unabhängigen Wegen ermittelt werden: Aus der relativen Abnahme des $(1\ 1/2\ 0)$ Reflexes [a] und aus dem Verhältnis der Intensitäten [b] aus $(1\ 1/2\ 0)$ und (010) Reflex in der Hochfeldphase. Ein relativ großer systematischer Fehler in [b] folgt aus der verschiedenen Absorption der Probe für die beiden verglichenen Streuwinkel. Eine Korrektur ist an dieser Stelle nicht möglich. Demgegenüber ist die Messgenauigkeit an dieser Stelle höher, weil die (100) Reflexintensität mit besserer Statistik gemessen wurde. Die resultierenden Werte sind: 21 ± 5 Grad [a] bzw. 15 ± 3 [b]. Beide Werte stimmen innerhalb der Fehlertoleranz überein, der Mittelwertes beträgt 18 ± 4 Grad.

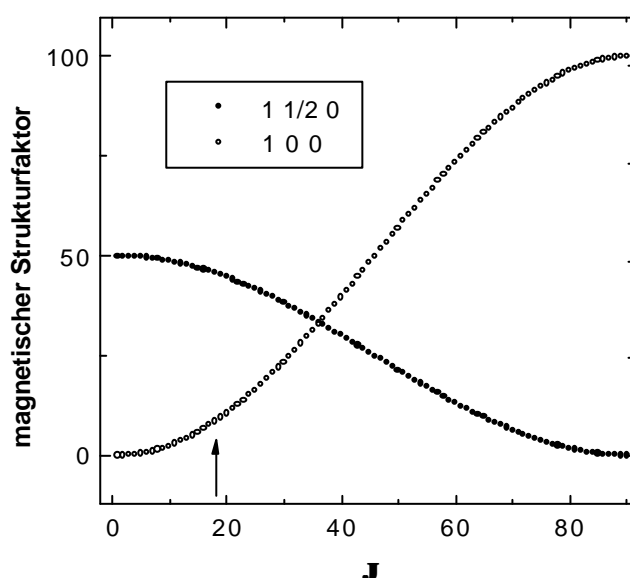


Abb. 4.15: Veranschaulichung der erwarteten Streuintensitäten der vorgeschlagenen multi-q-Struktur. Dargestellt ist der magnetische Strukturfaktor in Abhängigkeit des Winkels der multi-q-Struktur. Aus der Streuintensität an der (100) Position resultiert ein Drehwinkel der Momente von 18 ± 4 Grad. Der Pfeil kennzeichnet den Betrag des beobachteten Winkels für K_2IrCl_6 .

4.6.2 Modell zur Stabilisierung der Hochfeldstruktur

Im folgenden Abschnitt wird die mögliche Ursache für die Stabilisierung der beschriebenen multi-q-Struktur untersucht. Das Molekularfeldbild zeigt ohne weitere Annahmen die winkelabhängige Energie, wenn durch eine Variation von ϑ kontinuierlich von der Typ III zur Typ I Struktur übergegangen wird. Aus der Kombination der zwei möglichen Momentrichtungen der Typ I und Typ III Struktur entstehen vier Vektoren, mit der die multi-q-Struktur vollständig beschrieben ist:

$$\vec{S}_1 = \begin{pmatrix} \cos J \cos j \\ \sin J \cos j \\ \sin j \end{pmatrix} \quad \vec{S}_2 = \begin{pmatrix} -\cos J \cos j \\ \sin J \cos j \\ \sin j \end{pmatrix} \quad \vec{S}_3 = \begin{pmatrix} \cos J \cos j \\ -\sin J \cos j \\ \sin j \end{pmatrix} \quad \vec{S}_4 = \begin{pmatrix} -\cos J \cos j \\ -\sin J \cos j \\ \sin j \end{pmatrix}$$

Der Winkel ϑ beschreibt wie in Abb. 4.14 definiert den Mischungswinkel zwischen beiden Strukturen, während φ die Rotation in Feldrichtung angibt. Die Summe über die zwölf nächsten Nachbaratome ergibt sich unter Berücksichtigung der zugrundeliegenden antiferromagnetischen Strukturen zu:

$$\sum_{NN} J_{NN} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = 4J_{NN} (\vec{S}_4 \cdot \vec{S}_1 + \vec{S}_4 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_4 \cdot \vec{S}_3)$$

Entsprechend werden die Summen für die übernächsten Nachbarn aufgestellt. Das Ergebnis ist in Abb. 4.16 ($K=0$) dargestellt. Gemäß den Erwartungen liegt das Energieminimum bei der Typ III Struktur ($\vartheta = 0$). Die experimentellen Befunde weisen auf eine nicht kollineare, multi-q Anordnung der Momente in der Hochfeldstruktur hin. Diese kann phänomenologisch durch die Einführung eines biquadratischen Austauschterms mit einer negativen Kopplungskonstante K erklärt werden.

$$\sum_{NN} K (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)^2 = 4K ((\vec{S}_4 \cdot \vec{S}_1)^2 + (\vec{S}_4 \cdot \vec{S}_2)^2 + (\vec{S}_4 \cdot \vec{S}_3)^2)$$

Der Einfluss dieser Ergänzung besteht in der Bevorzugung einer nicht kollinearen Momentanordnung für einen ausreichenden Betrag von K (Abb. 4.16). Das Minimum der Energie liegt nicht mehr bei der Typ III Struktur, sondern bei einer Struktur, die mit den Beobachtungen übereinstimmt. Der Grenzfall einer dominanten biquadratischen Austauschkopplung würde einen Winkel von 45° stabilisieren.

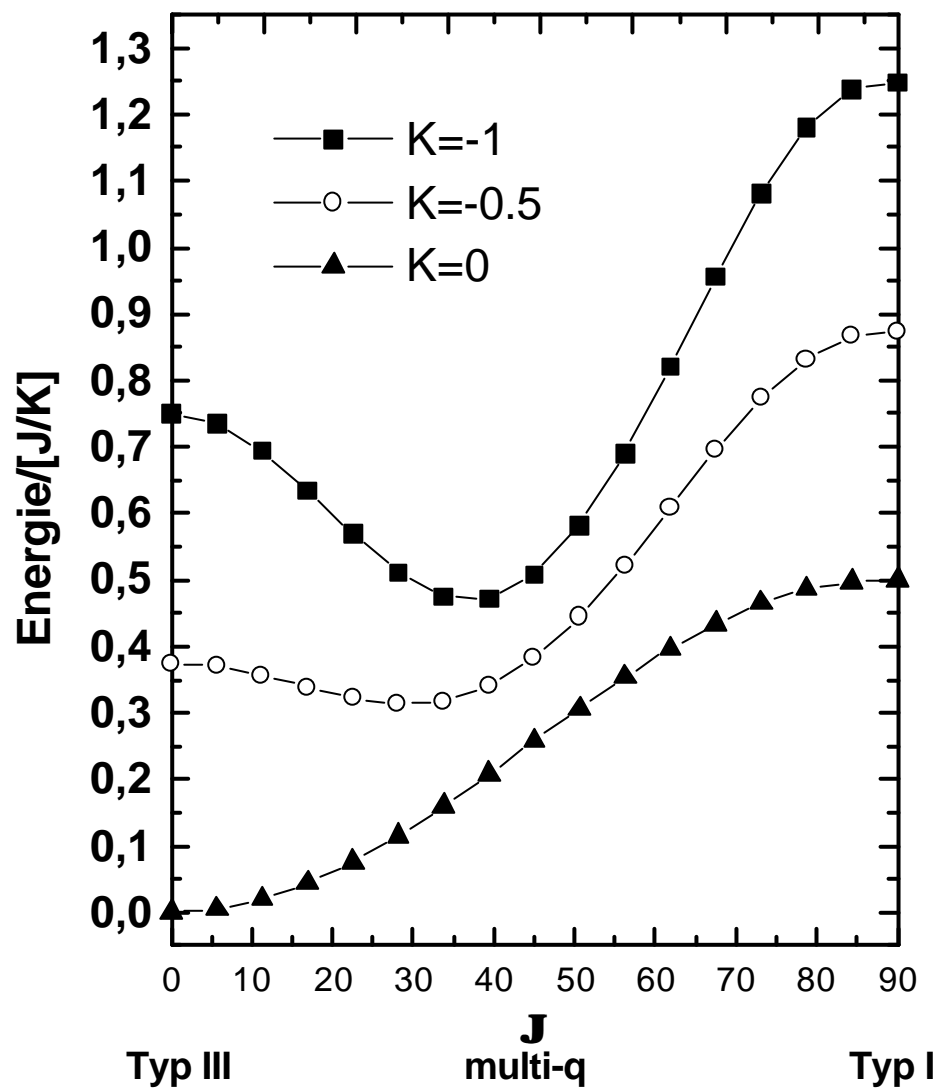


Abb. 4.16: Einfluss einer biquadratischen Kopplung auf die Stabilisierung der antiferromagnetischen Struktur. Die Konstante K ist negativ, so dass für die Momente eine senkrechte Orientierung günstig ist. Für kleine Beträge von K bleibt die gewöhnliche Typ III Struktur stabil, erst ab einer biquadratischen Kopplung von $K < -0.25$ entsteht ein Minimum bei einem endlichen Winkel ϑ .

Der absolute Betrag der biquadratischen Austauschkopplung ist anhand des Messwertes von ϑ abschätzbar. Abb. 4.17 zeigt die Abhängigkeit des günstigen Winkels von dem Betrag des biquadratischen Austausches (K). Grundlage der Modellrechnung sind die bekannten Kopplungskonstanten J_{NN} und J_{NNN} für K_2IrCl_6 . Das Ergebnis ist, dass ein biquadratischer Austausch mit einem Betrag von -0.3 ± 0.05 K mit den experimentellen Befunden in Einklang steht. Dieser Wert ist in derselben Größenordnung wie die Kopplung zwischen übernächsten Nachbarn. Nur eine geringe Energiedifferenz zwischen beiden Strukturen, wie sie in K_2IrCl_6 aufgrund der schwachen J_{NNN} existiert, ermöglicht demzufolge die Stabilisierung der multi-q-Struktur.

Offen bleibt an dieser Stelle die Ursache für den biquadratischen Austausch und die Stabilisierung der kollinearen Struktur ohne äußeres Magnetfeld. In der Literatur werden thermische und Quantenfluktuationen mit einem biquadratischen Term beschrieben [Vil80] [Hen98], allerdings wird hier eine Stabilisierung einer kollinearen Struktur erwartet ($K > 0$). Von nicht kollinearen Strukturen ($K < 0$) wird dagegen nur in verdünnten Systemen berichtet [Gie86]. Eine weitere Quelle für eine bevorzugte antiparallele Stellung der Momente ist in Systemen zu finden, deren Wechselwirkung auch einen Dipolcharakter aufweisen.

Abb. 4.17 zeigt die berechnete Abhängigkeit des Momentwinkels ϑ von dem Betrag des biquadratischen Austausches. Die Werte gelten für Kopplungskonstanten zwischen nächsten und übernächsten Nachbarmomenten des K_2IrCl_6 . Für kleine Beträge von K bleibt zunächst die Struktur unverändert, da sich kein neues Minimum (Abb. 4.16) ausbildet. Beim Überschreiten des Grenzwertes steigt der Winkel zunächst mit großer Steigung an. Der Maximalwert für große K strebt gegen einen Winkel von 45 Grad. Der resultierende Winkel ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen nur schwach von der Feldstärke abhängig. Aus dem gemessenen Winkel kann somit auch der Betrag der biquadratischen Austauschkopplung zu -0.3 ± 0.05 K abgeschätzt werden.

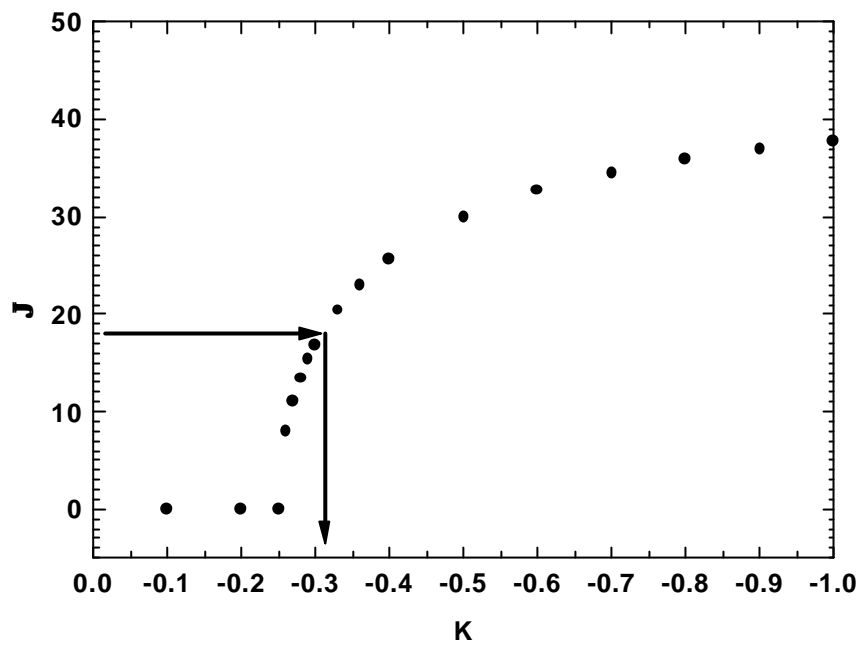


Abb.4.17: Funktionaler Zusammenhang zwischen dem Betrag der biquadratischen Austauschkopplung (K) und dem resultierenden Momentwinkel β . Die Berechnung wurde mit den bekannten Kopplungsstärken für nächste und übernächste Nachbarwechselwirkung in K_2IrCl_6 durchgeführt. K muss einen Grenzwert überschreiten, um zu einer Rotation der Momente zu führen. Der Messwert für den Rotationswinkel in K_2IrCl_6 kann auf ein K von -0.3 ± 0.05 zurückgeführt werden.

5. Magnetischer Phasenübergang und Kristallstruktur

Dieses Kapitel konzentriert sich auf die experimentelle Charakterisierung des magnetischen Phasenüberganges in K_2IrCl_6 ohne äußeres Feld. Es stellt sich die Frage, ob das System einen Phasenübergang 2. Ordnung aufweist und mit den kritischen Exponenten beschrieben werden kann, die in der Literatur angegeben sind [Bak76] (Abschnitt 5.1). Des Weiteren wird untersucht, ob die kritische Streuung von K_2IrCl_6 mit der Neutronenstreuung gemessen werden kann, um einen experimentellen Zugang zu den Fluktuationen zu erhalten. Mit den genannten Punkten ist die Fragestellung nach der Kristallstruktur am Phasenübergang verknüpft, die in Abschnitt 5.2 näher untersucht wird.

5.1 Kritisches Verhalten im Nullfeld

Ziel dieses Experimentes ist es, die Intensität des magnetischen Reflexes temperaturabhängig zu messen, um so nähere Aussagen über den Ordnungsparameter zu erhalten.

Außerdem soll durch die simultane Messung der makroskopischen Magnetisierung mit dem oben beschriebenen SQUID-Sensor die Néeltemperatur mit einer unabhängigen Methode gemessen werden, um die Diskrepanz zwischen der erwarteten Néeltemperatur von 3.0 Kelvin und der mit dem vorher im Neutronenstreuexperiment gemessenen Wert von 2.9 Kelvin genauer zu untersuchen.

In Kapitel 4.5.3 wurde schon gezeigt, dass die Intensität der magnetischen Reflexe in einem Bereich von 100 mK bis zu ca. 2.5 Kelvin im Rahmen des Messfehlers von der Temperatur unabhängig ist. Der Bereich, in dem die Magnetisierung von K_2IrCl_6 mit einem kritischen Exponenten beschrieben werden kann, reicht demzufolge nur bis einige zehntel Kelvin unterhalb der Néeltemperatur.

Um diesen Bereich genauer zu untersuchen, wurde zunächst am E4 Diffraktometer versucht, den temperaturabhängigen Ordnungsparameter in der Umgebung von der Néeltemperatur zu messen. Das Messergebnis in Abb.5.1 zeigt, dass die Untergittermagnetisierung schon etwa 0.2 Kelvin unterhalb von T_N ihren Maximalwert erreicht. Der kritische Bereich erstreckt sich folglich auf ein Temperaturintervall von weniger als 0.2 Kelvin. Die Néeltemperatur kann mit den Messdaten auf einen Wert von 2.95 ± 0.03 Kelvin eingegrenzt werden. Die Abweichung zum Literaturwert (3.05 Kelvin) kann jedoch durch die begrenzte absolute Messgenauigkeit der Temperatur erklärt werden, weil nicht auszuschließen ist, dass ein Temperaturgradient zwischen Probe und Temperatursensor besteht. Um nun insbesondere den gemessenen Ordnungsparameter mit den Magnetisierungsmessungen korrelieren zu können, wurde ein weiteres Experiment durchgeführt, welches die Schwierigkeiten mit unterschiedlichen Temperaturskalen beseitigen kann:

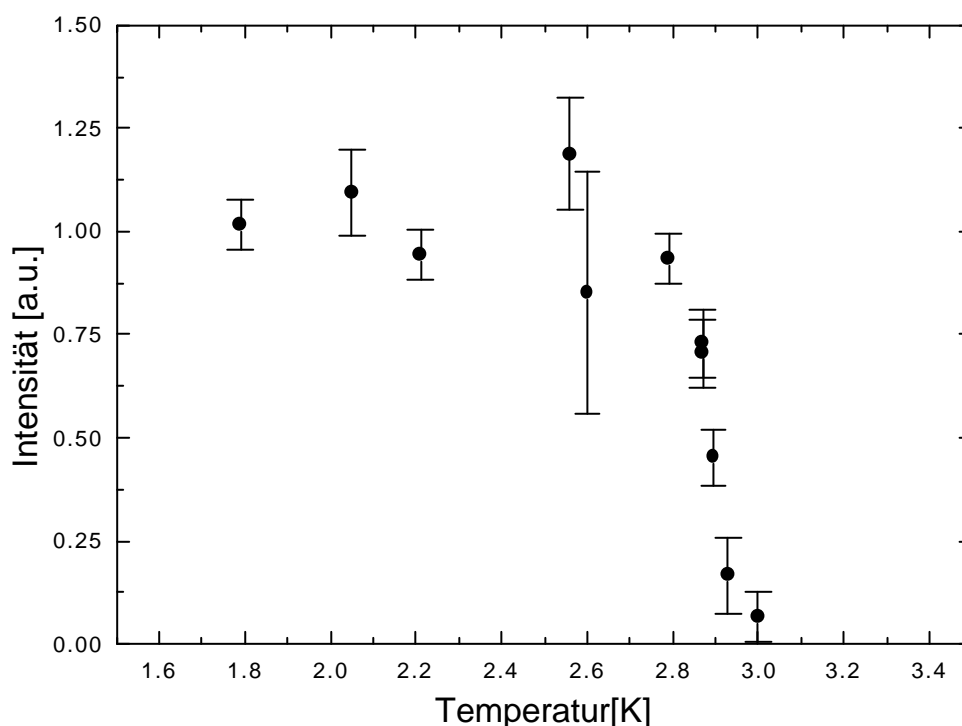


Abb. 5.1: E4-Diffraktometer: Messung des temperaturabhängigen Ordnungsparameters der antiferromagnetischen Typ III Struktur von K_2IrCl_6 am $(1 \ 1/2 \ 0)$ Reflex (bei 1.8 Kelvin). Die Messpunkte basieren auf q-Scans mit einer Zählrate von 600 Neutronen im Reflexmaximum und einem Untergrund von 1100 Neutronen. Die Messzeit von beträgt 7 Stunden für einen Messpunkt. Die Untergittermagnetisierung erreicht schon 0.2 Kelvin unterhalb von T_N ihren Sättigungswert.

In einen normalen Probenstab wurde neben der vorhandenen Thermometrie ein SQUID-System eingebaut, welches die simultane Messung der makroskopischen Magnetisierung und des Ordnungsparameters mittels Neutronendiffraktion bei einem Temperaturwert ermöglicht, der unter identischen Bedingungen mit demselben Temperatursensor gemessen wird.

5.1.1 Kombination von SQUID-System und Diffraktionsexperiment

Um ein gesamtes SQUID-Magnetometer in den Probenstab integrieren zu können, sind einige Einschränkungen zu akzeptieren: Der SQUID-Sensor ist im Probenraum angeordnet, so dass der Sensor nur bei Proben Temperaturen unterhalb der Sprungtemperatur des verwendeten supraleitenden Materials liegt. (Niob: $T_c = 7$ Kelvin). Dieser Messbereich genügt jedoch zur Messung des Phasenübergangs in K_2IrCl_6 .

Auf eine Mechanik, welche die Probe in geeigneter Weise bewegt, um ein der Magnetisierung der Probe proportionales Messsignal zu erzeugen, wurde verzichtet. Stattdessen kam eine Anregung durch ein magnetisches Wechselfeld mit einer Frequenz von 7 Hz zum Einsatz: Eine Spule, die mit Kupferlackdraht auf einen Aluminiumzylinder mit einer Wandstärke von ca. 1 mm gewickelt ist, erzeugt am Ort der Probe ein homogenes Anregungsfeld (Windungszahl ca. 300). Das Messsignal wird mit einer Gradiometerspule aufgenommen. Diese besteht aus zwei supraleitenden Spulen mit je 4 Windungen, die in einem Abstand von 8 mm gegenläufig auf einen zweiten Aluminiumträger gewickelt sind. Diese Dimensionierung der Aufnehmerspule wurde gewählt, um eine gute Anpassung an die Eingangsimpedanz ($2\mu\text{H}$) der Einkoppelspule des SQUID-Sensors zu erreichen.

Der Einsatz einer Gradiometerspule hat zwei Vorteile: Einerseits werden Störsignale kompensiert, weil diese in guter Näherung in beiden Windungen identische Ströme induzieren. Andererseits bleibt das Messsignal vom Anregungsfeld unbeeinflusst. Die Probe befindet sich im Zentrum einer Wicklung, so dass das Probensignal nicht kompensiert wird und vom SQUID-Sensor detektiert wird. Eine weitere Spule ermöglicht den Abgleich von Signalanteilen, die aufgrund von Inhomogenitäten in dem Anregungsfeld und geometrischen Abweichungen der Aufnehmerspule verbleiben. Die Anregungsspule wurde mit einer Stromstärke von 2 mA von einem Funktionsgenerator gespeist. Für den Abgleich wurde ein in Amplitude und

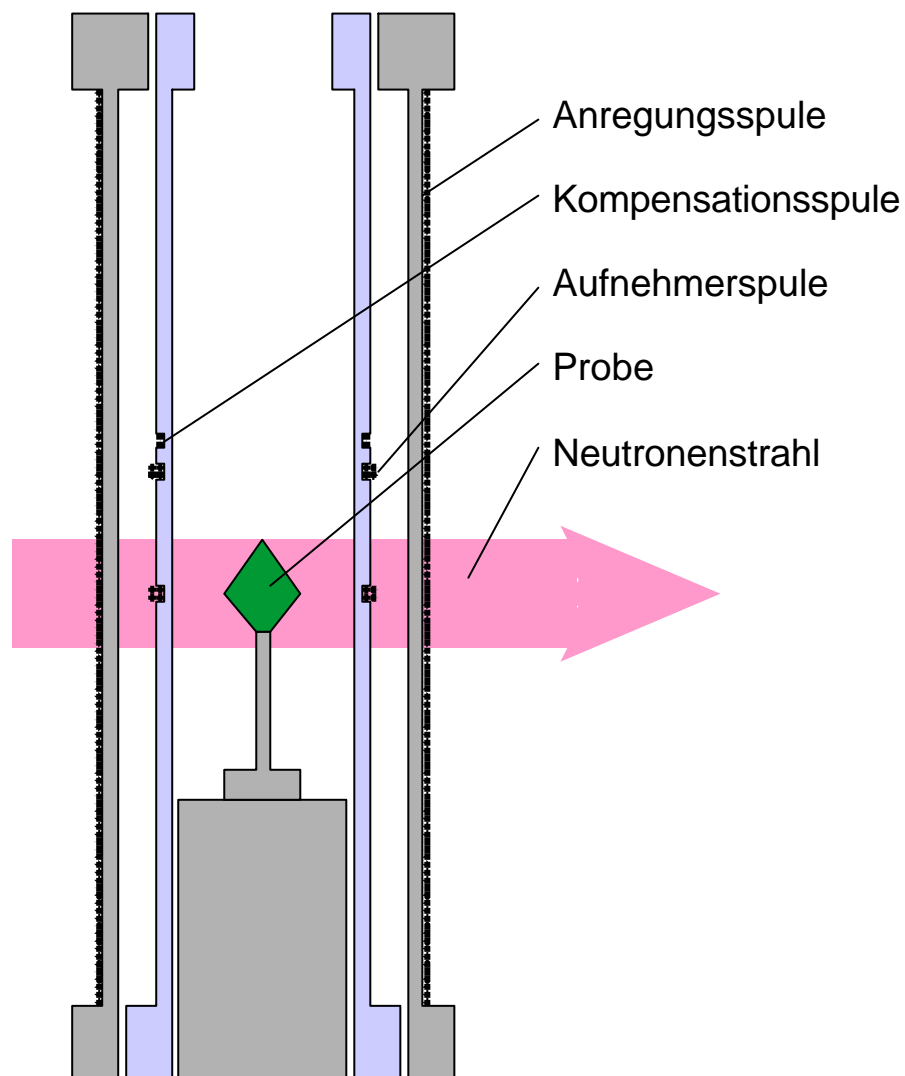


Abb. 5.2: Aufbau des SQUID-Systems für die Montage an einem Probenstab im Kryostat. Der SQUID-Sensor ist nicht dargestellt. Er befindet sich innerhalb einer supraleitenden Niob-Abschirmung oberhalb des dargestellten Aufbaus. Die Verbindung zwischen Gradiometerspule und SQUID wird von sorgfältig verdrehten Supraleitern hergestellt, die zur zusätzlichen Abschirmung von Bleiröhrchen ummantelt sind.

Phase regelbares zweites Ausgangssignal verwendet.

Das Ausgangssignal wurde mit einem Lock- In -Verstärker phasenrichtig detektiert, um eine weitere Reduzierung des Rauschpegels zu erreichen.

Ein wichtiger Aspekt für eine sichere Funktion des SQUID - Systems ist die Dämpfung von mechanischen Schwingungen. Neben einem stabilen Aufbau der Komponenten, insbesondere der mechanischen Fixierung der Spulen und der Probe, wirkt der Instrumententisch am V10 durch seine Luftfederung und - Niveauregulierung ausreichend vibrationsdämpfend.

Als Sensor ist ein Hochfrequenz- SQUID - System⁷ eingesetzt. Die einzige Besonderheit stellt ein zusätzlicher Tiefpassfilter dar, der vor der Einkoppelspule des Sensors eingebaut ist (s. Kapitel 3). Die Grenzfrequenz des Filters 1.Ordnung liegt bei 10 Hz. In Verbindung mit der als Gradiometer ausgeführten Aufnehmerspule begrenzt dieser Filter die Amplituden von Störsignalen hinreichend, so dass der SQUID - Sensor ohne weitere Abschirmung von Störfeldern betrieben werden kann.

Die Aluminiumlegierung in den Spulenkörpern und im Probenträger erzeugt bei der Magnetisierungsmessung ein paramagnetisches Signal. Dieses kann jedoch vom Probensignal subtrahiert werden, da die Temperaturabhängigkeit des paramagnetischen Signals bekannt ist. An dieser Stelle wäre eine Optimierung des Versuchsaufbaus durch den Einsatz von ausschließlich diamagnetischen Material (z. B. Kupfer oder hochreines Aluminium) möglich.

5.1.2 Kritische Exponenten im Nullfeld mit simultaner Messung der makroskopischen Magnetisierung

Der Versuch wurde am V10 Diffraktometer mit einer gemessenen Wellenlänge von 4.44 Ångström durchgeführt. Im Vergleich zu vorangegangenen Messungen befand sich von den Spulenträgern des SQUID-Systems zusätzlich 4 mm Aluminium und die Kupferanregungsspule

⁷ Es handelt sich um ein kommerzielles SCU500 rf-SQUID-System der Firma Cryogenic Consultants Limited (rf="radio-frequency") beschreibt die am SQUID-Sensor verwendete Modulationsfrequenz des Magnetflusses von 20 MHz). Die Empfindlichkeit des Sensors wird mit $2 \cdot 10^{-5}$ Flußquanten angegeben.

(ca. 0.4 mm) im Strahlweg. Obwohl sich diese Materialien in relativ geringem Abstand zur Probe befanden (ca. 7 mm), konnte durch das enge Setzen der Blenden der Anstieg des Untergrundsignals ausreichend begrenzt werden. Auch die zusätzliche Absorption kann im Vergleich zu der Probenabsorption vernachlässigt werden.

Abb. 5.3. zeigt die temperaturabhängige Intensität der magnetischen Reflexe. Trotz der erheblichen Messzeit bleibt aufgrund der kleinen Signalamplitude und des hohen Untergrundes der Messfehler zu groß, um qualitative Aussagen über das kritische Verhalten des Systems am Phasenübergang zu treffen: Die in Frage kommenden kritischen Exponenten für β (s. Tabelle 3) liegen innerhalb des Messfehlers des bestimmten Wertes von $\beta=0.34 \pm 0.06$.

System	α	β
3d-Ising	0.11	0.325
3d-Heisenberg	-0.116	0.365
d=3 n=6 [Bak76]	-0.14	0.38

Tab. 3: Denkbare kritische Exponenten zur Beschreibung des magnetischen System K_2IrCl_6 am Phasenübergang. Der Ising-Fall würde nur bei einer stärkeren uniaxialen Anisotropie gültig sein. Ein Typ I Antiferromagnet wäre aufgrund der geringeren Dimension des Ordnungsvektors ($q=(001)$, $n=3$) als Heisenbergsystem charakterisierbar

Eine direkte Beobachtung der kritischen Streuung ist nicht möglich, da bei den ohnehin geringen Signalen eine Separation der Gauß- und Lorenzanteile des Reflexes nicht möglich ist. Dennoch kann festgestellt werden, dass oberhalb der Néeltemperatur noch eine von Null verschiedene Streuintensität beobachtet werden kann, die den Fluktuationen zuzuordnen ist. Auf dieser Grundlage kann abgeschätzt werden, dass im untersuchten magnetischen System ein experimenteller Zugang zu den Fluktuationen möglich ist. Hierzu ist jedoch eine Steigerung der Signalausbeute um etwa 2 Größenordnungen erforderlich. Dies kann nicht allein an Instrumenten mit höherem Fluss geschehen, auch eine größerer und nicht verzwilligter Probenkristall wäre hierzu erforderlich.

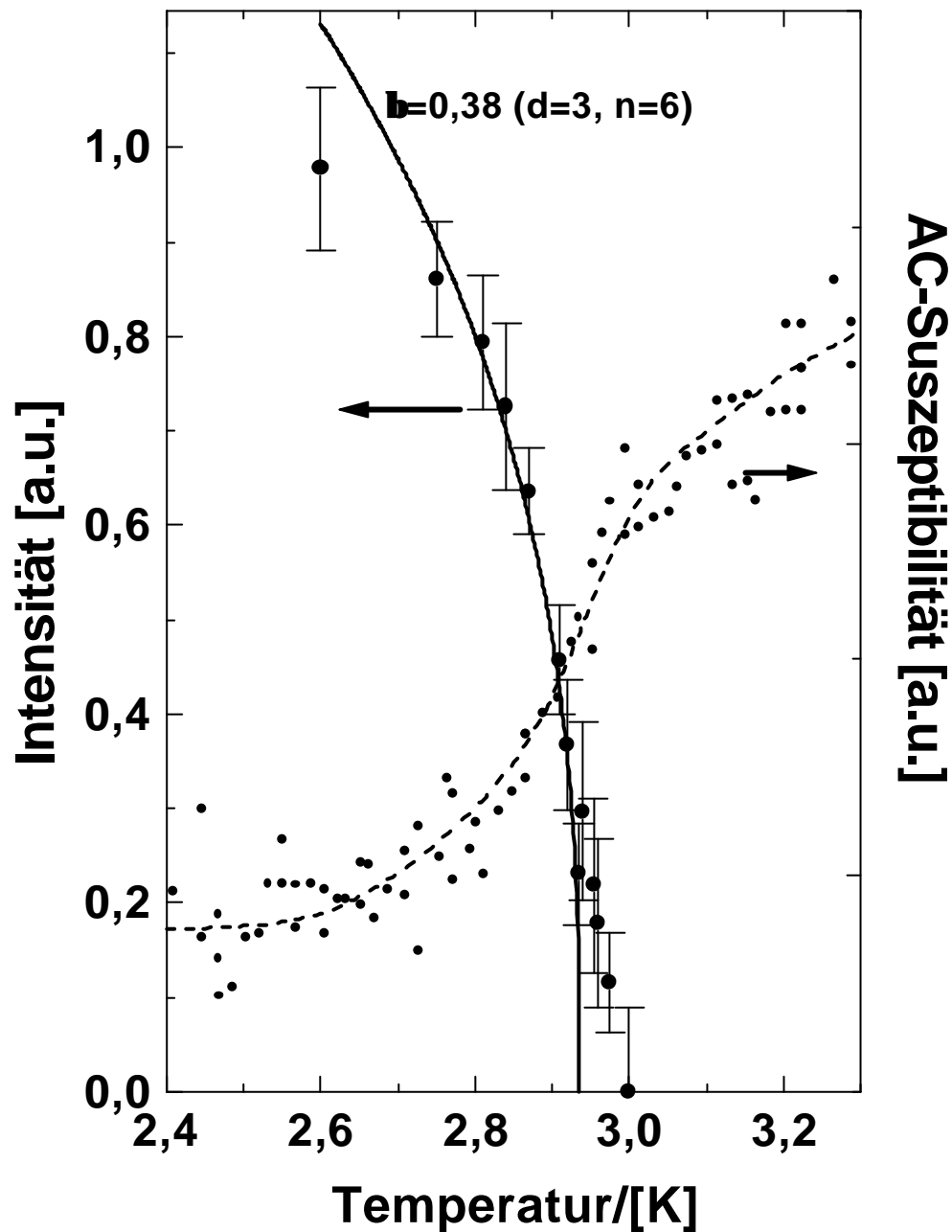


Abb. 5.3: V10 Diffraktometer: Simultane Messung des temperaturabhängigen Ordnungsparameters der antiferromagnetischen Typ III Struktur von K_2IrCl_6 am $(1\ 1/2\ 0)$ Reflex und der AC-Suszeptibilität.

Linke Achse: Die Messpunkte basieren auf q -Scans mit einer Zählrate (bei 2.75 Kelvin) von 400 Neutronen im Reflexmaximum und einem Untergrund von 700 Neutronen. (Messzeit 30 Minuten pro Punkt). Die Messzeit wurde entsprechend der schrumpfenden Signalamplituden bei höheren Temperaturen vergrößert und erreichte bei 2.95K eine Messzeit von 22 Stunden. Trotzdem sinkt die Intensität hier mit einem Signal/Untergrundverhältnis von 150/1500 die Nachweisgrenze.

Rechte Achse: Signal des SQUID-Sensors. Der Wendepunkt der Messkurve fällt mit der Néeltemperatur zusammen, die mit dem Neutronensignal zu 2.93 ± 0.02 Kelvin festgelegt ist.

Die Frage nach der Ordnung des Phasenüberganges kann an dieser Stelle nicht hinreichend genau beantwortet werden. Die Messung gibt kein Anzeichen für einen sprunghaften Anstieg der Untergittermagnetisierung bis zu einer Untergittermagnetisierung von weniger als 15 %.

Der direkte Vergleich zwischen der Suszeptibilität der Probe und dem Auftreten der magnetischen Reflexe, die von der antiferromagnetischen Ordnung gemäß Typ III herrühren zeigt, dass beide Messungen einen identischen Wert für die Néeltemperatur von 2.93 Kelvin ergeben (s. Abb. 5.3)

5.2 Kristallstrukturanalyse am HASYLAB

Die Neutronenstreuung ist bis heute die dominierende experimentelle Technik zur Untersuchung von magnetischen Strukturen. Erst in letzter Zeit erwächst eine komplementäre Methode aus der Röntgenstreuung an Synchrotronquellen. Ausgenutzt wird ein - wenn auch sehr schwacher- Ursprung der Streuung von Röntgenquanten an magnetischen Momenten. Nur aufgrund der erheblichen Intensität der Synchrotronquellen kann eine ausreichende Intensität der magnetischen Streuung erzielt werden, die in Verbindung mit der Methode der resonanten Streuung in besonderen Fällen sogar der Neutronenstreuung überlegen sein kann und bei einigen Anwendungen zusätzlichen Erkenntnisgewinn verschafft. Das an hier beschriebene Experiment wurde am HASYLAB am BW5 Diffraktometer durchgeführt. Das BW5 Diffraktometer wurde aufgrund der ausreichend hohen Auflösung für die geplanten Kristallstrukturuntersuchung in Verbindung mit dem zugänglichen hohen Energiebereich ausgewählt. Dieser eröffnet die Möglichkeit mit einem Heliumkryostaten bei Temperaturen unterhalb von 3 Kelvin zu messen. Das Experimente zielte auf zwei Fragestellungen:

- Die **Kristallstruktur**, insbesondere am magnetischen Phasenübergang sollte untersucht werden, um die Magnetostriktion zu charakterisieren, die mit der magnetischen Ordnung verbunden ist, und um nach einem möglichen strukturellen Phasenübergang an dieser Stelle zu suchen.

- Die Intensität der **magnetischen** Röntgenstreuung sollte gemessen werden, um zu einer fundierten Abschätzung zu gelangen, ob der Magnetismus in dem System K_2IrCl_6 an einer Synchrotronquelle untersucht werden kann und ob eventuell insbesondere durch die resonante Streuung ein Intensitätsgewinn im Vergleich zur Neutronenstreuung erzielt werden kann.

Zunächst werden die für das durchgeführte Experiment relevanten Eigenschaften des verwendeten BW5 Diffraktometers dargestellt. Eine ausführliche Beschreibung aller Details vom experimentellen Aufbau des Diffraktometers findet sich bei Bouchard et al. [Bou98]. Das Diffraktometer ist ein 3-Achsen Gerät mit einer Photonenenergie von 60 bis 200 keV. Die Quelle der Röntgenstrahlung ist ein Hochfeld-Wiggler der im DORIS Speicherring installiert ist. In diesem sind Positronen mit einer Energie von 4.45 GeV gespeichert, die dem einzigen Zweck dienen, Synchrotronstrahlung zu erzeugen.

Die hohe Photonenenergie ermöglicht die Messung von Volumeneigenschaften auch größerer Probenkristalle, da die mittlere freie Weglänge von Röntgenquanten mit einer Energie in der Größenordnung von 100 keV bei einigen Millimetern liegt. Deshalb ist auch der Einsatz eines Heliumkryostaten mit Aluminiumfenstern ohne bedeutenden Intensitätsverlust möglich.

Als Monochromator- und Analysatorkristalle stehen einige perfekte Siliziumkristalle zur Verfügung, deren Geometrie die Verwendung des (111) (220) bzw. (311) Reflexes zulässt. Mit geeigneter Wahl des Monochromators ist es möglich, die Streuwinkel von Probe und Monochromator bzw. Analysator zur Auflösungsoptimierung aneinander anzupassen. Des Weiteren kann mit zwei Si/Ge Gradientenkristallen, die eine variablen Mosaizität von 15" bis 70" aufweisen, der Kompromiss zwischen Auflösung und Intensität des Diffraktometers auf einfache Weise variiert werden (!). Der Fluss an der Probe beträgt in Abhängigkeit von der gewählten Auflösung

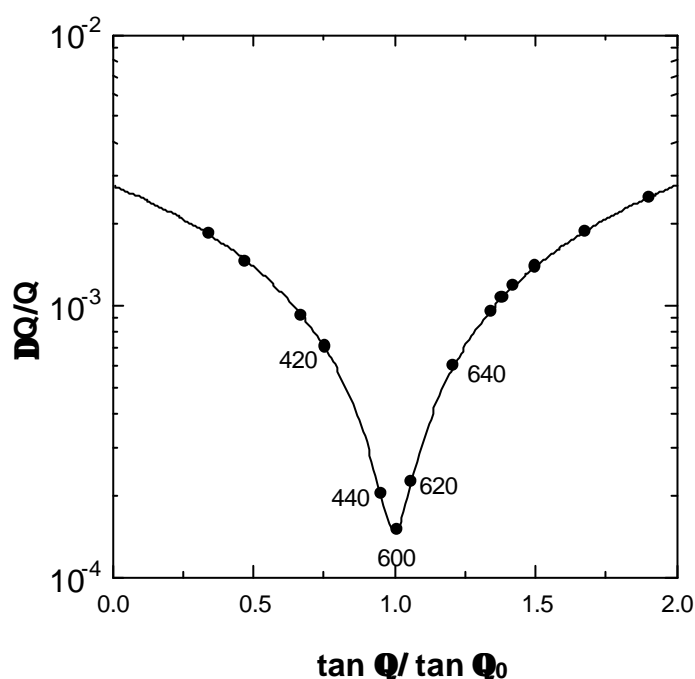


Abb. 5.4: Berechnete Auflösungsfunktion des BW5 Diffraktometers in Verbindung mit der verwendeten Probe. Die eingezeichneten Punkte markieren in der FCC-Symmetrie auftretende strukturelle Reflexe. Zwei Einflüsse bestimmen die Auflösung eines Diffraktometers: Die Anpassung der Streuwinkel von Monochromator bzw. Analysator an den Streuwinkel des Reflexes und die Divergenz des Strahls. Letztere ist bei Neutronendiffraktometern deutlich größer. Die überlegene Auflösung der Röntgendiffraktion wird demzufolge insbesondere bei einer guten Anpassung der Streuwinkel wirksam.

5×10^{10} bis 1.7×10^{11} Photonen pro Sekunde und Quadratmillimeter. Zur Anpassung des hohen Flusses an die begrenzte Dynamik des Detektors wird ein variabler Absorber vor dem Detektor eingesetzt.

Als Probe wurde derselbe Einkristall verwendet, der auch bei den Neutronenstreuexperimenten zum Einsatz kam. Er war mit einer Hauptachse in der Vertikalen in dem Kryostat montiert, so dass im Experiment die $hk0$ -Ebene zugänglich war.

Um an dem Diffraktometer eine ausreichend hohe Auflösung erzielen zu können, war es notwendig, die Netzebenenabstände von dem Probenreflexenen des Monochromators und Analysators anzupassen.

Die beste Anpassung gelingt mit dem (311) Reflex von perfekten Siliziumkristallen bei gleichzeitiger Messung des (600) Probenreflexes (s. Tabelle 1) In dieser Konfiguration ist auch der (440) Reflex mit relativ guter Anpassung messbar, jedoch ist die erreichbare Auflösung hier schon fast um den Faktor 10 schlechter (s. Abb. 5.4).

Siliziumreflex	Netzebenenabstand
111	3.135
220	2.715
311	1.637
511	1.045

Reflex	200	220	400	420	440	600	840
Netzebenenabstand	4.882	3.452	2.441	2.183	1.726	1.627	1.092

Die Mosaizität der verwendeten Monochromator und Analysatorkristalle liegt bei 5", so dass in Verbindung mit der hohen Kollimation des Primärstrahls eine Auflösung in der Größenordnung von $10^{-4} \Delta\vartheta/\vartheta$ zu erwarten ist (s. Abb. 5.4). Die Halbwertsbreite des Reflexes ist $3 \times 10^{-4} \Delta Q/Q$, woraus die Lage des (600) Reflexes mit einer Messgenauigkeit von $3 \times 10^{-6} \Delta Q/Q$ bestimmt werden kann. Im Vergleich zum Neutronenstreuexperiment ist dies ein Auflösungsgewinn von 1 bis 2 Größenordnungen.

An dem (600) Reflex ist ein deutlicher Hinweis auf eine Kristallstrukturänderung zu beobachten: Abb. 5.5 zeigt den Unterschied an dieser Position zwischen einer Temperatur unterhalb der Néeltemperatur bei 2 Kelvin und oberhalb bei 3.5 Kelvin. Deutlich ist das Aufspalten in 3 Reflexe zu beobachten: Der größte Teil verbleibt im Hauptreflex, während die zwei Seitenreflexe nur ca. 45 % der Gesamtintensität aufzeigen. Das Intensitätsverhältnis der Seitenreflexe ist im Rahmen des Fehlers 2:1, wobei sich die Verschiebung relativ zum Hauptreflex wie 1:2 verhält.

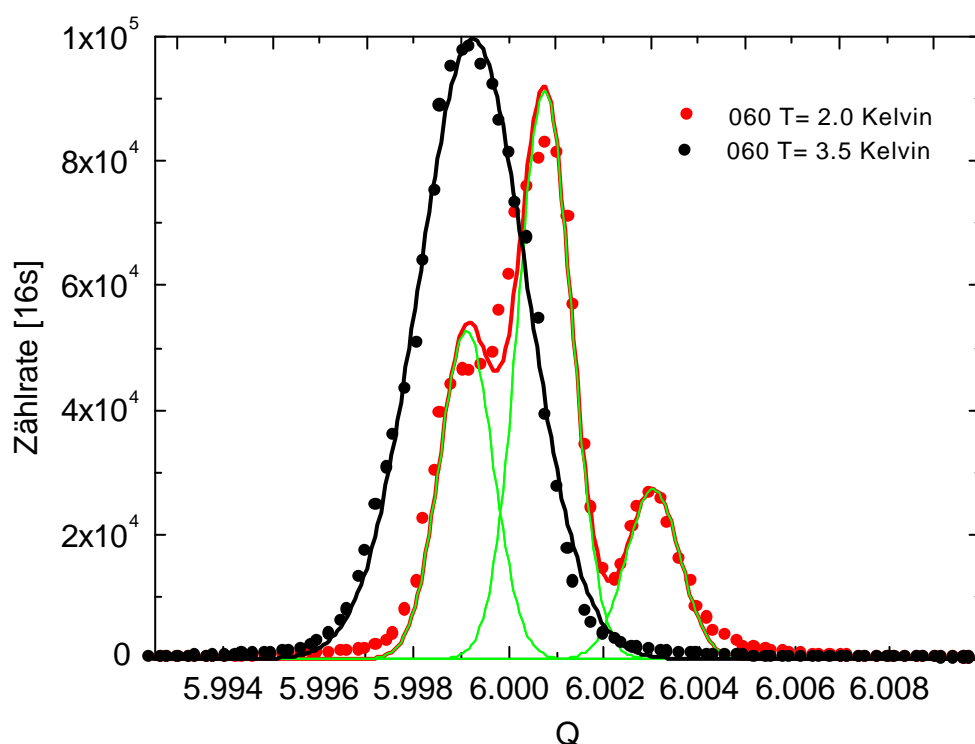


Abb. 5.5: Q-scan vom (600) Reflex des K_2IrCl_6 Einkristalls: Vergleich der Reflexe oberhalb der Néeltemperatur ($T=3.5$ Kelvin) und im antiferromagnetisch geordneten Bereich. Zwei deutliche Effekte können beobachtet werden: Der Reflex spaltet auf und verliert an Halbwertsbreite.

Eine solche Beobachtung wäre bei einer tetragonalen Verzerrung zu erwarten, jedoch stimmt die Existenz des zentralen Reflexes nicht mit diesem Modell überein. Eine mögliche Erklärung ist ein struktureller Phasenübergang erster Ordnung, bei dem eine Hysterese und somit das simultane Auftreten beider Strukturen erwartet werden kann. Neben der Aufspaltung des strukturellen Reflexes ist die Halbwertsbreite des Reflexes oberhalb des magnetischen Phasenüberganges signifikant größer.

Die Annahme einer Gitterverzerrung ins monokline erklärt zwar die drei Reflexlagen, aber die beobachteten Intensitäten und die möglichen Kristallmoden des kubischen Gitters stehen diesem Modell entgegen.

Neben der Aufspaltung des strukturellen (600) Reflexes ist die Halbwertsbreite oberhalb des magnetischen Phasenüberganges signifikant größer (s. Abb. 5.5). Für diese Beobachtung sind innere Spannungen ursächlich, die zu der beschriebenen Verzerrung der Kristallstruktur führen. Um zu einer genaueren Kristallstrukturanalyse zu gelangen, wurde versucht, weitere Reflexe zu vermessen. Allerdings war schon an der (440) Position die Auflösung aufgrund der geringeren Übereinstimmung der Streuwinkel von Probe und Monochromator etwa um den Faktor 2 schlechter. Außer einer signifikanten Verbreiterung des Reflexes konnte an dieser Stelle keine weitere Aussage gewonnen werden, insbesondere kann keine Aufspaltung des Reflexes beobachtet werden.

Im weiteren wurde die Temperaturabhängigkeit des beschriebenen Phänomens genauer untersucht: Zum einen die Lage der Reflexe und zum anderen die Intensität der Seitenreflexe.

Abb. 5.6 zeigt die temperaturabhängige Intensität der Seitenreflexe: Im Rahmen des Messfehlers kann keine Variation der Intensität festgestellt werden. Vielmehr tritt der Reflex unterhalb von 2.95 Kelvin auf, bei 2.9 Kelvin ist schon mehr als 80% der Intensität vorhanden.

Die Lage des Hauptreflexes gibt jedoch ein anderes Bild: Auch hier zeigt sich zwischen 2.95 und 2.9 Kelvin die größte Variation, mit weiter sinkender Temperatur kann jedoch eine weitere Verschiebung beobachtet werden. Eine Änderung der relativen Lage der Seitenreflexe zum Hauptreflex ist im Rahmen des Messfehlers nicht zu beobachten. Die Lage der Reflexe

verschiebt sich somit proportional zu dem Auftreten der Untergittermagnetisierung (s. Kapitel 5.1.1), während die Strukturverzerrung nicht direkt an das Auftreten der Magnetisierung gekoppelt ist. Eine Abschätzung über den Einfluss der beobachteten Gitterverzerrung auf die magnetische Ordnung kann anhand eines Vergleiches mit der Veränderung der Kopplungsstärke durch eine Variation der Gitterkonstante angegeben werden. Die isostrukturelle Substanz $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ weist bei einer um ca. 1% größeren Gitterkonstante eine Verminderung der Kopplungsstärke um ca. 25% auf. Dieses schlägt sich auch in einer von 3.05 auf 2.1 Kelvin reduzierten Néeltemperatur nieder. Die gemessene Verzerrung am Phasenübergang von K_2IrCl_6 ist dagegen um zwei Größenordnungen kleiner. Demzufolge kann die hierdurch verursachte Variation der Kopplungsstärke nur in einer Größenordnung von 50 Millikelvin liegen. Dieser Wert ist gegenüber der ohnehin vorhandenen Anisotropie der Kopplungen in einer Größenordnung von 1 K bedeutungslos.

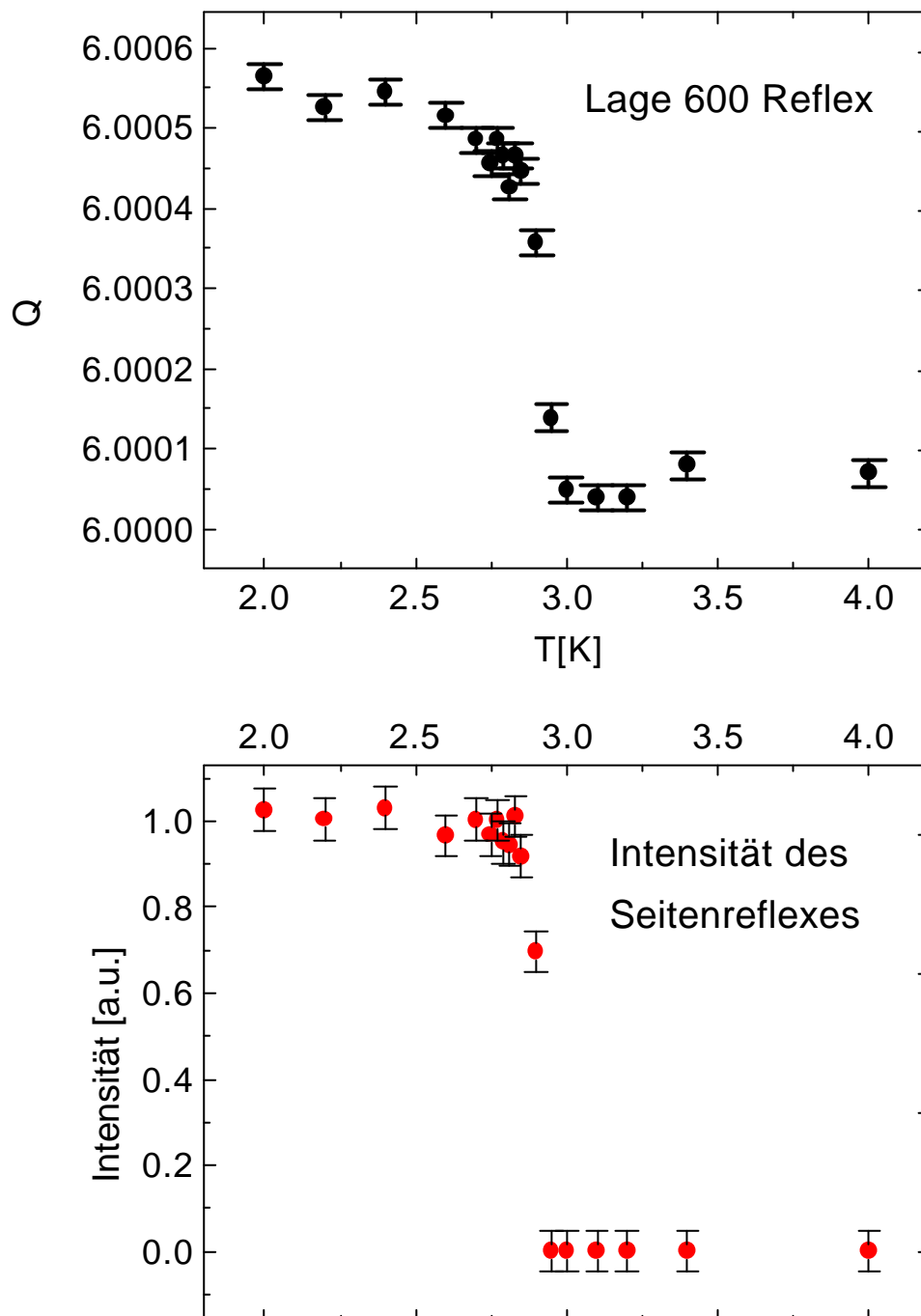


Abb. 5.6: Oben: Darstellung der Verschiebung des strukturellen 600 Reflexes am Phasenübergang von K_2IrCl_6 . Im Rahmen des Messfehlers ist eine der Untergittermagnetisierung proportionale Verschiebung festzustellen. Unten: Temperaturabhängige Intensität des unterhalb von T_N auftretenden Seitenreflexes, der eine Gitterverzerrung aufzeigt. Es kann keine Veränderung der Lage oder Variation der Intensität festgestellt werden. Der Anstieg der Reflexintensität geschieht in einem kleineren Temperaturintervall als die beobachtete magnetische Ordnung. Die Ergebnisse deuten auf einen strukturellen Übergang erster Ordnung hin.

5.2.1 Magnetische Röntgenstreuung

Folgende Effekte wirken sich bei der magnetischen Röntgenstreuung im Vergleich zur Neutronenstreuung vorteilhaft aus:

- Bei der Röntgenstreuung am K_2IrCl_6 tritt kein inkohärenter Untergrund durch die Chloratome auf, da unterschiedliche Isotope hier keinen Einfluss auf die Streukraft besitzen. Auch im Hinblick auf die mögliche Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften von $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ wäre die magnetische Röntgenstreuung interessant, da ein Neutronenstreuexperiment hier aufgrund der zusätzlichen inkohärenten Streuung an den zahlreichen Wasserstoffatomen scheitert.
- Zusätzlich ist die Absorption der Röntgenquanten durch die Iridiumatome nicht in dem Maße dominant, wie bei der Neutronenstreuung.
- Durch die resonante Röntgenstreuung ist zum einen eine Intensitätssteigerung möglich, zum anderen könnte der Momenttransfer auf die Chloratome untersucht werden, indem die Elementselektivität der resonanten Streuung ausgenutzt würde.

Trotz der genannten Vorteile ist nur eine geringe Intensität der magnetischen Reflexe zu erwarten, weil auf das eine magnetische Elektron 216 (!) nichtmagnetische kommen, die nur zur Streuintensität der Strukturreflexe beitragen. In dem beschriebenen Experiment soll untersucht werden, ob die magnetische Streuung mit dieser Methode ausreichende Intensität liefert, so dass weitere Experimente mit der resonanten Röntgenstreuung aussichtsreich wären. Da der Energiebereich des benutzten Diffraktometers nicht im Bereich der interessanten Absorptionskanten von Iridium und Chlor liegt, soll zunächst nur die nichtresonante Streuung untersucht werden.

Bei geringen Messzeiten von 10 Sekunden pro Messpunkt ist auch hier kein magnetischer Reflex zu finden, die Intensität der magnetischen Reflexe kann somit zu weniger als 1 Photon pro Sekunde im Reflexmaximum abgeschätzt werden.

Die magnetische Intensität an der $(1 \frac{1}{2} 0)$ Position wurde mit einer Messzeit von 400 Sekunden pro Messpunkt untersucht. Dies erlaubt eine Abschätzung

der magnetischen Intensität auf etwa 0.7 Ereignisse pro Sekunde. Der Untergrund liegt bei 2 Ereignissen pro Sekunde.

Um das beschriebene Ergebnis noch etwas zu untermauern, kann folgende Überlegung angestellt werden: Der strukturelle (600) Reflex erreicht eine Zählrate von 10^8 Photonen/Sekunde. Berücksichtigt man die schwächere Intensität der magnetischen Reflexe (ca. 10^{-5}) und die in diesem Fall besonders geringe Streukraft der magnetischen Momente (ca. 10^{-3}), so gelangt man zu der oben angegebenen Größenordnung von etwa 1 Ereignis pro Sekunde.

Da das Experiment noch nicht für die Messung der extrem schwachen magnetischen Reflexe optimiert war, bleiben noch einige Möglichkeiten zur Steigerung der Ausbeute:

Der gesamte Fluss kann durch Verwendung einer größeren Blende etwa um den Faktor 16 gesteigert werden.

Auch durch die Gradientenkristalle wäre die Reflexintensität steigerbar.

Der Einsatz des Analysators könnte das Signal/Rauschverhältnis durch eine Senkung des Untergrundes steigern.

Da es an dieser Stelle gelang, zu einer Abschätzung der magnetischen Streuintensität zu gelangen und es sich gezeigt hat, dass mit der nichtresonanten Röntgenstreuung kein erheblicher Intensitätsgewinn gegenüber der Neutronenstreuung erzielt werden kann, wurde in Anbetracht der begrenzten Messzeit eine weitere Optimierung des Diffraktometers für diese Fragestellung abgebrochen.

Die Messung der Kristallstruktur zeigt einen strukturellen Phasenübergang, der den bekannten magnetischen Phasenübergang begleitet.

Die nichtresonante magnetische Röntgenbeugung bietet keinen deutlichen Intensitätsgewinn gegenüber der Neutronenstreuung. Dieser Punkt konnte nicht genauer untersucht werden, da die Messzeit für eine weitergehende Optimierung des Versuchsaufbaus für diese Messung nicht ausreichend war. Dennoch war eine Abschätzung der magnetischen Streuintensität möglich, auf deren Grundlage spätere Experimente mit magnetischer Röntgenstreuung sinnvoll erscheinen.

6. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Mit der vorliegenden Arbeit konnten neue Erkenntnisse über das magnetische Verhalten von K_2IrCl_6 gewonnen werden. Die Substanz wurde als Modellsystem für das Studium der antiferromagnetischen Ordnung auf dem FCC Gitter ausgewählt. Magnetisierungsmessungen an K_2IrCl_6 -Pulver und -Einkristallen zeigen einen feldinduzierten Phasenübergang innerhalb des antiferromagnetisch geordneten Bereichs bei einer Feldstärke von 4 ± 0.5 Tesla an.

Als Voraussetzung für das Studium der Hochfeldphase musste die Besetzung der magnetischen Domänen untersucht werden. Diese konnte anhand von Magnetisierungsmessungen (Kapitel 3.2) erschlossen und durch ein Neutronenstreuexperiment (Kapitel 4.5.2) verifiziert werden.

Die Struktur der Hochfeldphase wurde mit Neutronenstreuexperimenten untersucht. Ein bei der kritischen Feldstärke auftretender magnetischer Reflex an der (100) Position bestätigt die Existenz eines feldinduzierten Phasenüberganges.

Die Struktur der Hochfeldphase kann nicht allein durch die beschriebenen Messungen vollständig festgelegt werden. Ein direkter Beweis für das Auftreten einer multi-q-Struktur wäre durch das Beobachten von höheren harmonischen Reflexen (z.B. $2 \frac{1}{2} 0$ Reflex) möglich. Deren Intensitäten liegen jedoch bei der untersuchten Substanz weit unter der Nachweisgrenze. Es wären bestenfalls Intensitäten von $1/100$ der beobachteten magnetischen Reflexe zu erwarten [For89].

Zwei experimentelle Befunde unterstützen jedoch die Annahme einer Multi-q-Struktur:

- Erstens bleibt das Besetzungsverhältnis zwischen der Typ I und Typ III Struktur in der Hochfeldphase bis zu einer Feldstärke von 14.5 Tesla unverändert. Isolierte magnetische Domänen mit verschiedenen q-Vektoren würden dagegen ein Anwachsen der Besetzung der Typ I Domäne erwarten lassen, da diese im Feld einen Energiegewinn für das System darstellen würde.

- Zweitens liefert die Analyse der Momentrichtung in der Hochfeldphase mit polarisierten Neutronen das Ergebnis, dass die Momente in einer Ebene senkrecht zum externen Feld verbleiben. Für eine solche Momentanordnung ist bei der Annahme einer isolierten Typ I Domäne kein Energiegewinn vorstellbar.

Unter der Annahme einer multi-q-Struktur kann das Verhalten des Systems mit der Einführung eines phänomenologischen biquadratischen Austauschterms beschrieben werden. Als physikalische Ursache für diese Kopplung können Fluktuationen benannt werden [Hen87]. Diese führen in Systemen mit vergleichbaren Frustrationseffekten auch zur Stabilisierung spezifischer magnetischer Strukturen. Als Beispiele können die magnetischen Systeme CsCuCl_3 [Jac98] und RbFeCl_3 [Shi00] angegeben werden. Demnach wurde in K_2IrCl_6 erstmalig eine fluktuationsstabilisierte magnetische Phase des FCC Gitters beobachtet.

Die Untersuchung der feldabhängigen magnetischen Struktur in K_2IrCl_6 eröffnet somit einen experimentellen Zugang zu Fluktuationseffekten in der FCC-Symmetrie.

Durch die vorgestellte Modellrechnung kann aus den Messdaten eine fundierte Abschätzung der Stärke der biquadratischen Austauschwechselwirkung erhalten werden.

Die Frage nach der Ordnung des Phasenüberganges ohne äußeres Feld lässt sich durch die neu gewonnenen Erkenntnisse nicht endgültig beantworten.

Die Ergebnisse deuten aber auf einen Übergang zweiter Ordnung hin:

- Magnetisierungsmessungen zeigen keine Hysterese am Phasenübergang auf.
- Messungen des Ordnungsparameters mit Neutronen zeigen bis zu einer Untergittermagnetisierung von 15 % des beobachteten Maximalwertes kein Anzeichen für eine diskontinuierliche Änderung.

Ein Übergang, der schwach erster Ordnung ist, kann jedoch weiterhin nicht ausgeschlossen werden. Insbesondere die Beobachtung der strukturellen Verzerrung, die den magnetischen Phasenübergang begleitet, spricht für ein

solches Verhalten.

Der Einfluss der gemessenen Kristallstrukturverzerrung auf die Kopplung zwischen den Momenten kann jedoch im Vergleich zur vorhandenen Anisotropie vernachlässigt werden.

Interessant wäre an dieser Stelle eine weitergehende Untersuchung der kritischen Streuung, welche jedoch eine deutliche Verbesserung der experimentellen Rahmenbedingungen erfordern würde. Durch die Kombination einer deutlich größeren Probe mit einem höheren Neutronenfluss wäre die Signalausbeute hinreichend steigerbar.

Als letzter Punkt sind das Ergebnis der Bestimmung der kritischen Exponenten zu nennen. Die Messgenauigkeit des vorgestellten Neutronenstreuexperimentes reicht auch unter der Annahme eines Überganges zweiter Ordnung nicht aus, um den von Bak et al. [Bak76] für das System angegebenen kritischen Exponenten von $\beta=0.38$ eindeutig zu bestätigen. Auch an dieser Stelle bleibt zunächst der Wunsch nach ausreichender Intensität unerfüllt. Eventuell kann die neue Technik der resonanten Röntgenstreuung an dieser Stelle eine Lösung darstellen.

7. Literaturliste

- [Ann90] A. J. Annala, K. N. Clausen, P. A. Lindgård, O. V. Lounasmaa, A. S. Oja, K. Siemensmeyer, M. Steiner, J. T. Tuoriniemi, H. Weinfurter, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 1421
- [And73] P. W. Anderson, *Mat. Res. Bull.* **8** (1973) 153
- [Bai59] C. A. Bailey, P. L. Smith, *Phys. Rev.* **114** (1959) 1010
- [Bac75] G. E. Bacon, *Neutron Diffraction*, Oxford 1975
- [Bak76] P. Bak, D. Mukamel, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5087
- [Bou98] R. Bouchard, D. Hupfeld, T. Lippmann, J. Neufeind, H.B. Neumann, H. F. Poulsen, U. Rütt, T. Schmidt, J.R. Schneider, J. Süssenbach, M. von Zimmermann, *J. Synchrotron Rad.* **5** (1998) 90
- [Bro86] P. J. Brown, *Physica* **137B** (1986) 31
- [Bro77] D. B. Brown, Van H. Crawford, J.W Hall, W.E. Hatfield J. *Phys. Chem.* **81** (1977) 1303
- [Coo59] A. H. Cooke, R. Lazenby, F. R. McKim, J. Owen, W. P. Wolf, *Proc. Roy. Soc. London Sect. A* **250** (1959) 97
- [Die89] H. T. Diep, H. Kawamura, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 7019
- [Fon68] S. Foner, E. J. McNiff, *Rev. Sci. Instrum.* **39** (1968) 171
- [For89] E. M. Forgan, E. P. Gibbons, K. A. Mc Ewen, D. Fort, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 470
- [Gie86] T. M. Giebultowicz *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57** (1986) 1287
- [Gme78] Deutsche chemische Gesellschaft (Hrg.), 8th edn, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 67 (1978) 102
- [Gre79] G. S. Greest, E. G. Gabl, *Phys. Rev.* **43** (1979) 1182
- [Gri59] J. H. E. Griffiths, J. Owen, J. G. Park, M. F. Partridge, *Proc. Roy. Soc. A*, **250** (1959) 84
- [Haa62] D. ter Haar, M. E. Limes, *Philos. Trans. R. Soc. London* **254** (1962) 521; **255** (1962) 1
- [Har65] E. A. Harris, J. Owen, *Proc. Roy. Soc. A* **289** (1965) 122
- [Hen87] C. L. Henley, *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 3962
- [Hen98] C. L. Henley, *Phys. Rev* **81** (1998) 5221

- [Hut67] M. T. Hutchings, C. G. Windsor, Proc. Phys. Soc. **91**, (1967) 928
- [Jac98] A. E. Jacobs, T. Nikuni, J. Phys. Condens. Matter **10** (1998) 6405
- [Jud59] B. R. Judd, Proc. Roy. Soc. A **250** (1959) 110
- [Kel97] A. Kelnberger, Ph. D. thesis, TU-Berlin, 1997
- [Lin70] A. J. Lindop, J. Phys. C **3** (1970) 1984
- [Lyn76] J. W. Lynn, G. Shirane, Phys. Rev. **37** (1976) 154
- [Mez76] F. Mezei, Comm. Phys. **1** (1976) 81
- [Min68] V. J. Minkiewicz, G. Shirane, B. C. Frazer, R. G. Wheeler, P. B. Dorian, J. Phys. Chem. **29** (1968) 881
- [Moo69] R. M. Moon, T. Riste, W. C. Koehler, Phys. Rev **181** (1969) 920
- [Mos79] D. Moses, M. Sutton, R. L. Armstrong, P. P. M. Meincke, J. Low Temp. Phys. **36** (1979) 587
- [Muk76] D. Mukamel, S. Krinsky, Phys. Rev. B **13** (1976) 5065
- [Ogu85] T. Oguchi, H. Nishimori, Y. Taguchi, J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985) 4494
- [Oja93] A. S. Oja, H. E. Viertiö, Phys. Rev. B **47** (1993) 237
- [Oja97] A. S. Oja, O. V. Lounasmaa, Rev. Mod. Phys. **69** (1997) 1
- [Pha79] M. K. Phani, J. L. Lebowitz, M. H. Khalos, C. C. Tsai, Phys. Rev **42** (1979) 577
- [Ram94] A. P. Ramirez, Annu. Rev. Mater. Sci. **24** (1994) 453
- [Ris98] C. Rischel, K. Lefmann, J. Magn. Magn. Mater. **177-181** (1998) 775
- [Rös77] K. Rössler, J. Winter, Chem. Phys. Lett, **46** (1977) 566
- [See88] S. S. Seehra, T. M. Giebultowicz, Phys. Rev. B **38** (1988) 11898
- [Shi00] H. Shiba, T. Nikuni, A. E. Jacobs, J. Phys. Soc. Japan **69** (2000) 1484
- [Sma52] J. S. Smart, Phys. Rev. **86** (1952) 968
- [Sma66] J. S. Smart, Effective Field Theories of Magnetism, Saunders, Philadelphia & London (1966)
- [Smi66] H. G. Smith, G. E. Bacon, J. Appl. Phys. **37** (1966) 979

- [Vil80] J. Villian, R. Bidaux, J. P. Carton, R. Conte, J. Phys. (Paris) **41** (1980) 1263
- [Wen96] C. Wengel, C. L. Henley, A. Zippelius, Phys. Rev. B **53** (1996) 6543
- [Whe68] R. G. Wheeler, F. M. Reames, E. J. Wachtel, J. Appl. Phys. **39** (1968) 915
- [Wil77] H. W. Willemsen, R. L. Armstrong, P. P. M. Meincke, J. Low. Temp. Phys. **26** (1977) 299
- [Wyc65] W. G. Wyckoff, Crystal Structures, 2nd edn (Interscience, New York, 1965), Vol. 3, p.339

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht in:

M. Meschke, S. Marquard, K. Siemensmeyer, J. Magn. Magn. Mater., „Field induced phase transition in a type III antiferromagnet“, accepted

K. Siemensmeyer, M. Meschke, Physica B, „Polarisation analysis for the determination of magnetic structures in high magnetic fields“, accepted

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, die maßgeblich zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere bei

Herrn Prof. Dr. Steiner für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und für die von ihm geschaffenen hervorragenden Rahmenbedingungen am HMI.

Herrn Prof. Dr. Meissner, der neben der Übernahme des Zweitgutachtens die Probenumgebung für die Neutronenstreuexperimente zur Verfügung stellte und zur Not immer den richtigen O-Ring hervorzauberte.

Herrn Dr. K. Siemensmeyer, der den größten Anteil bei der Betreuung dieser Arbeit übernommen hat, jederzeit als kompetenter Ansprechpartner zur Verfügung stand, mich in die Geheimnisse der Diffraktionsexperimente eingeweiht hat und in ideenreichen Diskussionen zur Klärung zahlreicher Probleme beigetragen hat.

Frau Dr. U. Schotte, die mir durch viele Diskussionen geholfen hat und mir darüber hinaus das magnetische System CsCuCl_3 nahegebracht hat, das sich im Vergleich zu K_2IrCl_6 im Neutronenstreuexperiment als deutlich weniger widerspenstig erwies.

Herrn H. Schneider für seine unverzichtbare Hilfe bei dem Aufbau der Neutronenstreuexperimente.

Frau Dipl. Phys. S. Marquard, für die förderliche Zusammenarbeit bei den Magnetisierungsmessungen mit dem SQUID-Magnetometer.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei **Renate** und **Eckhard** für die liebevolle Unterstützung in allen Lebenslagen.

Lebenslauf

Matthias Meschke

Markelstr. 15

12163 Berlin

geboren am 16. August 1968

in Herford

- | | |
|-------------|--|
| 1978-87 | Gymnasiast des Immanuel Kant Gymnasiums in Bad Oeynhausen |
| 05/87 | Abitur mit den Leistungsfächern Mathematik und Physik |
| 09/87-4/89 | Zivildienst auf der Unfallstation des Krankenhauses Bad Oeynhausen |
| 04/89-10/91 | Grundstudium an der TU-Berlin |
| 10/91-02/97 | Hauptstudium an der TU-Berlin |
| 03/93-10/93 | Studentische Hilfskraft am Institut für Angewandte Geophysik |
| 07/95-12/96 | Studentische Hilfskraft am Hahn-Meitner-Institut Berlin |
| seit 02/97 | Diplomphysiker mit dem Abschluss der Hauptdiplomprüfung |
| seit 04/97 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Steiner am Hahn-Meitner-Institut Berlin |

Berlin, den 20.12.2000