



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG
Institut für Festkörperforschung

**Feldinduzierte
magnetische Phasenübergänge
an Hämatit-(α -Fe₂O₃)-Einkristallen**

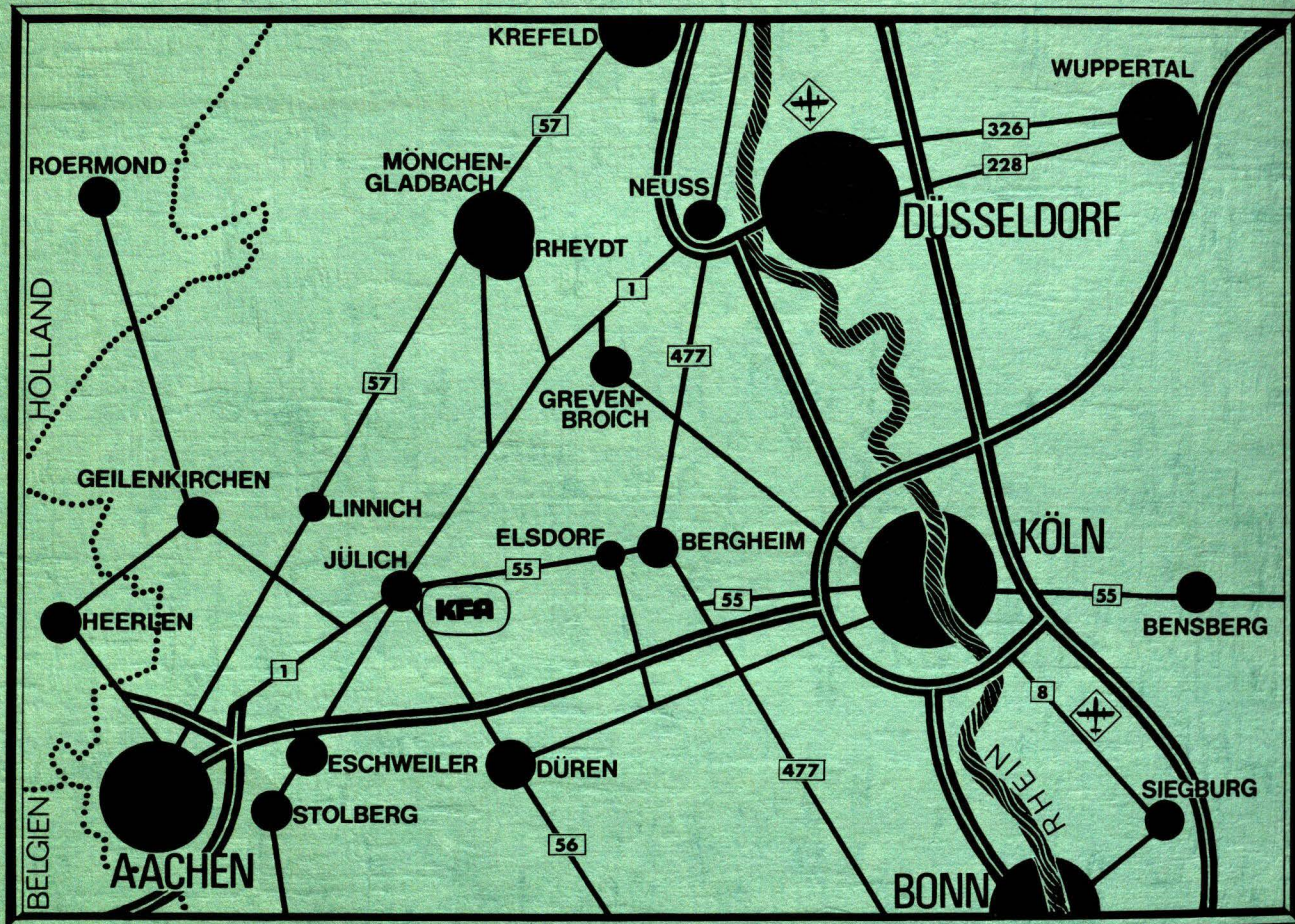
Eine Neutronenbeugungsuntersuchung

von

J. Hönigsmid

Jül - 1233
August 1975

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1233

Institut für Festkörperforschung Jül - 1233

Dok.: Magnetic Phase Transition
Hematite - Magnetic Structure
Hematite - Morin Transition
Neutron Diffraction

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Feldinduzierte magnetische Phasenübergänge an Hämatit-(α -Fe₂O₃)-Einkristallen

Eine Neutronenbeugungsuntersuchung

Mitteilung aus dem Mineralogischen Institut der Universität Bonn
Außenstelle für Neutronenbeugung
in Zusammenarbeit mit der Kernforschungsanlage Jülich GmbH (IFF, ZEL, ZFR, ZAT)

von

J. Hönigschmid

Förderungsvorhaben des Bundesministeriums für Forschung und Technologie

D 5 (Diss. Uni. Bonn)

Field-induced magnetic phase transitions in hematite-(α -Fe₂O₃)-single crystals.

A neutron diffraction investigation.

By Johannes Hönigsmid

Abstract:

The magnetic structure of single crystals of hematite was studied in magnetic fields above and below the second magnetic phase transition (Morin-transition) by means of elastic neutron diffraction. The dependence of the phase transition on temperature (from 220 K to 265 K) and on fieldstrength (up to 70 kG) yields a value of $9.6 \cdot 10^5$ erg/cm³ for the latent heat of the Morin-transition. The results are compared with the phenomenological theory of Dzyaloshinskii.

From experiments in which we apply the field in two different directions in the trigonal basal plane (parallel and perpendicular to one of the twofold axis) we find trigonal domains above the Morin-transition. These domains disappear at fields higher than 10 kG.

Below the Morin-transition one finds two domains when an external field is applied. The two magnetisation directions have a mirror plane, which is given from the direction of the external magnetic field and the trigonal axis. The moments remain in a plane perpendicular to the field during the field-induced movement.

The superconducting magnet and the gas flow insert cryostat is described.

Feldinduzierte magnetische Phasenübergänge an Hämatit-(α -Fe₂O₃)-Einkristallen

Eine Neutronenbeugungsuntersuchung
von Johannes Hönigschmid

Kurzfassung

Die magnetische Struktur von Hämatit-Einkristallen ober- und unterhalb des zweiten magnetischen Phasenübergangs (Morin-Übergang) wurde unter dem Einfluß eines äußeren Magnetfeldes mit Hilfe der elastischen Neutronenbeugung untersucht. Aus der Abhängigkeit des Phasenüberganges von der Temperatur (von 220 bis 265 K) und der Feldstärke (bis 70 kG) erhält man eine latente Wärme des Morin-überganges von $9.6 \cdot 10^5$ erg/cm³. Die Ergebnisse werden mit der phänomenologischen Theorie von Dzyaloshinskii verglichen.

Die Experimente mit zwei verschiedenen Feldrichtungen in der trigonalen Basisebene (parallel und senkrecht zu einer der zweizähligen Achsen) zeigen, daß oberhalb des Morin-überganges trigonale Domänen existieren, die bei Feldern über 10 kG verschwinden.

Unterhalb des Morinübergangs werden im wachsenden Feld zwei Domänen beobachtet, deren Magnetisierungsrichtungen spiegelbildlich zu einer Ebene liegen, die durch die Richtung des äußeren Feldes und die trigonale Achse aufgespannt wird. Die Momente bleiben während der feldinduzierten Bewegung in einer Ebene senkrecht zur Feldrichtung.

Es wird der supraleitende Magnet und der verwendete Verdampferkryostat beschrieben.

INHALTSVERZEICHNIS	Seite
1. Übersicht und Einführung	5
1.1 Kristallstruktur des Hämatit	5
1.2 Magnetische Eigenschaften des Hämatit	7
1.3 Feldinduzierte magnetische Phasenübergänge am Hämatit	9
1.4 Aufgabenstellung	11
2. Experimentelle Anordnung	15
2.1 Neutronendiffraktometer	15
2.2 Verdampferkryostat für den Bereich 2 bis 300 K	17
2.2.1 Kryostatbeschreibung und Handhabung	17
2.2.2 Temperaturregelung und -messung	21
2.2.3 Probenhalterung	24
2.3 Supraleitender Magnet	27
2.3.1 Beschreibung	27
2.3.2 Betriebsdaten	30
3. Experimente	37
3.1 Grundlagen der Meßmethodik	37
3.1.1 Streuung von Neutronen in magnetischen Kristallen	37
3.1.2 Magnetische Bereichsstruktur (Domänen) und mag- netische Streuintensität	39
3.1.3 Magnetische Reflexe im Hämatit	42
3.1.4 Auswahl der Zonen für die Messung	47
3.1.5 Definitionen	49
3.2 Beschreibung der Einkristallproben	51
3.2.1 Herkunft und makroskopische Beschreibung	51
3.2.2 Mikroskopische Beschreibung der Kristalle	54
3.3 Messung der Temperatur- und der Feldabhängig- keit der Reflexintensitäten	61
3.3.1 Allgemeines	61
3.3.2 Temperaturabhängigkeit der integrierten Inten- sitäten der Reflexe der Zone [010]	62
3.3.3 Feldabhängigkeit der integrierten Intensitäten der Reflexe der Zone [010]	65

	Seite
4. Ergebnisse	71
4.1 Temperaturabhängigkeit der Momentrichtungen	71
4.1.1 Temperaturabhängigkeit des Polarwinkels χ_M	71
4.1.2 Temperaturabhängigkeit des Azimuts ϕ_M	71
4.2 Feldabhängigkeit der Momentrichtungen	75
4.2.1 Feldabhängigkeit bei Raumtemperatur $T > T_M$	75
4.2.2 Feldabhängigkeit des Polarwinkels χ_M und die kritische Feldstärke bei verschiedenen Temperaturen $T < T_M$	77
4.2.3 Bewegung der Momentrichtungen als Funktion der Feldstärke bei Temperaturen $T < T_M$	78
5. Diskussion	83
5.1 Phänomenologische Theorie	83
5.2 Phasenübergang 1.Ordnung	86
6. Zusammenfassung	91
6.1 Magnetische Eigenschaften des Hämatit	91
6.2 Ergebnisse dieser Arbeit	92
6.3 Ausblick	93
7. Anhang	95
7.1 Kohärenz und sekundäre Extinktion	95
7.2 Umrechnung der magnetischen, makroskopischen (Massen-) Größen in mikroskopische (atomare) Größen	95
7.2.1 Magnetisierung und magnetisches Moment	95
7.2.2 Beträge der Vektoren $\vec{m}$ und $\vec{l}$	96
7.3 Ableitung der impliziten Gleichungen für den Polarwinkel χ_M , den Winkel γ zwischen den gekanteten Momenten und der Feldstärke	98
8. Literaturverzeichnis	101

1. ÜBERSICHT UND EINFÜHRUNG

1.1 Kristallstruktur des Hämatit

Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ist ein Vertreter der Übergangsmetall-Sesquioxide. Er kristallisiert isomorph mit Korund, Al_2O_3 , mit rhomboedrischer Symmetrie in der Raumgruppe $R\bar{3}c - D_{3d}^6$. In der Tabelle 1 sind die wichtigsten kristallographischen Daten zusammengestellt. Die Kristallstruktur ist in der Abb. 1 abgebildet.

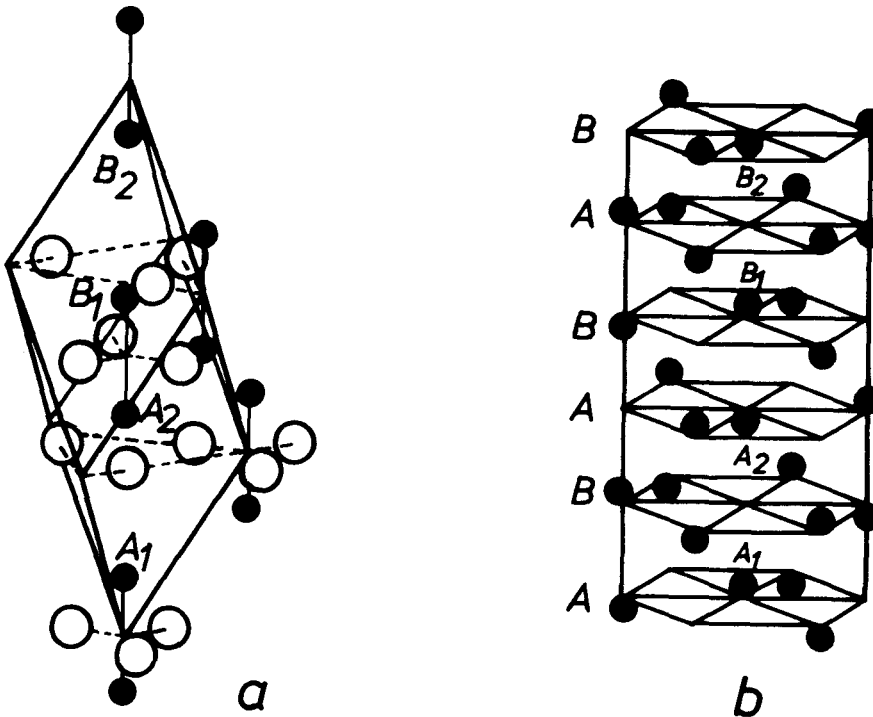


Abb. 1: Kristallographische Struktur des Hämatit.

- a) Rhomboedrische Elementarzelle mit vier Fe-Atomen längs der $[111]$ - Achse
- b) Hexogonale Elementarzelle mit vier Fe-Atomen längs der $[001]$ - Achse. Es sind nur die Fe-schichten gezeigt.

Die Sauerstoffionen bilden ein verzerrt hexogonaldichtest gepacktes Gitter ($c/a = 1.362$). Zwischen den Sauerstoffschichten sind die kleinen Fe^{3+} -Ionen in Schichten angeordnet; sie treten geringfügig nach unten und oben aus den Ebenen heraus. Jedes Eisenion hat sechs Sauerstoffionen in einer oktaedrischen

Tabelle 1: Kristalldaten des Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Raumgruppe: $R\bar{3}c - D_{3d}^6$	
Rhomboedrisch	Hexagonal
Punktlagen:	$(0,0,0; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}) +$
Fe^{3+} : $(4c) \pm (uuu; \frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}+u)$ O^{2-} : $(6e) \pm (v, \frac{1}{2} - v, \frac{1}{4})$  $u = .355 \quad v = .550$	$(12c) \pm (00u; 0,0,u + \frac{1}{2})$ $(18e) \pm (v0\frac{1}{4}; 0v\frac{1}{4}; \bar{v}\bar{v}\frac{1}{4})$ $u = .355 \quad v = .300$
Gitterkonstanten:	
$a_o = 5.4135 \text{ \AA}$ $\alpha = 55.28^\circ$	$a_o = b_o = 5.035 \text{ \AA}, c_o = 13.72 \text{ \AA}$
Formen: Skalenoeder + Rhomboeder: z.B. $\{32\bar{5}4\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}4\}$ Typus Elba, rundlich Rhomboeder: z.B. $\{10\bar{1}1\}$ Typus Altenberg, würfelig Rhomboeder + hexagonales Prisma II. Stellung + hexagonale Dipyramide II. Stellung und Basis: z.B. $\{01\bar{1}2\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{11\bar{2}3\}$, $\{10\bar{1}4\}$, $\{0001\}$ bei niedriger Temperatur, flach	
Literatur: International Tables (1952), Klockmann , Lehrbuch der Mineralogie (1967) Wyckoff, Crystal Structures (1967)	

Umgebung benachbart. Es treten zwei verschiedene Sauerstoff-Eisenabstände auf. Dabei ist der Abstand zwischen den Kationen und Anionen eines Pseudomoleküls (siehe Abb. 2) mit $2.06 \text{ \AA}$ et-

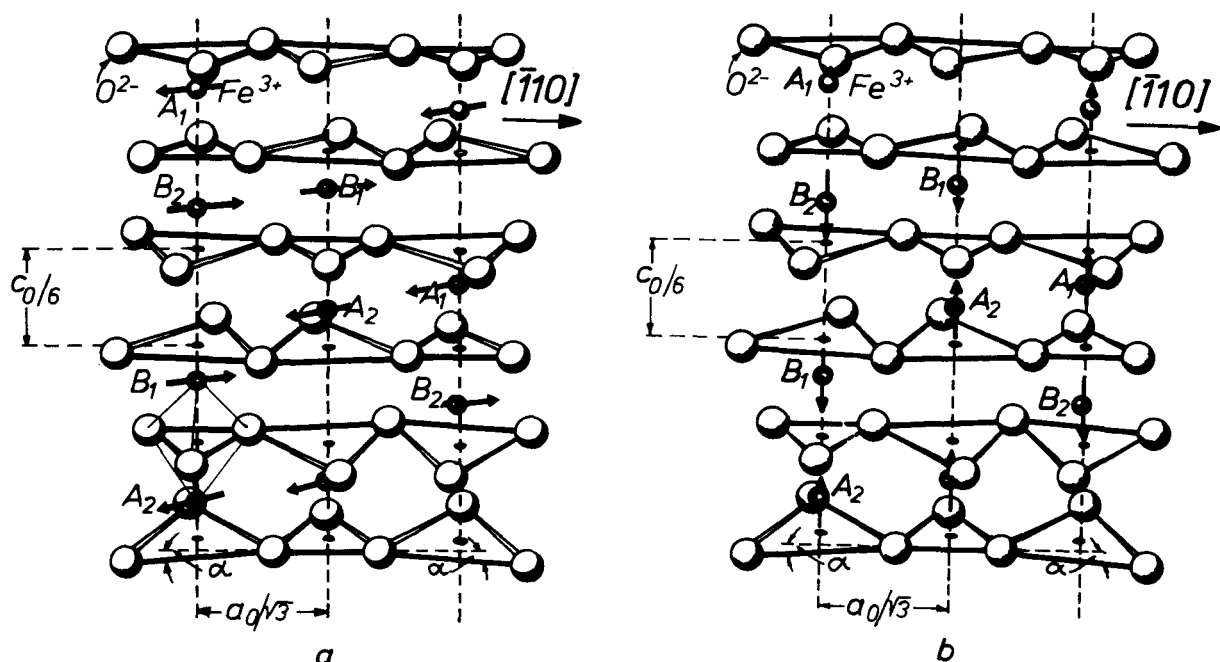


Abb. 2: Magnetische Strukturen des Hämatit nach Shull (a.a.O.)

- a) Hochtemperaturphase, die Spins liegen parallel zur zweizähligen Symmetrieachse in der Basisebene. Die dünnen Linien verbinden ein Pseudomolekül.
- b) Tieftemperaturphase, die Spins sind parallel zur C-Achse.

was größer als der Abstand $1.91 \text{ \AA}$ zwischen einem Kation und seinen nächsten drei Anionennachbarn außerhalb der pseudomolekularen Gruppe. Gute und chemisch reine Einkristalle kommen in der Natur häufig, z.B. auf der Insel Elba, vor, so daß neben den synthetischen auch natürliche Einkristalle zu Untersuchungen herangezogen werden können.

1.2 Magnetische Eigenschaften des Hämatit

Einen Überblick über die Erforschung der magnetischen Eigenschaften des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ geben Jacobs et al. (1971). Hämatit besitzt im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 968 K ein schwaches (ferro-)magnetisches Moment. Dieses Moment ist uner-

klärlich klein: $5 \cdot 10^{-3} \mu\text{B}/\text{Fe}^{3+}$ -Ion oder $2 \text{ emu}/\text{cm}^3$, denn die unaufgefüllte 3d-Schale im Fe^{3+} mit fünf ungepaarten Elektronen, sollte zu einer starken spontanen Magnetisierung führen ($\sim 5 \mu\text{B}/\text{Fe}^{3+}$ -Ion). Das schwache Moment verschwindet, wenn man die Morin-Punkt genannte Temperatur von 260 K unterschreitet (Morin (1950) und Guillaud (1950)).

Zur Klärung der magnetischen Eigenschaften des Hämatit haben besonders drei Forscher beigetragen: Néel (1949), der postulierte, daß Hämatit ein Antiferromagnet sei, Shull et al. (1951), die mit Neutronenbeugungsexperimenten die Richtigkeit dieser Auffassung nachwiesen und schließlich Dzyaloshinskii (1957), der zur Deutung des schwachen Ferromagnetismus eine phänomenologische Theorie entwickelte.

Néel erklärte das magnetische Verhalten mit der antiferromagnetischen Anordnung der Eisenmomente im Hämatit. Danach heben sich die magnetischen Momente je zweier Fe^{3+} -Ionen auf, so daß kein resultierendes Moment übrig bleibt. Der schwache Ferromagnetismus schien Néel parasitär, d.h. keine homogene Eigenschaft des Hämatit zu sein.

Die magnetischen Strukturen des Hämatit von Shull et al. (a.a.O.) finden sich in der Abb. 2. Die Messungen an Pulvern zeigen, daß Hämatit unterhalb $T_N = 968 \text{ K}$ eine antiferromagnetische Anordnung der Eisenmomente besitzt, die oberhalb der Morintemperatur (260 K) senkrecht zur trigonalen Achse stehen (Abb. 2a), unterhalb parallel zu dieser Achse ausgerichtet sind (Abb. 2b). Die Fe^{3+} -Ionen einer Schicht richten ihre Momente untereinander parallel, während sich die Spinrichtung von Schicht zu Schicht umkehrt. In Übereinstimmung mit Néels Modell konnten Shull et al. $5 \mu\text{B}/\text{Fe}^{3+}$ als Sättigungsmoment der Fe-Ionen eines Untergitters bestätigen.

In der dritten Arbeit entwickelte Dzyaloshinskii (1957) eine phänomenologische Theorie des schwachen Ferromagnetismus. In ihr zeigt er, daß das Auftauchen von Ferromagnetismus eines sonst antiferromagnetischen Stoffes, durch die Knickung der beiden antiferromagnetischen Untergittermagnetisierungen gegeneinander zustande kommen kann. Dieser Mechanismus war

schon früher von Borovik-Romanov und Orlova (1957) vorgeschlagen worden. Die Neigung der Momente kann man nur in bestimmten magnetischen Raumgruppen erwarten, in denen das resultierende ferromagnetische Moment invariant gegen die Symmetrioperationen der Raumgruppe ist. Beim Unterschreiten des Morinpunktes ändert sich die magnetische Symmetrie des Systems, ein resultierendes ferromagnetisches Moment ist symmetriebedingt verboten.

Dzyaloshinskii fügt der freien Enthalpie einen Term hinzu, der antisymmetrisch bezüglich eines Austausches der beiden Untergittermagnetisierungen ist.

Zwei weitere Arbeiten galten dem Ausbau der Theorie:

Moriya (1960) entwickelte ein mikroskopisches Bild zur Theorie Dzyaloshinskiis, wonach der Term in der freien Enthalpie des Hämatits, der die geforderten Eigenschaften zeigt, seinen Ursprung in einer antisymmetrischen, anisotropen Spin-Wechselwirkung hat. Sie ist das Ergebnis eines Mischeffektes aus der Spin-Bahn-Kopplung und der Heisenbergschen Austauschwechselwirkung.

Auf der phänomenologischen Seite erkannte Kanamori (1963), daß die Änderung der Magnetisierungsrichtung beim Durchschreiten des Morinpunktes, auf einen Vorzeichenwechsel der Anisotropie-Energie bei etwa dieser Temperatur zurückzuführen sei.

1.3 Feldinduzierte, magnetische Phasenübergänge im Hämatit

Foner (1964) beschreibt ein antiferromagnetisches Resonanzexperiment an Hämatit. In ihm wird ein Magnetfeld parallel zur trigonalen Achse angelegt. Unterhalb des Morinpunktes, in der antiferromagnetischen Phase, kann durch eine kritische Feldstärke das schwach ferromagnetische Moment induziert werden. In diesem Spin-Flop-Übergang, bleiben die Untergittermagnetisierungen zunächst - bei steigendem Feld - in der trigonalen Achse. Erreicht man das kritische Feld, das im wesentlichen durch die Austausch- und Anisotropie-Energie gegeben ist, so springen die Momente in einem Phasenübergang 1. Ordnung in die Basisebene, Néel (1936).

Kaczér und Shalnikova (1964) berichten von magnetischen Drehmomentmessungen, bei denen das äußere Feld senkrecht zur ausgezeichneten, trigonalen Achse gerichtet war. Auch sie finden einen Phasenübergang aus der antiferromagnetischen in die schwach ferromagnetische Phase. Dieser Phasenübergang läßt sich durch den Dzyaloshinskii-Term in der freien Enthalpie erklären. Danach bewirkt das Feld eine langsame Drehung der Eisenmomente aus der trigonalen Achse heraus. Die Drehachse ist die Feldrichtung in der Basisebene. Haben die Momente die Basisebene erreicht, so tritt der schwache Ferromagnetismus auf.

In der Abb. 3 sind diese Ergebnisse schematisch dargestellt.

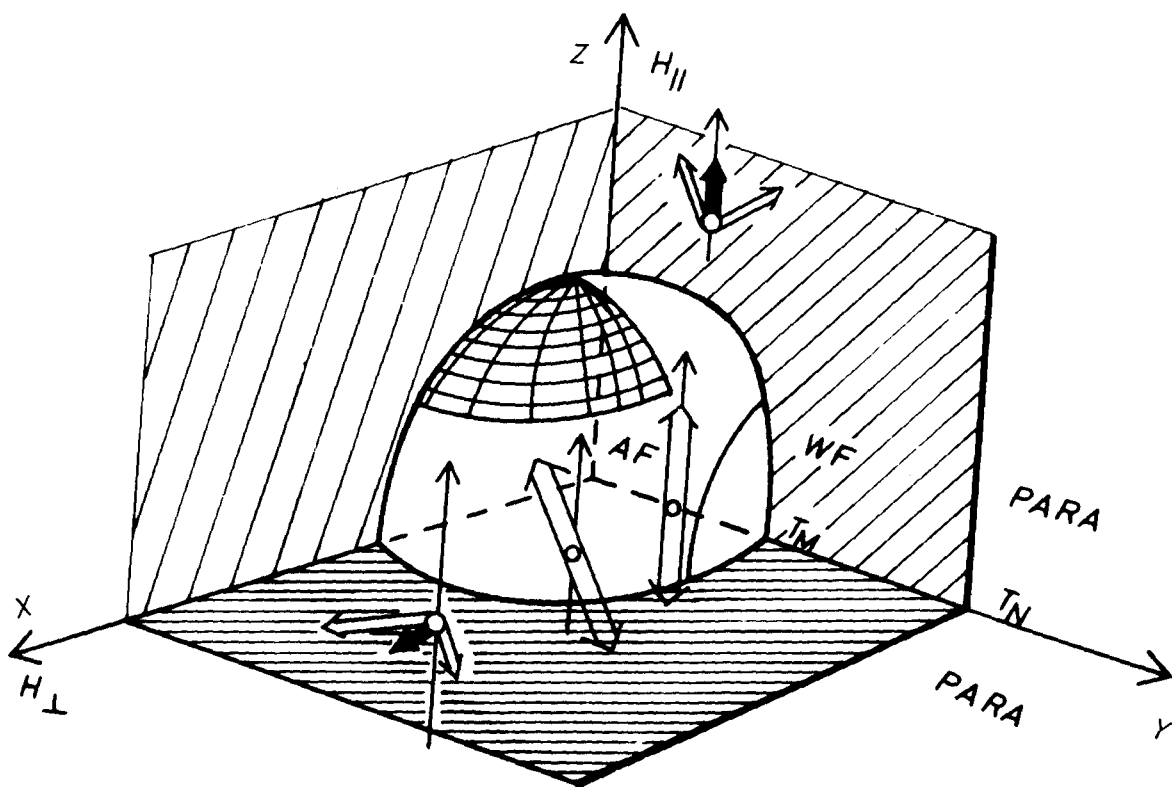


Abb. 3: Magnetische Phasenübergänge des Hämatit. Die trigonale Achse ist parallel zur Z-Achse zu denken. Ein Punkt der gewölbten Phasengrenzfläche charakterisiert eine bestimmte Feldrichtung, eine kritische Feldstärke und eine bestimmte Temperatur.

Ozhogin und Shapiro (1969) und Foner und Shapira (1969) bestätigen die beiden kritischen Felder als Funktion der Temperatur über den ganzen Bereich von 4.2 K bis zum Morinpunkt.

Mit diesen Felddaten sind sie in der Lage, die Temperaturabhängigkeit der Anisotropie-Energie anzugeben. In diesen Arbeiten zeigt sich, daß der ursprünglich von Dzyaloshinskii vorgeschlagene Ausdruck für die freie Enthalpie ergänzt werden muß: In der Entwicklungsreihe der Anisotropie-Energie muß ein weiteres Entwicklungsglied hinzugenommen werden. Dies führt zu zwei Anisotropiekonstanten, deren wichtigste Folge darin liegt, daß nunmehr auch der Quersfeldübergang (Feld senkrecht zur trigonalen Achse) als ein Übergang 1. Ordnung anzusehen ist, Jacobs et al. (a.a.O.). Die Theorie wurde durch weitere magnetische Messungen, Nielsen et al. (1972) bestätigt, es zeigt sich sogar, daß sie in der Lage ist, auch dann die Verhältnisse exakt zu beschreiben, wenn man zu Feldrichtungen übergeht, die einen Winkel mit der trigonalen Achse einnehmen, Voigt (1972). Weitere theoretische Folgerungen ziehen Morrison et al. (1973). Sie behaupten, daß bei bestimmten Neigungsrichtungen des Feldes und bei bestimmten Temperaturen der Phasenübergang seine Ordnung ändere. In dem schraffierten Teil der Phasengrenzfläche in der Abb. 3 soll der Übergang 2. Ordnung sein, während er sonst überall auf der Fläche 1. Ordnung ist.

1.4 Aufgabenstellung

Die Magnetisierungsmessungen können nur die ferromagnetische Komponente der Magnetisierung in Richtung des angelegten Feldes messen. Die elastische Neutronenbeugung ermöglicht es, sowohl ferro- als auch antiferromagnetische Spinanordnungen zu analysieren und ihre Orientierung im Kristall festzulegen. Die Nachweisgrenze für magnetische Momente mit unpolarisierten Neutronen liegt etwa bei $0.5 \mu\text{B}/\text{Atom}$. Die ferromagnetische Komponente des Hämatit in der Größenordnung $10^{-2} \mu\text{B}/\text{Atom}$ kann in unserer Anordnung nicht beobachtet werden.

Unsere Messungen konzentrieren sich daher auf die Orientierung und den Einfluß eines Feldes auf die Drehung der antiferromagnetischen Komponente der Momente (antiferromagnetischer Vektor).

Über den Dzyaloshinskii-Term in der freien Enthalpie sind die Feldabhängigkeiten der antiferromagnetischen und der ferromagnetischen Komponenten verbunden. Der Winkel χ_M , den der anti-

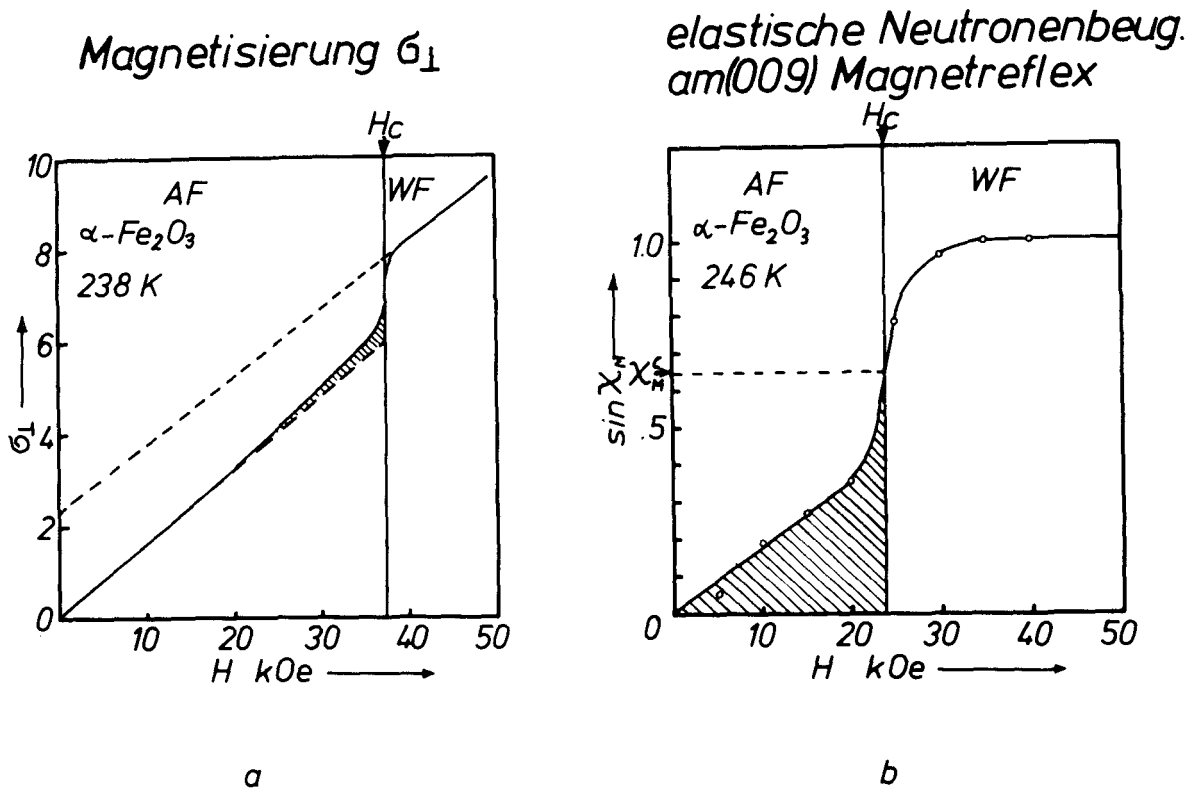


Abb. 4: Vergleich der Magnetisierungsmessung mit der elastischen Neutronenbeugung

a) Feldabhängigkeit der Magnetisierung senkrecht zur trigonalen Achse. Nach Jacobs et al. (a.a.O., Abb. 6b)

b) Feldabhängigkeit der normierten Braggreflex-Intensität des magnetischen (009)-Reflexes.

Das kritische Feld H_c markiert den Phasenübergang vom antiferromagnetischen Zustand in den schwach-ferromagnetischen, rechte Bildhälfte. Der Beitrag des Polarwinkels der Magnetisierungsrichtung χ_M ist in beiden Abbn. schraffiert. Man erkennt, daß beim Neutronenbeugungsexperiment der Meßeffect ausschließlich vom Winkel χ_M bestimmt wird, während bei der Magnetisierungsmessung nur ein Teil der gemessenen Magnetisierung $\sigma_{\perp}$ von diesem herrührt. Andererseits zeigt die Magnetisierungsmessung den schwachen Ferromagnetismus. Dazu hat man die Gerade vom WF genannten, schwach-ferromagnetischen Zustand von H_c aus nach links unten zu verlängern; sie schneidet auf der Ordinate ein Stück ab, das dem spontanen, ferromagnetischen Moment entspricht.

ferromagnetische Vektor mit der trigonalen Achse bildet, ist einerseits im Neutronenexperiment direkt meßbar, andererseits ist die ferromagnetische Komponente in der antiferromagnetischen Phase eine Funktion der Feldstärke und dieses Winkels.

Die Ergebnisse der Neutronenbeugung müssen also über die Feldabhängigkeit der Richtung der Momente zu denselben Aussagen führen wie die magnetischen Messungen, die auf die ferromagnetische Komponente ansprechen.

Die Natur des Querfeldüberganges am Hämatit bietet jedoch der Neutronenbeugung noch eine weitere Aussagemöglichkeit. Wie in Abschnitt 1.3 angedeutet, hat das antiferromagnetische Moment beim kritischen Feld die Drehung in die Basisebene noch nicht vollendet (Übergang 1. Ordnung). Vielmehr hat es einen - von der Temperatur abhängigen - Teilweg zurückgelegt, und überwindet den Rest des Weges zur Basisebene in einem Sprung. An diesem Punkt tritt auch der schwache Ferromagnetismus wieder auf. Die diesem Sprung entsprechende Winkeländerung hat eine ebenso abrupte Intensitätsänderung zur Folge (Abb. 4b). Dieser Intensitätssprung markiert das kritische Feld, an dem der Phasenübergang erfolgt. In der Abb. 4 sind, die sich ergänzenden Meßmethoden - elastische Neutronenbeugung an den antiferromagnetischen Komponenten und Magnetisierungsmessungen am ferromagnetischen Moment - einander gegenübergestellt.

Von der Neutronenbeugung erwarten wir demnach drei Aussagen:

- a) Weg des Momentes unter Temperatur- und Feldeinfluß
- b) Die Abhängigkeit der kritischen Feldstärke des Phasenüberganges von der Temperatur.
- c) Ordnung des Phasenüberganges

2. EXPERIMENTELLE ANORDNUNG

2.1 Neutronendiffraktometer

Die vorliegende Arbeit wurde am Neutronendoppeldiffraktometer des Mineralogischen Instituts der Universität Bonn ausgeführt (Abb. 5)

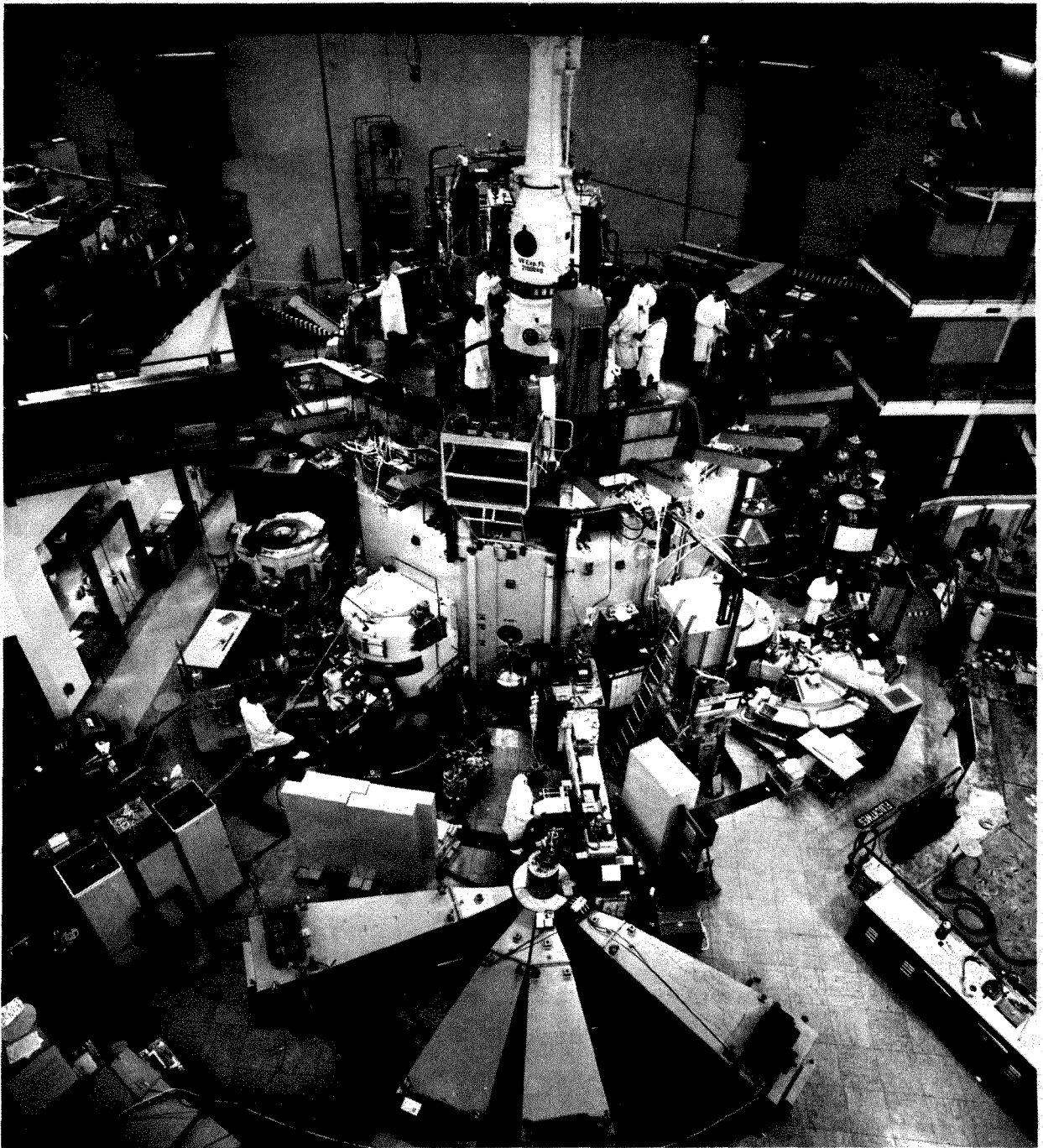


Abb. 5: Reaktorhalle des FRJ-2 (DIDO) in der Kernforschungsanlage Jülich

Ein schematischer Grundriss des Doppeldiffraktometers findet sich in Abb. 6, Jumpertz e.a. (1967).

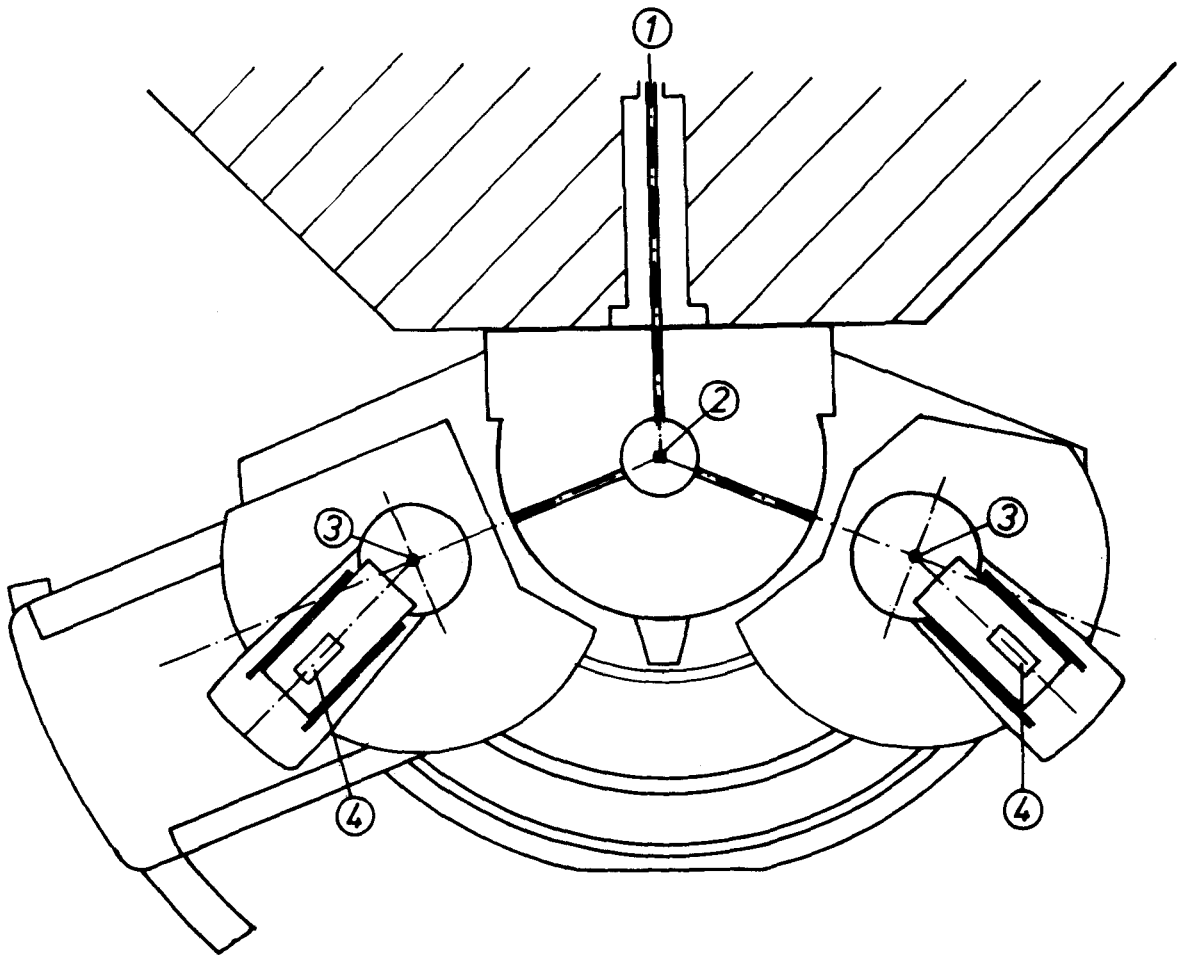


Abb. 6: Schematischer Grundriss des Neutronen-Doppeldiffraktometers

- 1 Reaktorstrahlrohr
- 2 Monochromatorkristalle
- 3 Probenort
- 4 Zählrohr

Vor dem Reaktorstrahlrohr 1 stehen auf einem gemeinsamen Grundgestell zwei voneinander unabhängige Diffraktometer. Der aus dem Reaktor austretende thermische Neutronenstrahl trifft bei 2 auf zwei übereinanderliegende Monochromatoreinkristalle. Diese blenden aus dem weißen Reaktorspektrum zwei monochromatische Neutronenstrahlen aus und lenken sie in die beiden Diffraktometer. Dort treffen die abgelenkten Strahlen bei 3 auf

die Einkristall- bzw. Pulverproben. Die elastisch gestreuten Neutronen werden mit den BF_3 -Zählrohren ⁴ nachgewiesen. Jedes Diffraktometer besitzt mindestens zwei unabhängige Drehachsen. Die Drehachsen in 2 gestatten es durch Drehen des einzelnen Diffraktometers die Neutronenwellenlänge des abgelenkten Strahles zu wählen. Die Drehachsen in 3 ermöglichen die Drehung des Zählrohres um die Probe.

2.2 Verdampferkryostat für den Bereich 2 bis 300 K

Der benutzte Kryostat ist eine Spezial-Anfertigung der Firma THOR Cryogenics LTD., England, für das Mineralogische Institut der Universität Bonn. Er ist Teil eines Systems, das den Verdampfer, einen ^3He -Kryostaten und einen Magneten mit supraleitenden Spulen umfaßt. Die beiden Innenkryostaten sind so ausgelegt, daß sie als Einschübe in den Spulenkern der supraleitenden $\text{Nb}_3\text{-Sn}$ -Spule dienen.

2.2.1 Kryostatbeschreibung und Handhabung

Die Abb. 7 stellt den prinzipiellen Aufbau des supraleitenden Magneten mit dem Verdampferkryostaten dar. Der Kryostat hängt an einem Ring 15 in das Innenrohr des Magnetdewars hinein. Der Zwischenraum wird über den Pumpstutzen 6 evakuiert. Dieser Vakuumraum isoliert die Innenwand des He-Raumes, in dem sich die supraleitende Spule befindet, gegen den Einschubkryostaten. Da der Probenraum 14 im allgemeinen eine höhere Temperatur als die Innenwand des Magnetdewars (4.2 K) besitzt, ist zwischen dem Probenraum und dem Magnetdewar ein Strahlenschild 17 angebracht. Dessen Temperatur hängt vom Kühlmittel ab, das in das Kühlmittelreservoir 16 eingefüllt wird. Der Vakuumraum setzt sich über ein Loch im Strahlenschild zum Außenrohr des Probenraums fort. Dadurch wird auch das Kühlmittelreservoir gegen den Innenraum des Verdampfers thermisch isoliert. Ein weiterer Vakuumraum, evakuiert über den Pumpstutzen 5, isoliert den zugegen/den abströmenden Kühlmitteldampf.

Die eigentliche Kältesenke ist ein Sinterblock 13, der mit einem Kupferring 18 innigst verbunden ist. Der Kupferring

Schematische Zeichnung des Kryostatenaufbaues

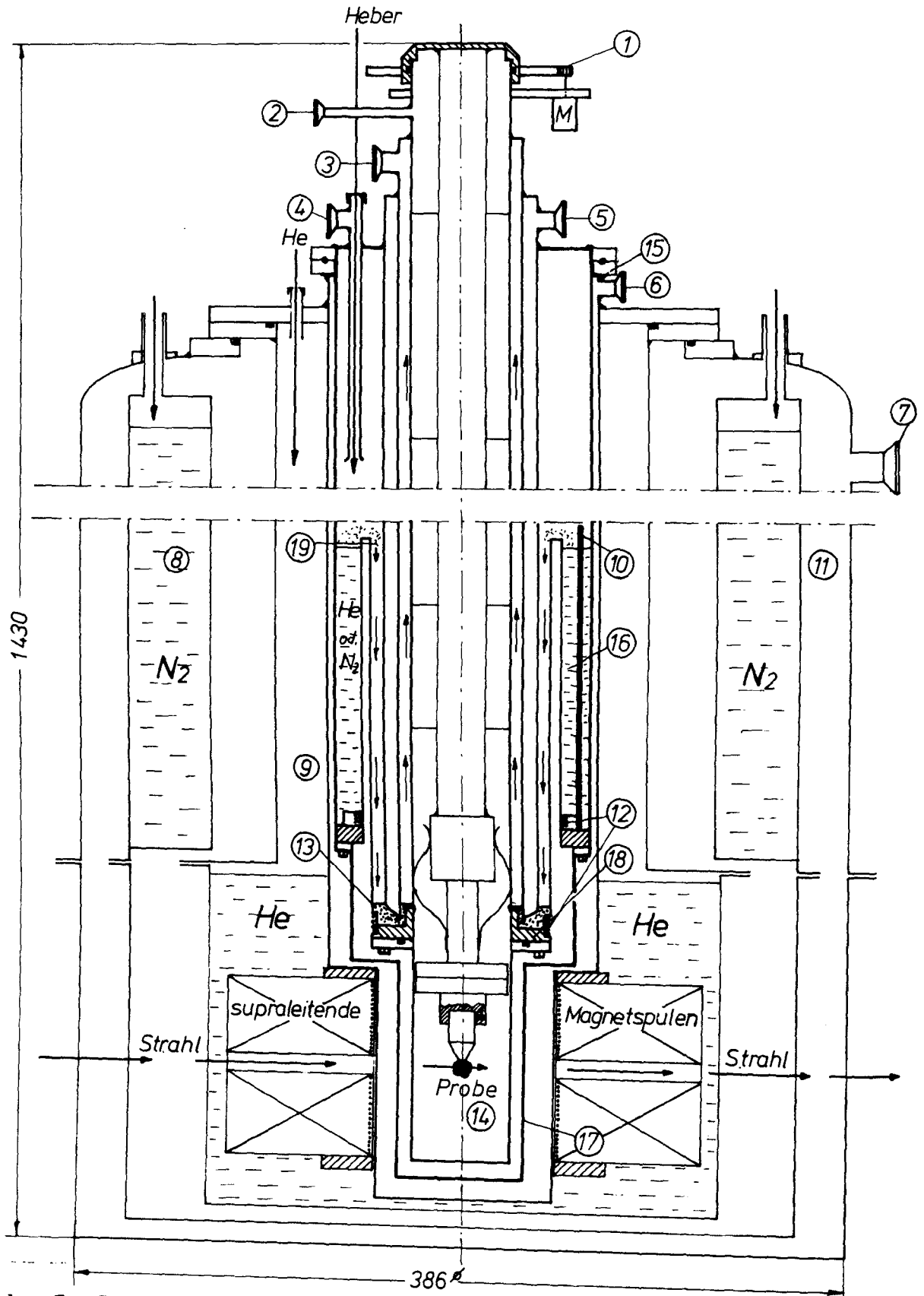


Abb. 7: Schematischer Aufriss des Verdampferkryostaten

koppelt thermisch an den Probenraum 14, während der Sinterblock vom Kältemitteldampf durchströmt wird. Der Dampf nimmt über den Pumpstutzen 3 seinen Weg ins Freie oder in die He-Rückleitung.

Die Temperatur wird durch eine Heizung 12 am Kupferring 18 geregelt. Die Heizung am unteren Ende des Kühlmittelbehälters, dient zur Dampferzeugung, wenn hohe Kühlleistungen erforderlich sind. Ein Au +.03% Fe/Chromel-P Thermoelement kontrolliert die Temperatur des Kupferrings 18.

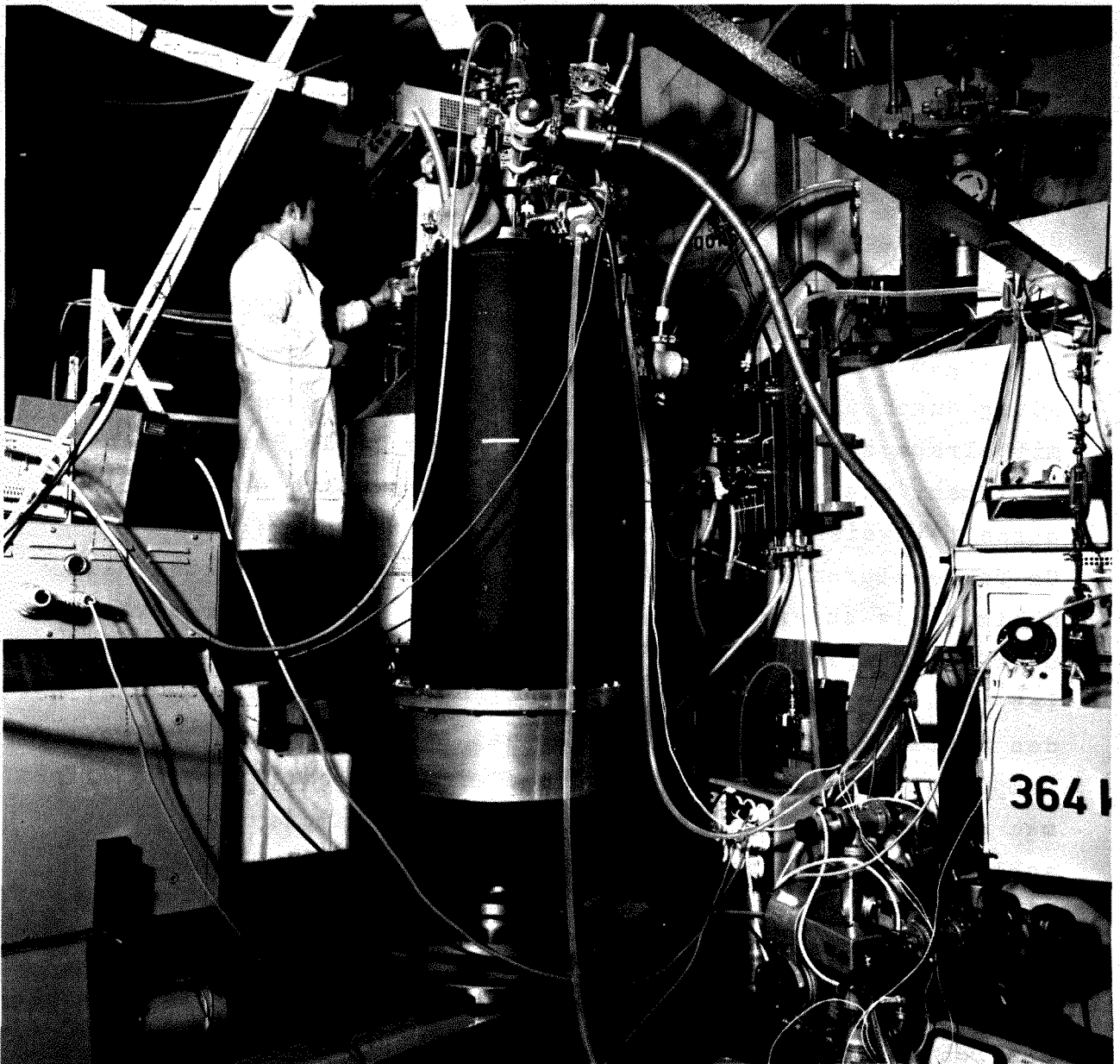


Abb. 8: Ansicht des Verdampferkryostaten auf dem Pulverdiffraktometer

Die Arbeitsweise an dem Verdampferkryostaten wird im wesentlichen vom geforderten Temperaturbereich bestimmt. Zwei unterschiedliche Methoden kommen zur Anwendung: Regelung des Kühldampfdurchsatzes im Temperaturbereich oberhalb der natürlichen Siedetemperatur des Kältemittels und Abpumpen des Kältemitteldampfes für Temperaturen unterhalb der Siedetemperatur.

Temperaturen von 300 K bis ca. 65 K erhält man mit flüssigem N_2 im Kühlmittelraum. Hierbei wird - vor allem im oberen Temperaturbereich (150 bis 300 K) - die mit "Heber" bezeichnete Einfüllöffnung und der Abpumpstutzen 4 geschlossen. Der im Kühlmittelreservoir entstehende Überdruck preßt den Kühldampf durch den Stutzen 3 nach außen. Normalerweise ist es dabei erforderlich mit der Heizung 12 am Kühlmittelbehälter die Verdampfungsrate zu erhöhen (bis 15 W). Beim Einfüllen des flüssigen Kühlmittels hat man darauf zu achten, daß das Kühlmittelreservoir nicht über die Dampfeintrittsöffnung 19 hinaus gefüllt wird. Bei flüssigem He ermöglicht eine He-Standsanzeige 10 die Kontrolle des Flüssigkeitsspiegels.

Im Temperaturbereich von 2 bis ca. 100 K arbeitet man mit flüssigem He als Kühlmittel. In diesem Bereich ist es nicht nötig durch die Heizung am Kühlmittelbehälter den Druck im Kühlmittelraum zu erhöhen. Vielmehr muß man beide Pumpstutzen 3 und 4 öffnen, und den Durchsatz des He-Gases durch den Sinterblock durch teilweises Schließen der Pumpstutzen einregeln.

Um Temperaturen unterhalb des natürlichen Siedepunktes des Kühlmittels zu erreichen, füllt man das Kühlmittelreservoir über die Dampfeintrittsöffnung 19 hinaus, bis der Kryostat voll ist. Während des Füllvorganges hält man den Stutzen 3 geöffnet, den Stutzen 4 aber geschlossen. Hat der Flüssigkeitsspiegel die Dampfeintrittsöffnung 19 erreicht und überschritten, so öffnet man den Stutzen 4, um keine Gasblasen im Dampfsystem einzuschließen. Danach pumpt man an beiden Öffnungen 3 und 4 den Kühlmitteldampf ab, bis die erwünschte Temperatur erreicht ist.

Die Lecktestprozeduren, sowie die Funktionsteste der elektrischen Einrichtungen sind im Handbuch beschrieben, THOR Cryogenics LTD. (1973).

2.2.2 Temperaturregelung und Messung

Die thermischen Verhältnisse an der Probe 4 sind in der Abb. 9 dargestellt.

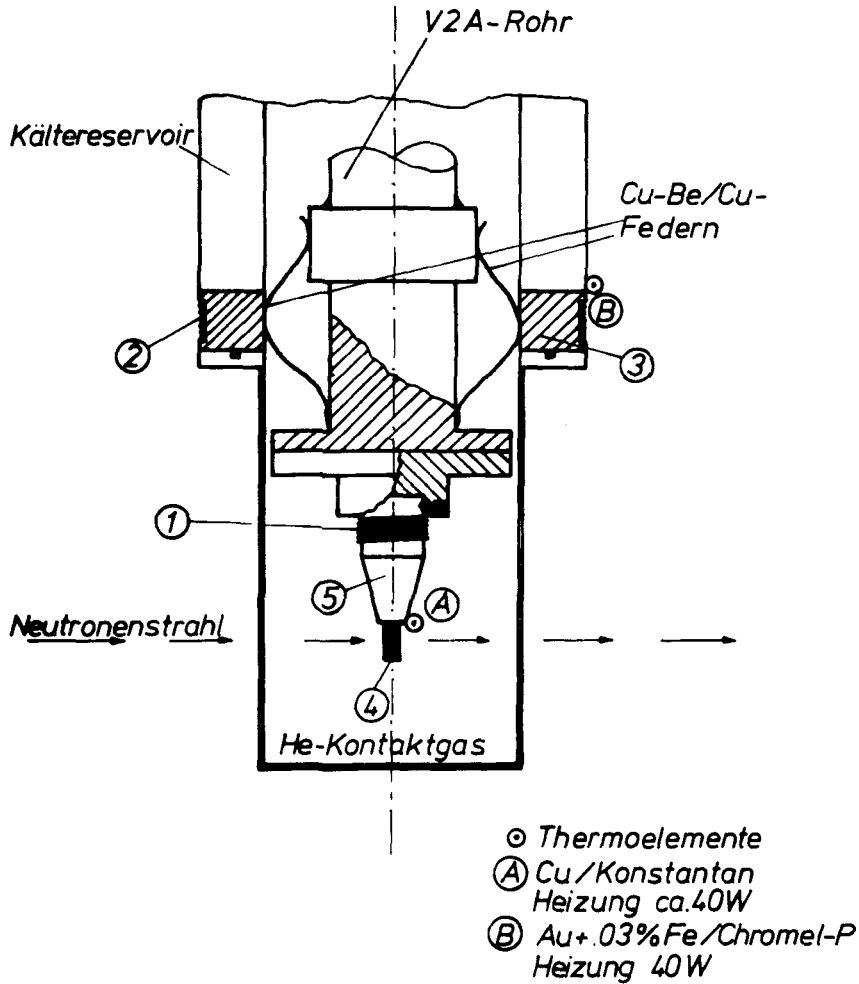


Abb. 9: Thermische Verhältnisse am Probenort

- 1 Probenheizung
- 2 Kryostatenheizung
- 3 Sinterblock (Kältesenke und Regelstelle)
- 4 Probenkristall
- 5 Alublock

Der Wärmekontakt zum Kupferring 3 führt über zwei Wege; einmal berühren Federn aus Cu/Be-Cu-Schichten den Kupferring und sorgen für einen mechanischen Kontakt. Zweitens wird in den Probenraum He als Kontaktgas eingefüllt. Das Kontaktgas soll Temperaturgradienten über die Probe hin ausschalten. Das Kon-

taktgas wird in den He-dichten Probenraum durch den Stutzen 2, Abb. 7, eingelassen.

Zwei Meß- und Regelkreise kontrollieren die Temperatur: Der Kreis A an der Probe 4 mißt die Temperatur in unmittelbarer Nachbarschaft des Kristalls. Die zugehörige Heizung 1 ist auf den Kristallhalter 5 aus Al gewickelt. Ein PID-Regler nimmt die Thermospannung des Cu/Konstantan-Thermoelementes auf und steuert die Heizleistung der Heizspule 1. Der zweite Kreis B bestimmt die Temperatur am Kupferring 3. Hier regelt ebenfalls ein PID-Regler den Heizer 2, die Thermospannung erhält er von einem Au. + .03 % Fe/Chromel-P Thermoelement.

Der Kreis A wurde als Ganzes (Thermoelement- Stecker am Kopf des Kryostaten-Nullpunktzelle (Tripelpunktzelle)- Anzeigergerät (Knick Millivoltmeter) in der Zentralabteilung für Allgemeine Technologie der KFA Jülich geeicht.

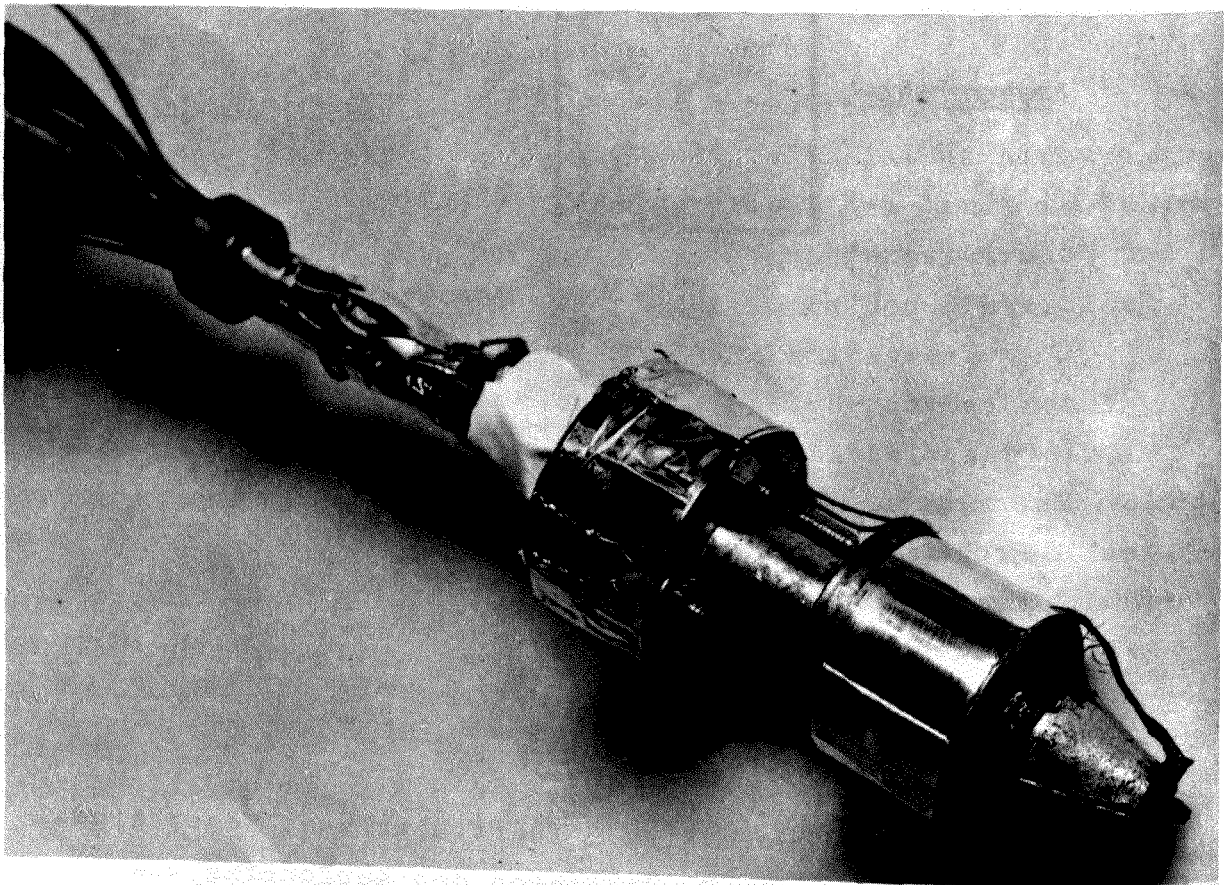


Abb. 10: Ansicht des Probenhalterendes mit Kristall und Thermoelement

Der Kreis B war von THOR geeicht worden, die Abhängigkeit der EMK des Gold-Eisen-Thermoelementes von der Temperatur der beiden Referenztemperaturen ist in der Abb. 11 dargestellt.

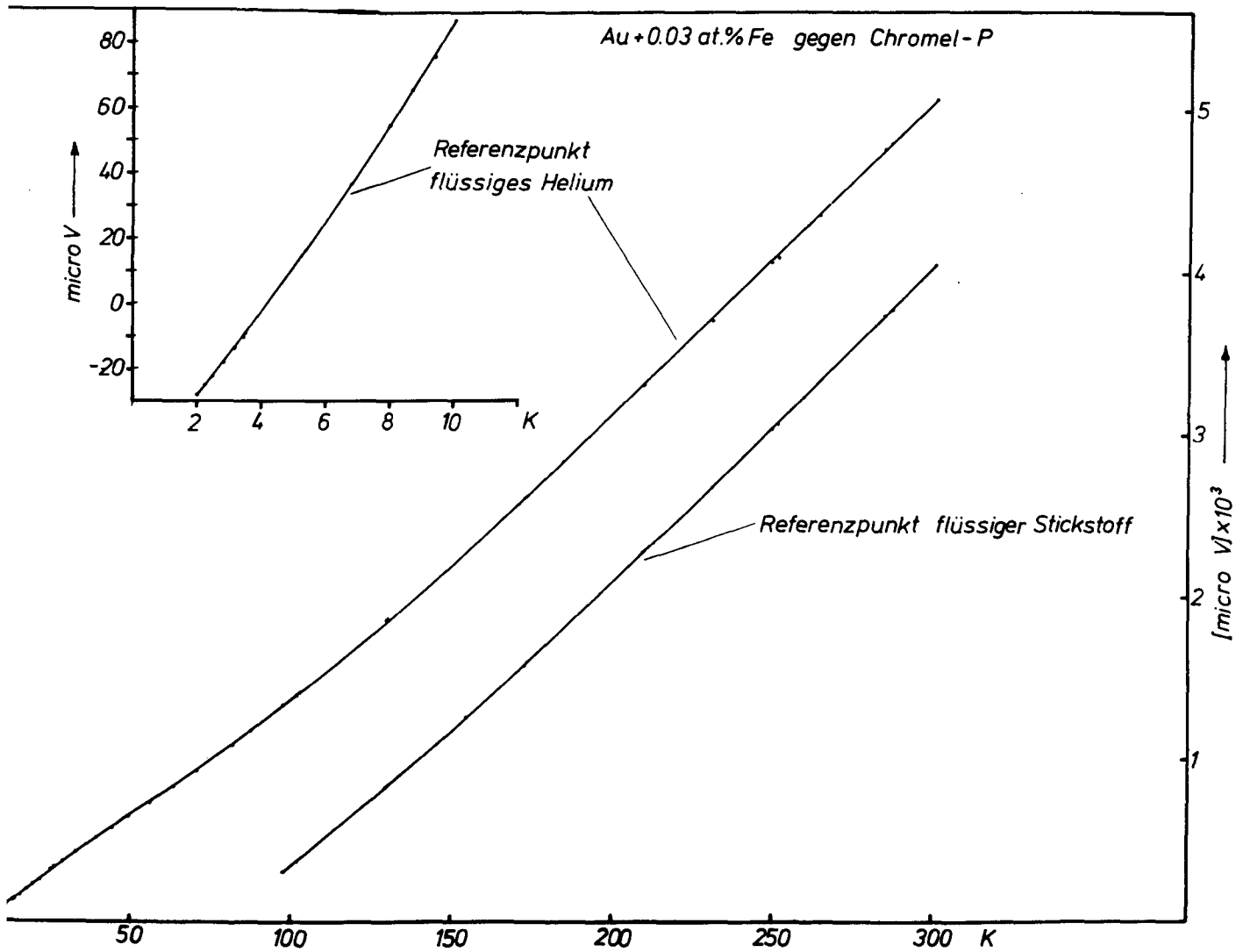


Abb. 11: Eichkurven des Au + 0.03 at. % Fe gegen Chromel-P-Thermoelementes

Leider ergab die Messung, daß die Temperatur, wie sie mit dem Thermoelement B im Kupferring gemessen wurde, von der an der Stelle A beträchtlich abweicht. Es wurde deshalb eine weitere Eichkurve aufgenommen. Hierzu diente das Cu/Konstantan-Thermoelement als Eichnormal. Diese Kurve findet sich in der Abb. 12. Sie zeigt die Temperatur, die sich am Probenort 4 einstellt, in Abhängigkeit der EMK des Gold-Eisen-Thermoelements.

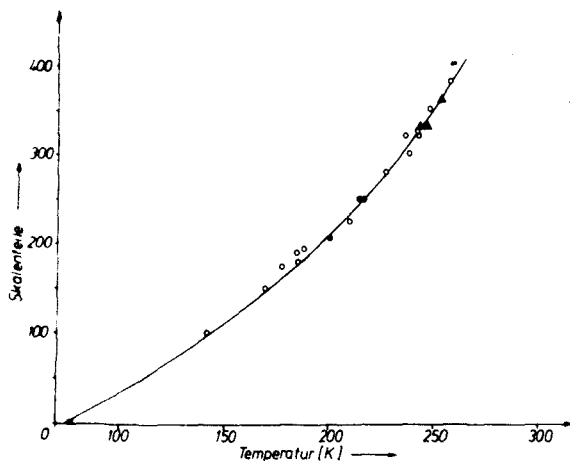


Abb. 12: Eichkurve des Cu-Konstantan Thermoelementes gegen das Au + 90,3 at. %Fe-Chromel-P Thermoelement.

Wärme entzog und das Thermoelement A - in Abhängigkeit der Temperatur B - verschiedene Temperaturen maß. Dies wurde mit dem Morinpunkt als Temperaturnormal beobachtet, es ergab sich eine Schwankung von ± 1 K.

2.2.3 Probenhalterung

Die Probenhalterung mußte zwei Forderungen erfüllen: Einmal sollte sie als Ganzes drehbar ausgeführt sein, um den Kristall drehen zu können (ω -Drehung). Zum anderen sollte die Wärmeübertragung von der Kältesenke zum Kristall möglichst gut sein. Letzteres konnte durch die Kontaktfedern nur mangelhaft gelöst werden, siehe Abschnitt 2.2.2.

Die Drehung wurde durch einen mechanisch/elektrischen Antrieb am Kryostatenkopf ermöglicht (Abb. 13 und 14). Ein großes Präzisionszahnrad 1 ist mit dem Probeneinsatz fest verschraubt. Ein Halter 5, der am Kryostaten befestigt ist, trägt den Antrieb. Ein kleines Präzisionszahnrad 2 steckt auf der Welle eines Untersetzungsgetriebes 3, dessen Eingang über ein Ausgleichsglied mit einem SLOW-SYN-Steppermotor 4 verbunden ist. Der Steppermotor rückt bei einem Schritt seinen Rotor um 1.8° weiter, so daß mit der Getriebeuntersetzung 1:10 und dem Zähneverhältnis 1:3 der beiden Zahnräder, der Probenhalterereinschub

Die Temperaturkonstanz ist bei dieser Anordnung hoch $< .2$ K, die Absolutwerte der Temperatur jedoch wesentlich unsicherer. Dies rührte von der Betriebsweise her, mit der der Kryostat benutzt wurde. Es wurde nämlich die Temperatur am Kupferring 3 (Abb. 9) um 10 bis 20 K tiefer gehalten als die Temperatur an der Probe 4. Es zeigte sich, daß das He-Kontaktgas der Probe

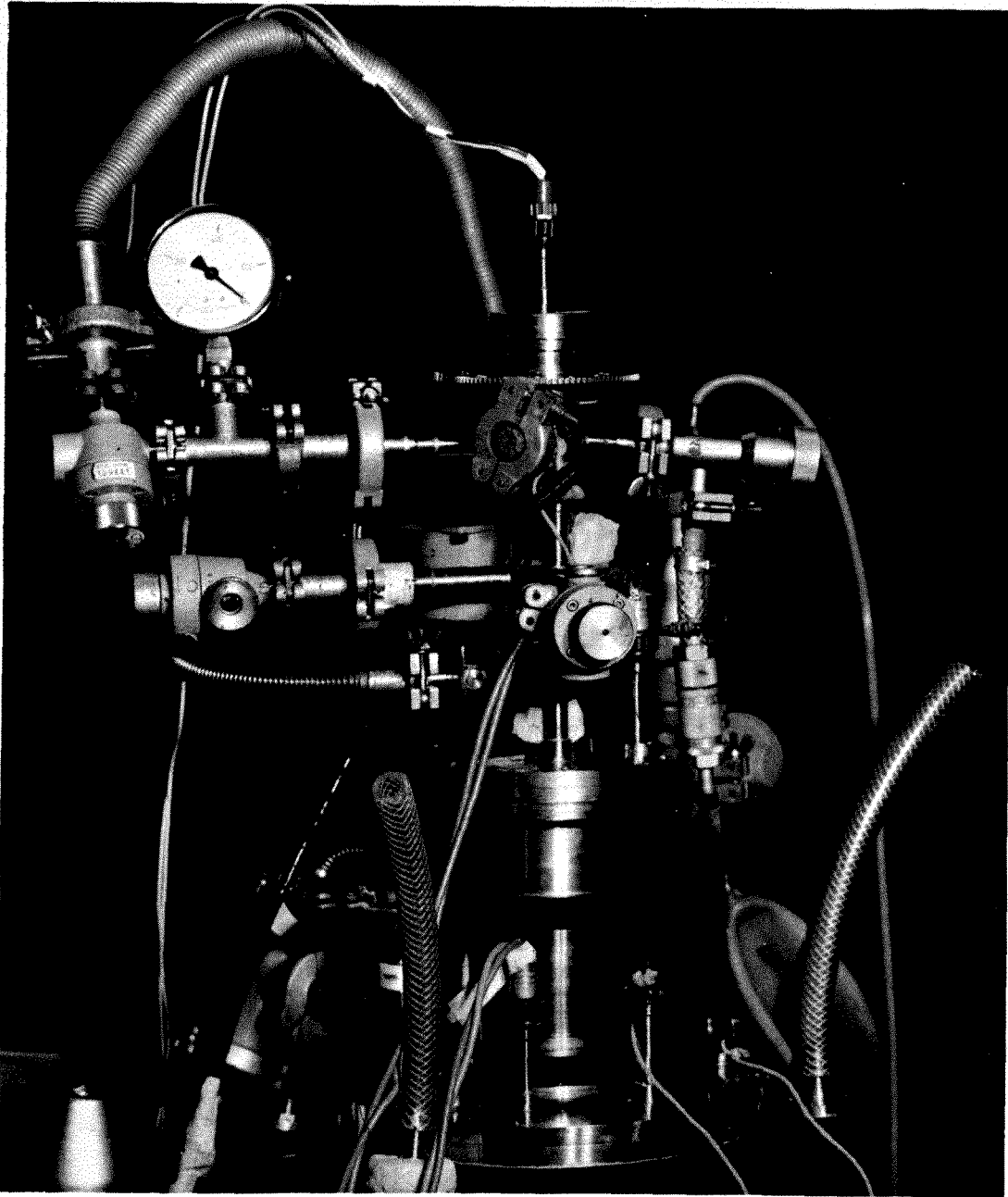


Abb. 13: Ansicht des Kopfes des Verdampferkryostaten

um $.06^\circ$ verrückt wird. Ein Steuergerät von OMNI-RAY erzeugte die nötigen Steuerimpulse für den Schrittmotor. Die Einrichtung gestattete es, wenn ein beliebiger Reflex justiert war, den 180° gegenüberliegenden Reflex anzufahren. Die dazu nötigen 3000 Impulse ($= 180^\circ$) ließen sich am Steuergerät vorwählen. War die Drehung erfolgt, so war es in den ungünstigsten Fällen nötig, noch zwei bis drei Schritte oder $.12^\circ$ bis $.18^\circ$ nachzujustieren. Dennoch reichte das Motordrehmoment (Motortyp SS25-

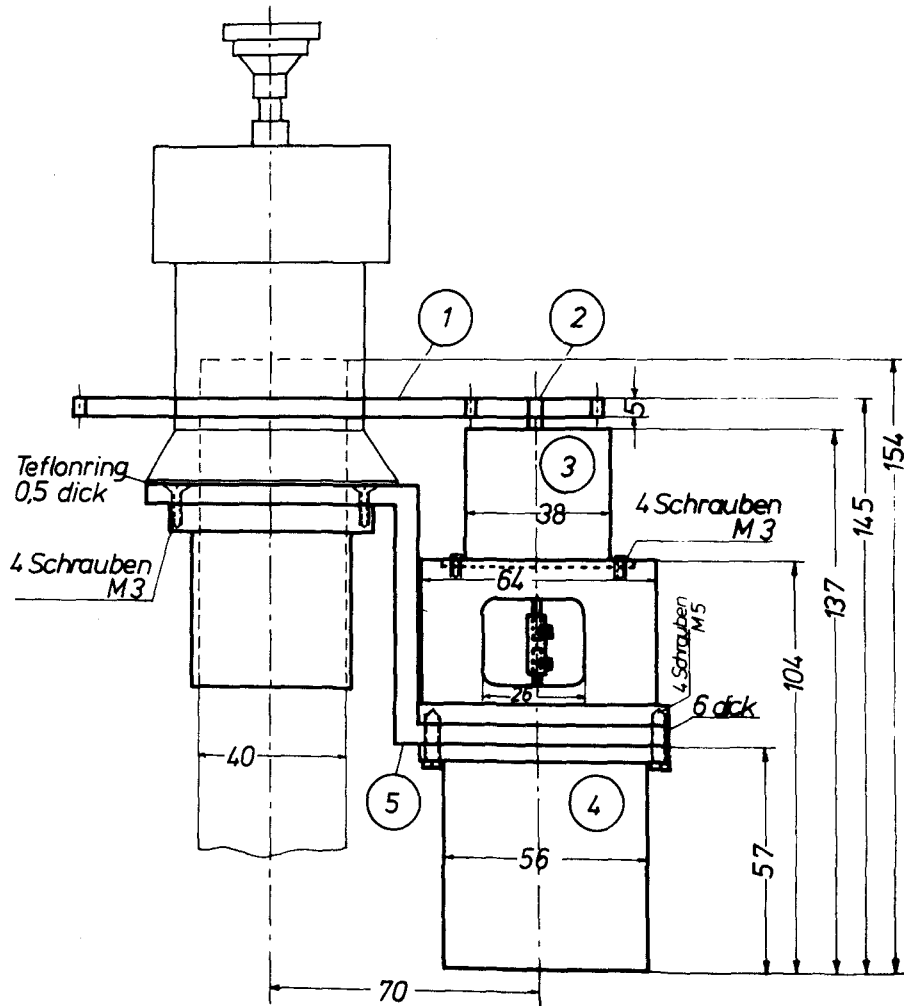


Abb. 14: Aufrisszeichnung des Einschubantriebes

- 1 Großes Zahnrad, mit dem Einschub fest verbunden
- 2 Kleines Zahnrad (auf der Getriebewelle)
- 3 Getriebe 1:10
- 4 Schrittmotor
- 5 Halterung, fest mit dem Außenteil des Kryostaten verbunden.

1001) 1.8 cmkp nicht aus, den Probenhalter zu verdrehen, wenn der Probenraum evakuiert war. Es erscheint vorteilhaft den Probenhalter so umzubauen, daß auch in diesem Fall eine Drehung möglich wird.

2.3 Supraleitender Magnet bis 8.1 T (81 k G)

2.3.1 Beschreibung

Das Magnetsystem wurde von INTERMAGNETICS CORP., einer Tochterfirma der General Electric gebaut. Der Magnet besteht aus zwei unabhängigen Spulen in Helmholtz - Anordnung. Ein Loch von 40 mm Durchmesser nimmt im Spulenkern die Einsatzkryostaten auf. (Abb. 7, 15 und 16).

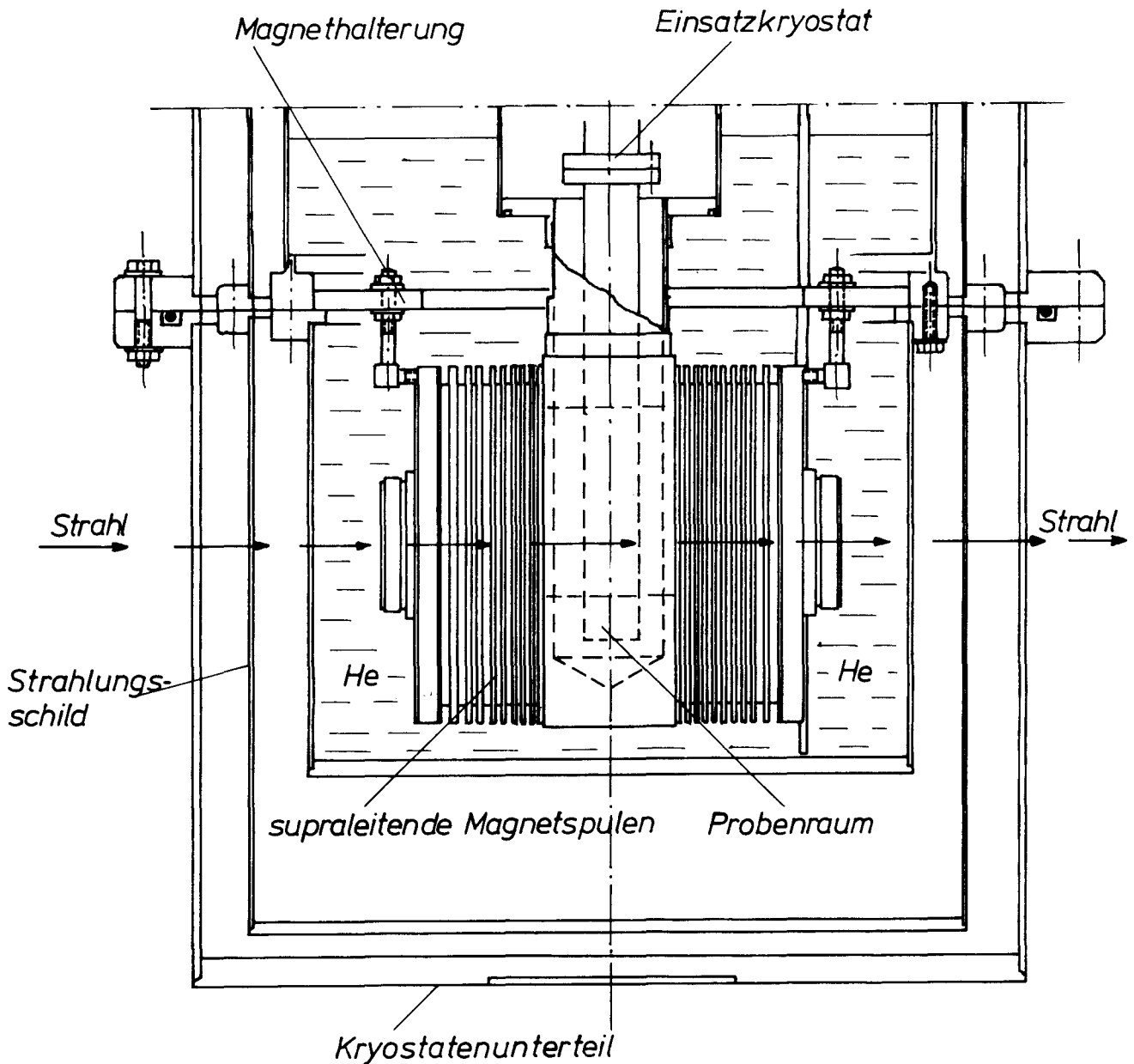


Abb. 15: Aufrisszeichnung der Horizontalanordnung des Supraleitenden Magneten im Kryostaten

Der Spulenkörper, aus einer Kupfer-Aluminiumlegierung (Cu-Anteil 0.1%), hält die beiden Spulen in einem festen Abstand und ist in der Lage den zwischen den beiden Spulen auftretenden Kräften (35 to bei 7.0 T), standzuhalten. Es sind zwei Spulenkörper vorgesehen. Bei vertikaler Orientierung des Magnetfeldes mit einem Spulenabstand von 10 mm können Felder bis 8.1 T erreicht werden (Abb. 7 und 16). Die andere Anordnung ist zur horizontalen Orientierung des Feldes eingerichtet, mit einem Spulenabstand von 50 mm, Abb. 15 und einem erreichbaren Feld von 3.4 T. Die in der Abb. 16 sichtbaren Stromzuführungen

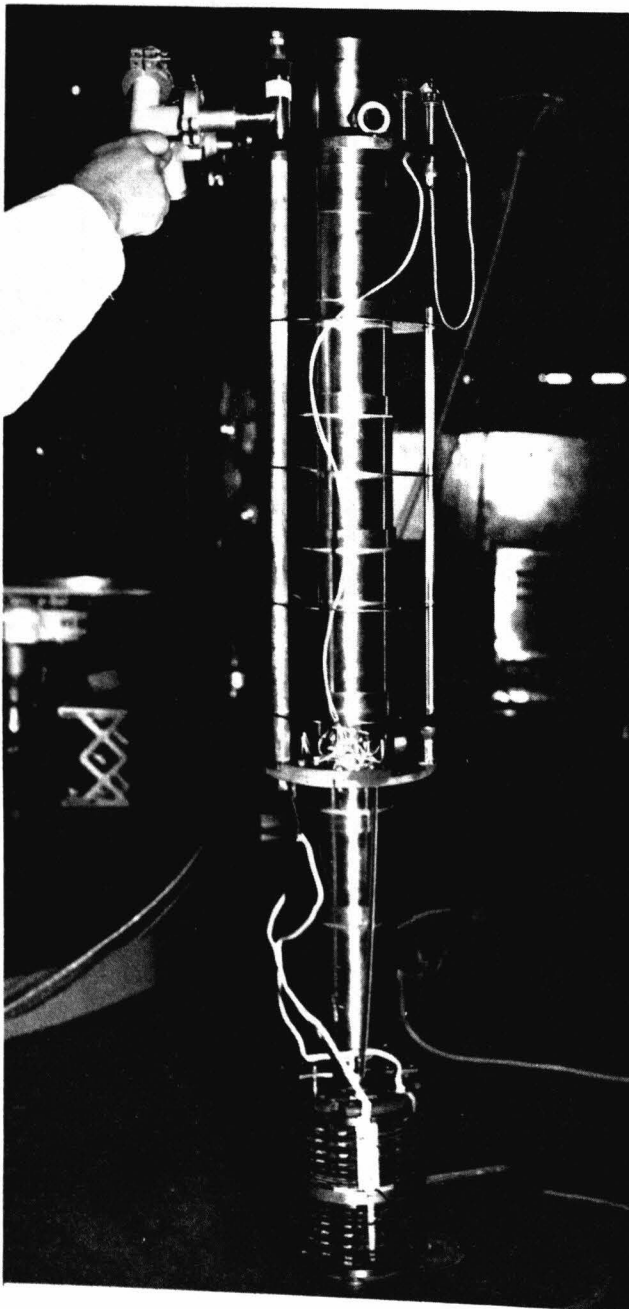


Abb. 16: Ansicht des supraleitenden Magneten

werden vom verdampfenden Helium umspült und dadurch gekühlt. Sie sind normalleitend - aus Kupfer - und müssen den Maximalstrom von 120 A transportieren.

Die Spulen sind aus 3 und 5 mm breiten Nb₃Sn-Bändern gewickelt. Zwischen den einzelnen Windungslagen sind Kurzschlußwicklungen aus Kupfer/Nickel angebracht.

Nb₃Sn ist ein harter Supraleiter 2. Art (Sprungtemperatur 18 K). In einem solchen Material existieren zwei kritische Felder. Unterhalb des ersten kritischen Feldes verhält sich der Supraleiter wie beim gewöhnlichen Meißner-Ochsenfeldeffekt. Oberhalb bis zum zweiten kritischen Feld dringt das Magnetfeld in Form von magnetischen Flußschläuchen in den Leiter ein. Es wird ein Widerstand beobachtet, der Strom fließt nicht nur an der Oberfläche, sondern durchsetzt den ganzen Leiterquerschnitt. Deshalb wirkt auf die Flußschläuche eine Lorentzkraft, die - nach der Lenzschen Regel - den Flußschlauch senkrecht zum Feld und zur Stromrichtung im Leiter verschiebt. Man hat sich demnach den Ladeprozess einer supraleitenden Spule in folgender Weise vorzustellen: Mit wachsendem Strom wandern Flußschläuche vom Spulenkern in die Spulenwicklung hinein, dort bleiben sie an Inhomogenitäten ("pinning centers") im supraleitenden Material hängen - es erhöht sich also die Feldlinien-dichte in der Spule. Da dies Gleichgewichtseffekte sind - Lorentzkraft gegen Rückhaltekraft ("pinning strength") - treten, wenn bei Stromerhöhung ein Flußschlauch weiterspringt, unstetige Änderungen (Sprünge) im magnetischen Fluß auf. Diese Sprünge induzieren ein lokales elektrisches Feld, dessen Abbau die Umgebung des Flußschlauchs erwärmt, so daß das ganze Gebiet in den normalleitenden Zustand übergeht. Mit den Kupfer-Kurzschlußwicklungen, die eine hohe Wärmekapazität besitzen, hält man die Erwärmung lokal, so daß nicht die ganze Spule normalleitend wird. Die Lorentzkraft steigt mit der Ladestromstärke und dem Felde an, so daß bei einer kritischen Stromstärke ein Flußsprung eine solch hohe Wärmemenge freisetzt, daß trotz der Kurzschlußwicklungen das System normalleitend wird ("quench"). Die dem Löschstrom entsprechende Feldstärke ist die höchste erreichbare Feldstärke einer Spulenanordnung (Buckel (1972), Montgomery (1969)).

2.3.2 Betriebsdaten

In der Abb. 17 sind zwei typische Strom-Spannungskurven für die Vertikalanordnung der Spulen angegeben.

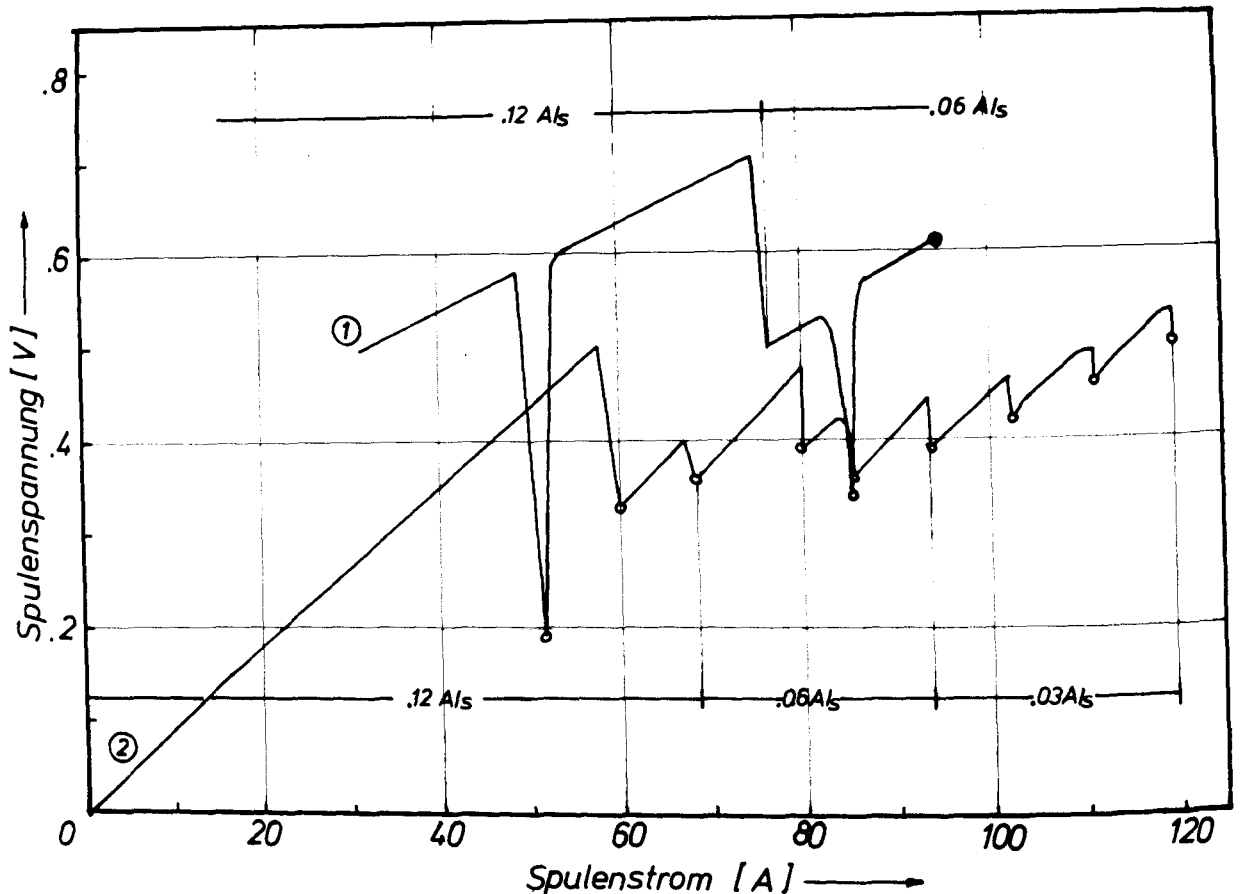


Abb. 17: Stromspannungskurven des supraleitenden Magneten während eines Meßzyklus

Kurve 1 endete bei 94 A mit einem Quench, während Kurve 2 bis 119.5 A reicht, was 70 kG entspricht. Kurve 2 wurde unmittelbar nach Kurve 1 erhalten, sie zeigt deutlich geringere Spannung während des Ladeprozesses, was auf eine kleinere Induktivität der Anordnung hinweist. Denn, wie man aus dem Meßwert bei 85 A schließt, - dort ist der Ladeprozess unterbrochen: Strom, Spannung und Feld sind konstant - sind die Ohmschen Widerstände in beiden Ladekurven etwa gleich.

In der Abb. 18 ist der He-Verbrauch, gegen den Ohmschen Widerstand an den Haltepunkten aufgetragen.

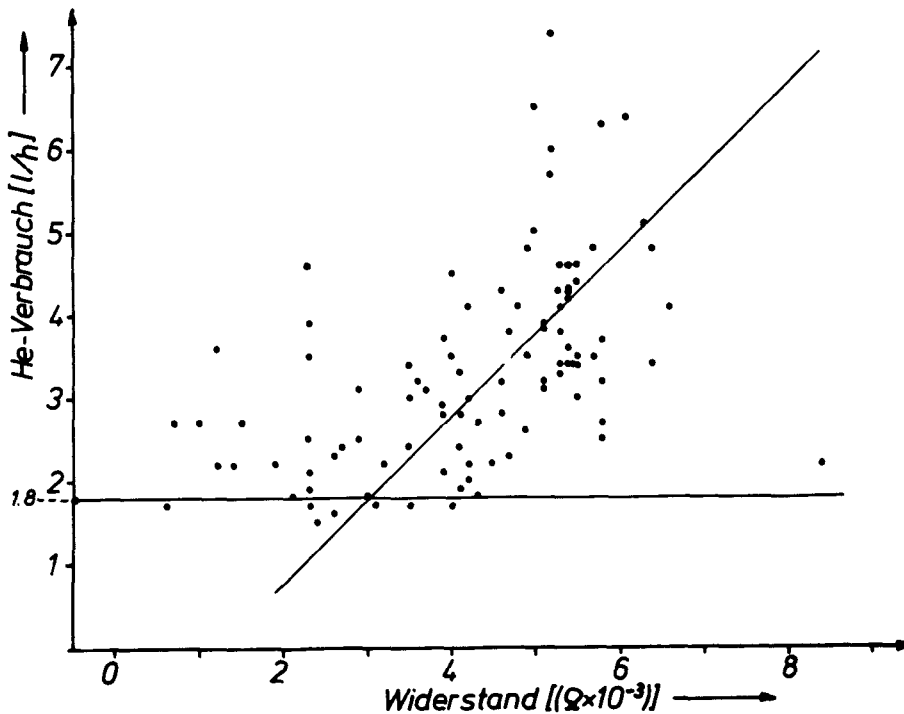


Abb. 18: He-Verdampfungsrate in Abhängigkeit des Ohmschen Widerstandes des Magneten

Die starke Streuung rührt von zwei Faktoren her: der He-Verbrauch ließ sich schlecht messen (das Gasometer in der He-Rückleitung wurde in bestimmten Zeitabständen abgelesen), das Gesamtsystem - Magnet und Zuleitungen - änderte seinen Widerstand unreproduzierbar. Ein linearer Zusammenhang zwischen Widerstand und He-Verbrauch ist aber in der Abb. 18 zu erkennen.

In Abb. 19 ist die Gesamtleistung, durch Spannung und Strom am Ausgang des Steuergerätes gegeben, gegen den He-verbrauch aufgetragen. Der mittlere Verbrauch an flüssigem Helium ohne Strom ergibt sich zu 1.8 l/h. Würde die Gesamtleistung als Wärmeenergie im He-Bad frei, dann müßte der Verbrauch an Helium stark mit der Leistung ansteigen, nämlich mit 1.4 l/(hW). Dies zeigt die steile Gerade von 1.8 l/h an nach oben. Dieser Anstieg wird für hohe Leistungen nicht gefunden, sondern man erkennt, daß die Joulsche Wärme in den Zuleitungen, die sich außerhalb des He-Bades befinden, entsteht und dort auch vernichtet wird. Für kleine Leistungen jedoch scheint es in den Magnetspulen oder den Zuleitungen, die im He-Bad sind, Prozesse zu geben, die beträchtliche Wärme erzeugen. Dies läßt sich

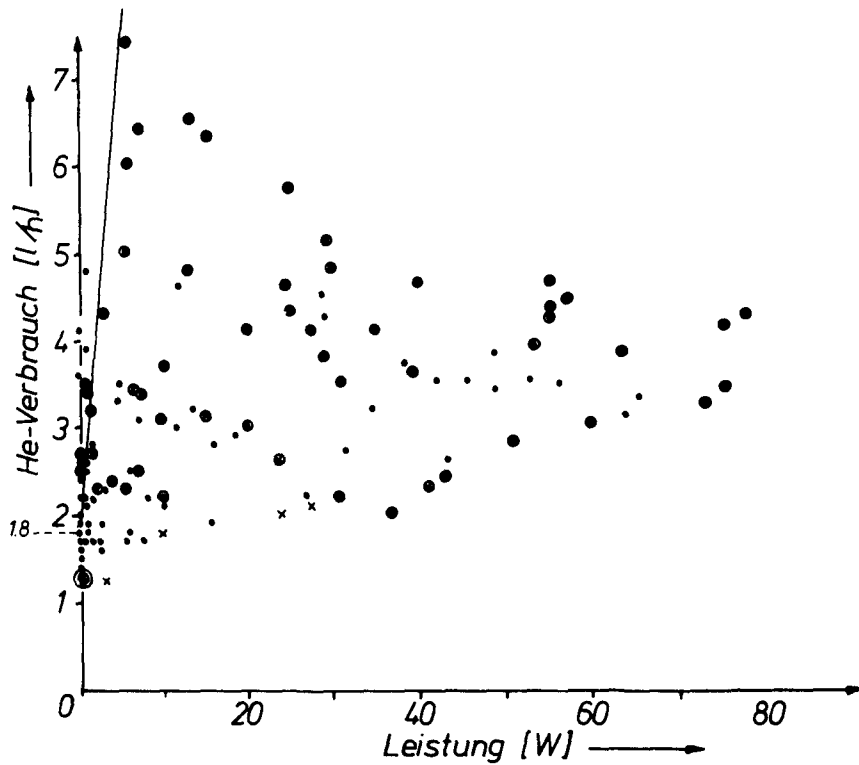


Abb. 19: He-Verdampfungsrate in Abhängigkeit der elektrischen Leistung des Magneten

der starken Streuung des He-Verbrauchs bei kleinen Leistungen entnehmen. Bei großen Leistungen wird dann der Wärmetransport der in den äußeren Zuleitungen entstehenden Joulschen Wärme in das Heliumbad mit zunehmenden Strom größer, der Verbrauch scheint langsam anzusteigen. Die Streuung der Meßpunkte verringert sich, so daß man annehmen kann, daß diejenigen Prozesse die die starken Widerstandsänderungen hervorriefen an Bedeutung verlieren. Im Mittel verdampfen 3.5 l/h flüssiges Helium, was einer strombedingten Joulschen Wärme von 1.2 W entspricht, die sich aus dem Wärmetransport der Zuleitungen in das He-Bad und dem Verbrauch in den Magnetspulen selbst zusammensetzt. Es ist unwahrscheinlich, daß sich der Widerstand der Zuleitungen so stark ändert, wie es in der Abb. 18 aufscheint. Ebenso unerklärlich wäre eine Abnahme der Änderungshäufigkeit des Widerstandes mit der zunehmenden Leistung, wie es die Abb. 19 zeigt. Man kann also annehmen, daß die Energie zur Verdampfung des Heliums nicht der Joulschen Wärme, sondern dem Magnetfeld entstammt.

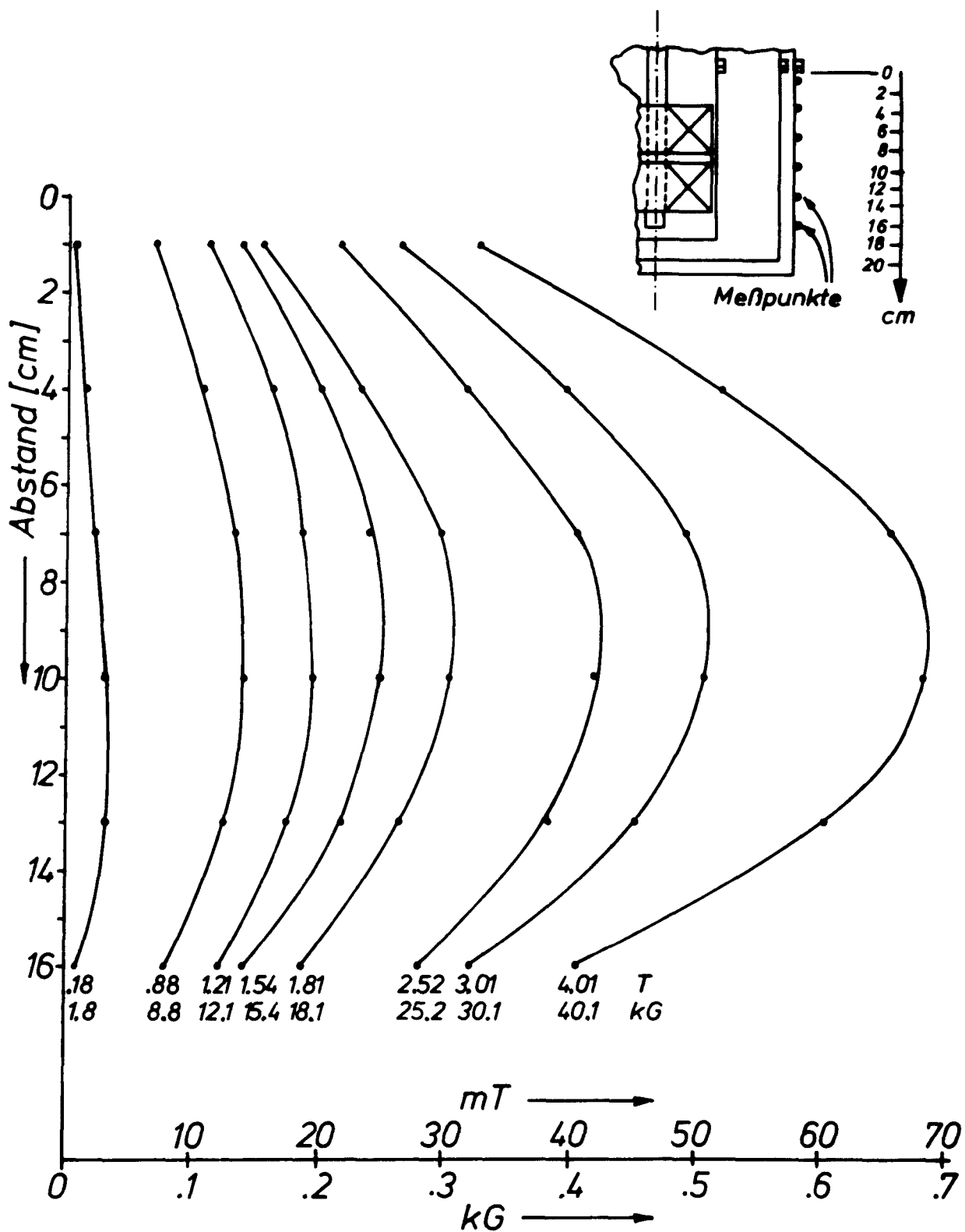


Abb. 20: An der Außenwand des Kryostaten gemessene magnetische Induktion, mit der berechneten magnetischen Induktion (s. Tabelle 2) am Probenort als Parameter

Wie in Abschnitt 2.3.1 ausgeführt, entstammt die Wärme, die bei den Flußsprüngen frei wird, direkt der Energie des Magnetfeldes. Die Flußsprünge sind beim Laden des Magneten anfänglich häufiger, treten aber bei höheren Feldern seltener auf.

Man kann also resümieren:

- a) Der gesamte He-Verbrauch ist ca. dreimal höher als der übliche Erfahrungswert von 0.8 bis 1.2 l/h.
- b) Dieser erhöhte Verbrauch hat zwei Ursachen, die verändert werden können, und eine weitere, die man nicht in der Hand hat. Das ist einmal die schlechte thermische Isolation, die die hohe Verdampfungsrate im stromlosen Zustand erzeugt: 1.8 l/h gegen üblicherweise 0.4 bis 0.8 l/h. Zum anderen die hohe Wärmezuführung über die Zuleitungen in das He-Bad, was auf eine schlechte Kühlung durch das verdampfende Helium hinweist: etwa 1.7 l/h gegen 0.4 l/h im optimalen Fall. Und das ist letztlich die durch Flußsprünge, deren Herkunft durch das Material und die Spulenkonstruktion bedingt ist, entstehende Wärme.
- c) Es läßt sich kein Zusammenhang zwischen erhöhter Wärmeerzeugung und He-Verbrauch einerseits und einer Quenchsituation andererseits herstellen.

$\text{Nb}_3\text{-Sn}$ zeigt eine Remanenz. Deshalb wurde mit einem Fluxmeter der Induktionsfluß im Außenraum, d.h. an der Außenwand des Magnetdewars an sechs Punkten bestimmt. In der Abb. 20 ist dies mit der magnetischen Induktion im Spulenkern als Parameter aufgetragen. Diese Induktionsdichte wird mit den Angaben des Herstellers aus dem Spulenstrom berechnet. In der Abb. 21 ist die Induktionsdichte am Spulenkern gegen die gemessene aufgeführt. Es zeigt sich eine schwache Hysterese mit einem Kocrzitivfeld von ca. 40 mT oder 400 G im Spulenkern. In der Tabelle 2 sind die wichtigsten Daten der Magnetanordnung mit vertikalem Feld zusammengefaßt.

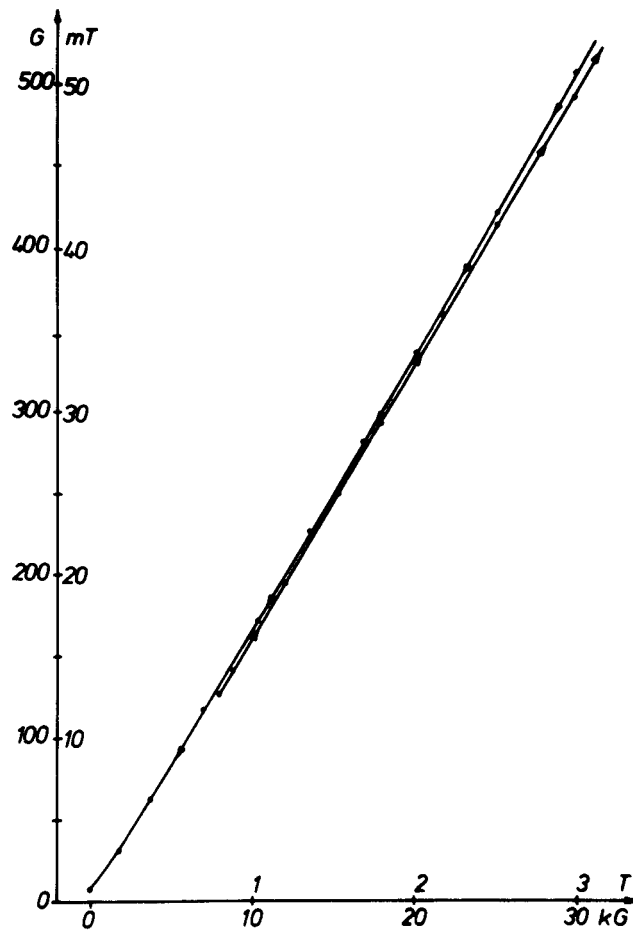


Abb. 21: Abhängigkeit der gemessenen Induktion am Außenrand (Punkt 10 cm, Abb. 20) von der berechneten

Tabelle 2: Magnetanordnung vertikal

1. Verbrauch an flüssigem Helium:

Um den Magneten von 77 K auf 4.2 K abzukühlen, benötigte man ca. 8 l He.

Für eine Füllung des He-Tanks (ca. 26 l Inhalt) wurden etwa 40 l gebraucht. Tank und Magnet müssen mit fl. N₂ vorgekühlt sein.

Diese Tankfüllung reichte für 6 bis 8 Std. Betrieb. Dabei wurden 1.8 l/h He im stromlosen Zustand und 3.5 l/h unter Stromlast verbraucht.

2. Elektrische Widerstände:

Raumtemperatur: 11 Ω

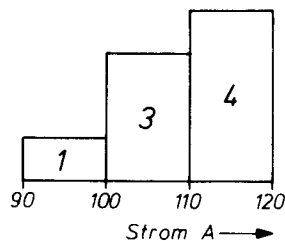
bei 77 K : 5.1 Ω

bei 4.2 K : 2 bis 6 x 10⁻³ Ω

davon supraleitende Spulen ca. 10⁻⁴ Ω

3. Quenchfeld:

Es traten acht Löschungen bei 54 Ladevorgängen auf.



4. Magnetische Eigenschaften:

Die Ladegeschwindigkeiten waren

bis 70 A 25 min/Vollausschlag (MFS) entspr. 120 mA/s

bis 100 A 50 min/Vollausschlag (MFS) entspr. 60 mA/s

bis 120 A 100/250 min/Vollausschlag entspr. 30/12 mA/s

Die magnetische Flußdichte im Spulen Kern berechnet sich nach der Formel:

Flußdichte in mT = 58.07 x Spulenstrom in Ampere

Feldhomogenität laut Hersteller: 5% pro cm.

3. EXPERIMENTE

3.1 Grundlagen der Meßmethodik

3.1.1 Streuung von Neutronen an magnetischen Kristallen

Thermische Neutronen werden an Materie durch zwei Wechselwirkungsprozesse elastisch gestreut:

- a) Die Kernstreuung beruht auf der Wechselwirkung des Neutrons mit dem Atomkern.
- b) In der magnetischen Streuung wechselwirken das magnetische Moment des Neutrons mit den atomaren magnetischen Momenten (Bahn- und Spinnmomente der ungepaarten Hüllenelektronen). Das Kernspinnmoment ist tausendmal kleiner und wird deshalb hier nicht betrachtet.

Die Streulängen sind in der Größenordnung der Kernradien, also 1 bis 10 f (1f = 1 Fermi = 10^{-15} m).

Die Streuung einer Welle an einem Kristallgitter wird durch den Strukturfaktor F_{hkl} beschrieben. In dieser Arbeit interessiert im wesentlichen nur die magnetische Wechselwirkung, die durch eine magnetische Streuamplitude p beschrieben wird.

Von Halpern und Johnson (1939), Trammell (1953) und Blume (1963 a, b und 1964) stammt die Theorie der Wechselwirkung von Neutronen mit magnetischen Atomen (Ionen).

Der Strukturfaktor F_{hkl} eines Reflexes in einem Einkristall ergibt sich zu:

$$F_{hkl} = \sum_j (b_j + (\vec{q}_j \cdot \vec{\lambda}) p_j(\vec{h})) \exp(2\pi i \cdot \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \quad (1)$$

b_j und $p_j(\vec{h})$ sind die Kernstreuamplitude bzw. die magnetische Streuamplitude des j -ten Atoms.

Die Richtungsabhängigkeit der magnetischen Wechselwirkung wird durch den Vektor $\vec{q}_j$ beschrieben.

$$\vec{q}_j = \vec{\epsilon}(\vec{\epsilon}\vec{K}_j) - \vec{K}_j \quad (2)$$

Hier bedeuten $\vec{\epsilon}$ und $\vec{K}_j$ Einheitsvektoren in Richtung der Streuebenennormalen und des magnetischen Moments am Atom j ;
 $\vec{\lambda}$ ist die Polarisationsrichtung der einfallenden Neutronenwelle.
 $\vec{h}$ bedeutet den reziproken Gittervektor mit

$$\vec{h} = h \cdot \vec{a}^* + k \cdot \vec{b}^* + l \cdot \vec{c}^* \quad (3)$$

wobei (hkl) die Koordinaten von $\vec{h}$ und

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{[\vec{a}\vec{b}\vec{c}]}, \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{[\vec{a}\vec{b}\vec{c}]} \quad \text{und} \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{[\vec{a}\vec{b}\vec{c}]} \quad (4)$$

die Basis des reziproken Raumes bedeuten.
 $\vec{r}_j$ ist der Ortsvektor des j -ten Atoms im realen Raum.

Die magnetische Streuamplitude für ein Übergangsmetall-Ion läßt sich schreiben:

$$p(\vec{h}) = \frac{e^2}{m \cdot c} \frac{\gamma}{2} \cdot \frac{1}{2} \mu \cdot f(\vec{h}) \quad (5)$$

die Konstanten ergeben zusammengezogen
 $5.39 \cdot 10^{-15} \text{ m.}$

Im einzelnen bedeuten	e	die Elementarladung
	m	die Masse des Elektrons
	γ	das gyromagnetische Verhältnis des Neutrons
	$f(\vec{h})$	den Formfaktor der 3d-Elektronen
	μ	das magnetische Moment des Ions in Bohrschen Magnetonen

Geht man zu kollinearen magnetischen Strukturen über, d.h. das magnetische Moment am Ort eines beliebigen Atoms hat entweder dieselbe Richtung wie am Ort eines beliebigen anderen Atoms oder ist ihr entgegengesetzt, dann erhält man die einfache Intensitätsformel

$$I \sim |F_{hkl}|^2 = \left| \sum_j b_j \cdot \exp(2\pi i \cdot \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \right|^2 + |\vec{q}|^2 \left| \sum_j p_j \exp(2\pi i \cdot \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \right|^2 \quad (6)$$

Ein Vorzeichenwechsel von $\vec{q}$ wird in die Streuamplitude p_j aufgenommen.

Die am Zählrohr schließlich gemessene Intensität ergibt sich zu

$$I_{hkl}^{beob} = C L N_c^2 \lambda^3 A |F_{hkl}|^2 \exp\{-2 B(\sin\theta/\lambda)^2\} \quad (7)$$

In dieser Formel bedeuten

C die Apparatekonstante,

N_c die Anzahl der Elementarzellen pro Volumeneinheit,

λ Wellenlänge der Neutronen,

L Lorentzfaktor mit $L^{-1} = \sin 2\theta$,

A den Absorptions- und Extinktionsfaktor; der Exponential-Term berücksichtigt die thermische Bewegung der Atomkerne.

Literatur: Bacon (1962), Arndt und Willis (1966), Izyumov und Ozerov (1970), Marshall und Lovesey (1971) sowie Willis (1970).

3.1.2 Magnetische Bereichsstruktur (Domänen) und magnetische Streuintensität

Das Auftreten von Domänen in magnetischen Kristallen erfordert eine Erweiterung der Formel (6). In der Abb. 22a ist der Zusammenhang zwischen den Vektoren $\vec{q}$, $\vec{e}$ und $\vec{K}$ (Gleichung (3)) dargestellt. Da das Quadrat von $|\vec{q}|$ in Formel (6) vor die zweite Summe gestellt werden kann, geht hier nur der Winkel zwischen Streuvektor und Magnetisierungsrichtung ein.

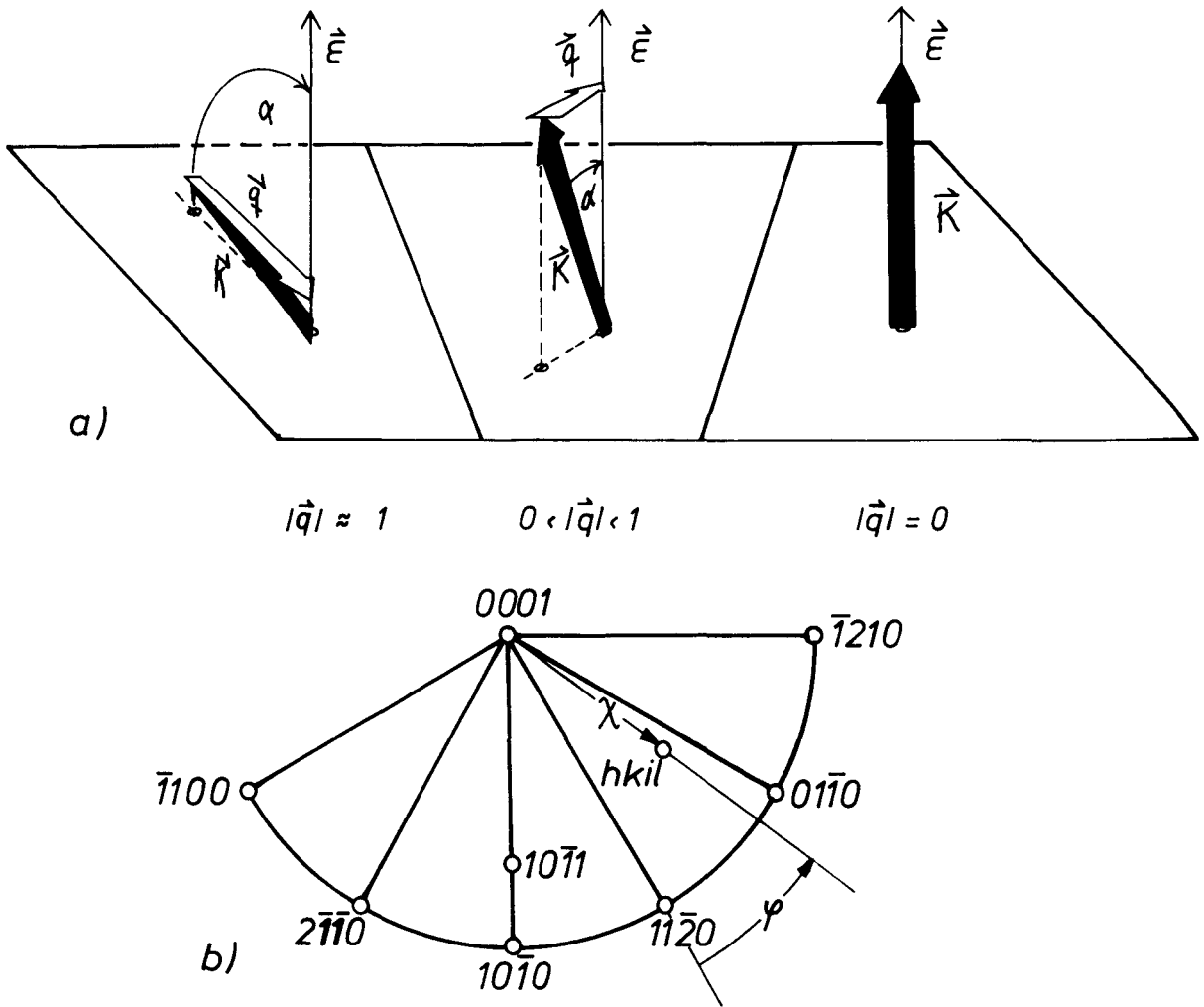


Abb. 22: a) Geometrischer Zusammenhang zwischen der Moment-
richtung $\vec{K}$ ($\vec{K}$ Einheitsvektor parallel zum magne-
tischen Moment), der Flächennormale $\vec{E}$ der streuen-
den Netzebene und dem magnetischen Wechselwirkungs-
vektor $\vec{q}$.

b) Definition des Polarwinkels χ und des Azimuts ϕ
im hexagonalen System.

Quadrieren der Formel (2) ergibt für kollineare Strukturen

$$|\vec{q}|^2 = \sin^2 \alpha. \quad (8)$$

α ist der Winkel zwischen dem magneti-
schen Moment und dem Streuvektor
(siehe auch Abb. 22a).

Ein Kristall, der mehrere Domänen besitzt, ist in Bereiche von der Größe $10^4 \text{ \AA}$ und größer eingeteilt (Träuble (1966), Williams et al. (1968)), in denen die Magnetisierung eine einheitliche Richtung hat. Da die kristallographischen Bereiche (Mosaikblöcke), in denen die Neutronen kohärent gestreut werden, kleiner als die Domänen sind - etwa $5000 \text{ \AA}$ (Bacon (1962)) -, ist die Streuung, die von verschiedenen Domänen herrührt, nicht kohärent (siehe Anhang 7.1). Das heißt, um die Intensität eines Reflexes, der von einem Kristall mit Domänen stammt, zu berechnen, muß über die einzelnen Reflexintensitäten gemittelt werden, die Bereichen verschiedener Magnetisierungsrichtungen entstammen. In der Abb. 22a ist dargestellt, wie in den verschiedenen Bereichen die gegenseitige Orientierung der beiden Einheitsvektoren $\vec{e}$ und $\vec{K}$ den Vektor $\vec{q}$ und den Winkel α bestimmt. Eine Verallgemeinerung der Formel (6) führt auf

$$I_{hkl}^{\text{magn}} \sim \langle \sin^2 \alpha \rangle \left| \sum_j p_j \exp(2\pi i \cdot \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \right|^2 \quad (9)$$

mit dem Mittelwert

$$\langle \sin^2 \alpha \rangle = \frac{1}{N} \sum_v^N \sin^2 \alpha_v \quad (10)$$

über N Domänen, die im Kristall gleich häufig vorkommen. Anders ausgedrückt: Die Volumina gleicher Magnetisierung sind gleich groß. Legt man an einen solchen Kristall ein Magnetfeld an, so wird man zunächst beobachten, daß sich diese Volumina ändern (Blockwandverschiebungen). Es werden die Bereiche bevorzugt vergrößert, deren Magnetisierungsrichtungen günstig zum angelegten Feld liegen (parallel bei Ferromagneten, senkrecht zum Feld bei einem Antiferromagneten). Man hat dann die Formel (10) durch die Formel (11) zu ersetzen:

$$\langle \sin^2 \alpha \rangle = \sum_v^N \beta_v \sin^2 \alpha_v \quad (11)$$

mit der Bedingung

$$\sum_v^N \beta_v = 1 \quad (12)$$

In einem Experiment mit unpolarisierten Neutronen ist die Formel (9) der Ausgangspunkt der Interpretation. Formel (10) und (11) enthalten Annahmen, die anderweitig begründet sein müssen. Die Formeln (8) bis (11) lassen sich umformulieren, wenn man den Winkel α_v explizit berechnet und sowohl den Streuvektor als auch die Magnetisierungsrichtung durch ihre Azimut- und Polarwinkel ausdrückt, durch ϕ und χ beziehungsweise. Aus (11) erhält man mit Hilfe der Bedingung (12)

$$\langle \sin^2 \alpha \rangle = 1 - \langle \cos^2 \alpha \rangle \quad (13)$$

Die Formel für den Winkel zwischen zwei Richtungen, die durch ihre Azimute und Polarwinkel gegeben sind, liefert für den $\cos \alpha_v$ der Domäne v:

$$\cos \alpha_v = \cos \chi_M \cdot \cos \chi_R + \sin \chi_M \cdot \sin \chi_R \cdot \cos(\phi_R - \phi_M) \quad (14)$$

wobei das Subskript M auf das Moment und R auf den Streuvektor bezogen wird. Die Winkel ϕ und χ sind in der Abb. 22b definiert.

3.1.3 Magnetische Reflexe in Hämatit

In der Raumgruppe $R\bar{3}c$, der kristallographischen Raumgruppe des Hämatit, gelten für die erlaubten Kernreflexe die folgenden Auswahlregeln (in hexagonalen Indices):

$$hkl : \quad -h + k + l = 3n \quad (15)$$

$$\begin{aligned} h\bar{h}l : & \quad l = 2n \quad \text{oder} \\ h0l \text{ und } 0kl : & \quad l = 2n \end{aligned} \quad (16)$$

Für die magnetischen Reflexe ergibt sich aus der Spinfolge $++--$ der Momente längs der trigonalen Achse, daß neben die Auswahlregel (15) noch eine weitere Regel tritt:

$$hkl : \quad l = 2n + 1 \quad (17)$$

Diese Auswahlregeln führen zu magnetischen Reflexen, die einen Kernstreuanteil enthalten und solchen, die rein magnetischen Ursprungs sind. Alle magnetischen Reflexe des Hämatit, deren

Tabelle 3: Magnetische Reflexe des Hämatit (hexagonale Indices).
Es sind alle Reflexe aufgeführt, deren Streuvektor die Länge $\leq 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ hat.

Nr.	h k l	$\frac{\sin\theta}{\lambda}$	ϕ_R	χ_R	f^2	2θ	Kern- anteil
1	00 3	.1093	--	0	.7175	15.08	-
2	10 1	.1203	-30	72.37	.6821	16.60	-
3	01 5	.2153	+30	32.18	.3319	29.94	-
4	11 3	.2267	0	61.17	.2976	31.57	+
5	02 1	.2322	+30	80.97	.2824	32.36	-
6	10 7	.2797	-30	24.20	.1794	39.22	-
7	20 5	.2929	-30	51.53	.1569	41.16	-
8	21 1	.3056	-10.89	83.15	.1373	43.02	+
9	00 9	.3280	--	0	.1098	46.36	-
10	02 7	.3430	+30	41.96	.0865	48.62	-
11	12 5	.3539	+10.89	59.01	.0820	50.26	+
12	30 3	.3609	-30	72.37	.0791	51.34	-
13	03 3	.3609	+30	72.37	.0791	51.34	-
14	11 9	.3834	0	31.20	.0599	54.79	+
15	21 7	.3964	-10.89	49.94	.0500	56.80	+
16	22 3	.4120	0	74.61	.0432	59.26	+
17	13 1	.4150	+16.10	84.96	.0400	59.74	+
18	01 11	.4170	+30	15.96	.0396	60.05	-
19	31 5	.4518	-16.10	66.22	.0265	65.66	+
20	40 1	.4601	-30	85.46	.0240	67.03	-
21	20 11	.4618	-30	29.77	.0228	67.31	-
22	30 9	.4753	-30	46.37	.0205	69.55	-
23	03 9	.4753	+30	46.37	.0205	69.55	-
24	13 7	.4858	+16.10	58.32	.0173	71.32	+
25	10 13	.4874	-30	13.61	.0172	71.60	-
26	04 5	.4935	+30	68.33	.0168	72.63	-

Anmerkungen:

Zur Berechnung wurde eine hexagonale Elementarzelle benutzt:

$a = b = 5.035 \text{ \AA}$, $c = 13.72 \text{ \AA}$;

Formfaktor für das Fe^{3+} -Ion entstammt Nathans et.al. (1962)

Wellenlänge der Neutronen zur Berechnung der 2θ -Werte: $1.20 \text{ \AA}$

Definition von ϕ und χ siehe Abb. 22 b.

$\sin\theta/\lambda$ -Wert ≤ 0.5 ist, sind in der Tabelle 3 aufgeführt. Die Reflexe der Tabelle 3 sind in der Abb. 23 eingetragen.

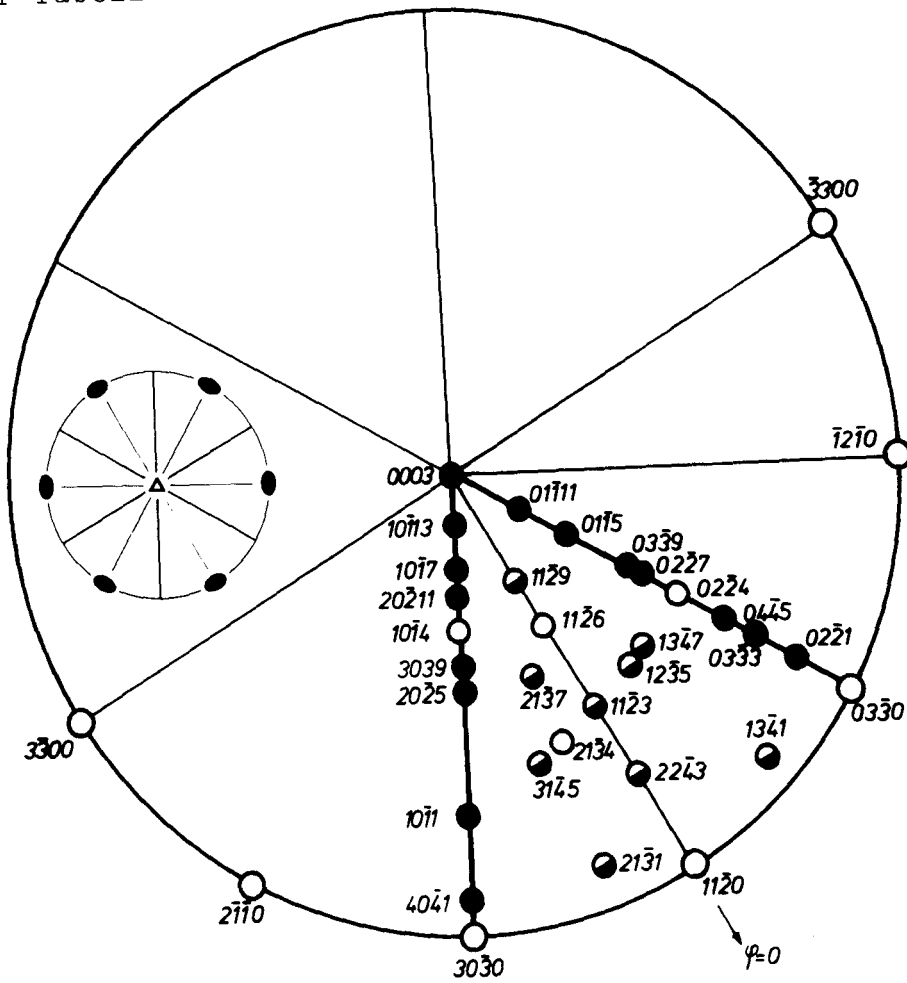


Abb.23: Stereographische Projektion aller magnetisch-streuen-
den Netzebenen, deren $\sin\theta/\lambda \leq 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ beträgt, bezeichnet
mit ihren Laueindices

schwarz ausgefüllte Kreise:	rein magnetische Reflexe
halbausgefüllte Kreise:	magnetische Reflexe mit Kernanteil
leere Kreise:	starke Kernreflexe

Für die Darstellung wurde die stereographische Projektion der reflektierenden Netzebenen mit Eintragung der Laue'schen Indices verwendet. Insbesondere finden die Flächen der Zone $[100]$ zwischen (0003) und $(03\bar{3}0)$ ihr symmetrisches Äquivalent zwischen (0003) und $(\bar{3}030)$, also in der Zone $[010]$. Dadurch hat man die Möglichkeit, alle reinmagnetischen Reflexe bei der Durchmessung der einen Zone $[010]$ zu finden.

Tabelle 4: Zonen, die mindestens drei magnetische Reflexe im erzeugenden Sektor enthalten (Abb. 23)

Nr.	$[u \ v \ w]$	$[h \ k \ l]^*_{\text{ber.}}$	$\phi_{\text{ber.}}$	$\chi_{\text{ber.}}$	Flächen in der Zone (hkl)
1	0 1 0	$\bar{1} \ 2 \ 0$	60	90	(003) (009) (10.13) (107) (20.11) (309) (205) (101) (303) (401)
2	$\bar{1} \ 1 \ 0$	$\bar{1} \ 1 \ 0$	90	90	(113) (223) (119) (003) (009)
3	$\bar{1} \ 2 \ 0$	$\bar{4} \ 5 \ 0$	79.11	90	(211) (217) (003) (009)
4	$\bar{3} \ 1 \ 0$	$\bar{7} \ 5 \ 0$	106.10	90	(131) (137) (003) (009)
5	$\bar{13} \ 4 \ 1$	---	107.00	80.54	(131) (125) (119) (10.13)
6	$\bar{11} \ 8 \ 2$	---	95.24	72.76	(20.11) (217) (223)
7	$\bar{11} \ \bar{1} \ 2$	---	124.71	64.04	(021) (137) (20.11)
8	$\bar{1} \ \bar{2} \ 1$	---	-150.02	34.05	(137) (125) (113) (315) (101) (303)
9	$\bar{1} \ \bar{5} \ 4$	---	-130.92	24.08	(045) (223) (401)
10	$\bar{2} \ \bar{1} \ 2$	---	150.00	18.65	(101) (303) (223) (021)

Winkel zwischen $[uvw]$ und $[hkl]^*$: $\cos \delta = \frac{(uh + vk + wl)}{L(u,v,w) \cdot L^*(h,k,l)}$, wobei L und L^* die Länge

der Vektoren (u,v,w) im realen und (h,k,l) im reziproken Raum sind.

$$L = (u^2 a^2 + v^2 b^2 + w^2 c^2 + 2uvab \cos \gamma + 2vwbc \cos \alpha + 2wuac \cos \beta)^{\frac{1}{2}}$$

Die Länge L^* erhält man aus der Formel für L, indem (u,v,w) durch (h,k,l) ersetzt wird und man die Konstanten und Winkel auf den reziproken Raum bezieht.

Aus dem Winkel, den $[uvw]$ mit $[001]^*$ einnimmt, gewinnt man χ ; zur Berechnung von ϕ bestimmt man zunächst den Winkel M zwischen $[uvw]$ und $[1\bar{1}0]^*$ und berechnet dann über die Formel $\sin(-\phi) = \frac{\cos M}{\sin \chi}$ den gesuchten Winkel ϕ .

Die Tabelle 4 führt alle Zonen auf, die mindestens drei magnetische Reflexe enthalten. Insbesondere sind die Zonenachse, deren Richtung (Polar- und Azimutwinkel), die Richtung im reziproken Gitter $[\bar{h}kl]^*$, die parallel zur Zonenachse $[uvw]$ ist, und die Flächen der Zone aufgeführt.

3.1.4 Auswahl der Zonen für die Messung

In dieser Arbeit soll der Quereffekt untersucht werden, d.h. das angelegte Magnetfeld steht senkrecht zur trigonalen Achse $[001]$. Abb. 24 zeigt die Abhängigkeit des Morinüberganges von Feld und Temperatur, wie sie aus bisherigen Magnetisierungs-
messungen etc. bekannt ist (Jacobs et al. (a.a.O)).

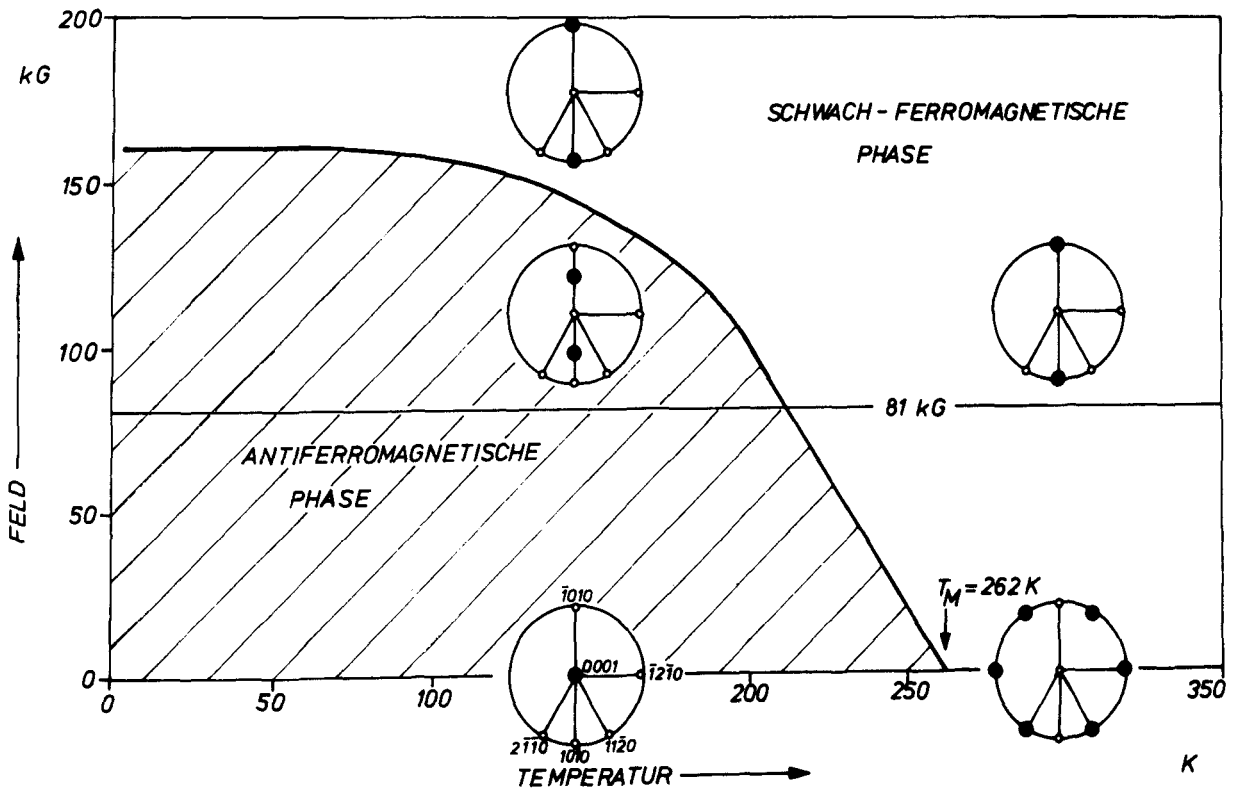
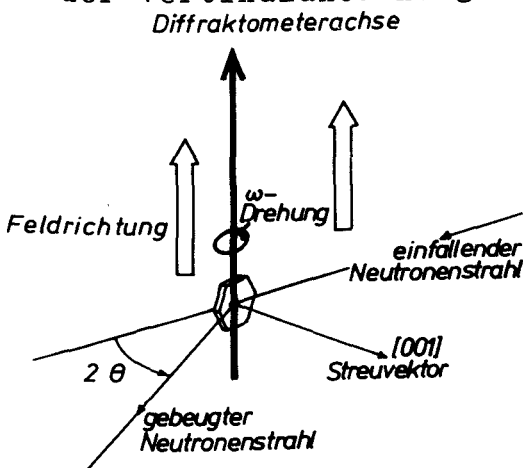


Abb. 24: Magnetisches Phasendiagramm des Querfeldübergangs
(Feldrichtung $\perp$ zur trigonalen Achse)

Demnach reichen unsere experimentellen Voraussetzungen aus, im Temperaturbereich von 214 K bis 260 K den vollen Effekt zu beobachten. Das maximale Feld (81 kG) läßt sich jedoch nur in der Vertikalanordnung der Magnetspulen erzeugen (Abb. 7).



Die geometrischen Verhältnisse sind in der nebenstehenden Skizze gezeigt: Die Feldrichtung ist vertikal, $[001]$ liegt in der Streuebene, d.h. das angelegte Feld ist parallel zu einer der vorjustierten Zonenachsen 1 bis 4 der Tabelle 4 und zur Drehachse des Diffraktometers. Der Kryostanteneinsatz (Abb. 7 und 13) ermöglicht eine Drehung um ω , deren

3.1.5 Definitionen

Die Eisenionen im Hämatit lassen sich zwei Untergittern zuordnen; innerhalb eines Untergitters sind die Spins ferromagnetisch, von einem Untergitter zum anderen antiferromagnetisch gekoppelt (Abschnitt 1.2). Will man von den quantenmechanischen Spins eines Atoms zu den klassischen magnetischen Momenten übergehen, so kann man nach einem Vorschlag von Bertaut (1971) die Spindichtefunktion durch einen axialen Vektor $\vec{\mu}$ ersetzen. Ein solcher Vektor zeigt bei Koordinatentransformationen im dreidimensionalen Raum dasselbe Verhalten wie ein antisymmetrischer Tensor 2. Stufe (planare Dyade). Jedem Atom ist als magnetisches Moment ein solcher Vektor zugeordnet. Sein Betrag wird in Bohrschen Magnetonen gemessen. Summiert man diese Vektoren über die Atome eines Untergitters im gesamten Kristall und dividiert anschließend durch die Gesamtmasse oder das Gesamtvolumen, so erhält man die Magnetisierungen $\vec{M}_i$ ($i = 1, 2$) für ein Untergitter. Der Betrag der Magnetisierung hat die Dimension: magnetisches Moment pro Masse oder pro Volumen (in cgs-Einheiten ist dies emu/g oder emu/cm³; in SI-Einheiten Am²/kg oder A/m). Führt man die Summierung nur über eine Elementarzelle aus, so erhält man für die Atome der Untergitter 1 und 2:

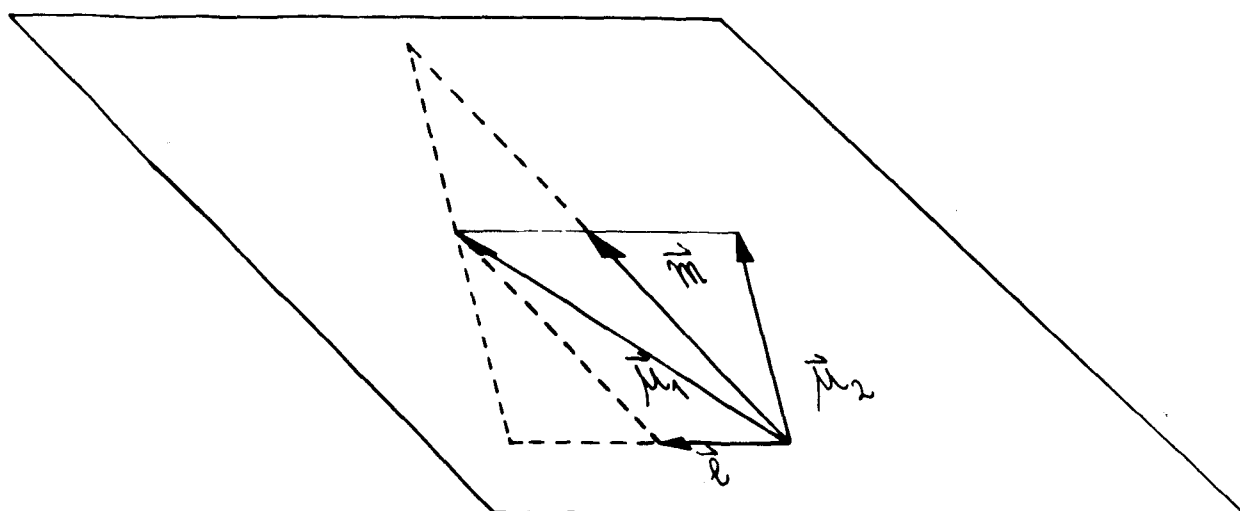
$$\vec{\mu}_1 = \sum_i \vec{\mu}_1^i, \quad \vec{\mu}_2 = \sum_i \vec{\mu}_2^i, \quad (18)$$

wobei i die Atome einer Elementarzelle in einem der beiden Untergitter bedeuten.

Die Summen

$$\begin{aligned} \vec{l} &= \frac{\vec{\mu}_1 - \vec{\mu}_2}{2} & \text{und} \\ \vec{m} &= \frac{\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2}{2} \end{aligned} \quad (19)$$

haben dann die anschauliche Bedeutung einer resultierenden antiferromagnetischen Komponente $\vec{l}$ (auch antiferromagnetischer Vektor) und einer resultierenden ferromagnetischen Komponente $\vec{m}$ (auch ferromagnetischer Vektor) des Moments einer Elementarzelle.



Wie oben, läßt sich aus $\vec{m}$ (19) eine ferromagnetische Magnetisierung bilden.

Der Betrag $|\vec{\mu}_i|$ ist für beide Untergitter ($i = 1, 2$) gleich, so daß aus den Gleichungen (19) die Orthogonalität von $\vec{l}$ und $\vec{m}$ folgt.

In der rein antiferromagnetischen Phase des Hämatit ist (ohne Feld) $\vec{m} = 0$ und $|\vec{l}| = 5 \mu\text{B}/\text{Atom}$, dem Sättigungsmoment.

Im Anhang 7.2.2 werden die Größenordnungen von $|\vec{l}|$ und $|\vec{m}|$ für die antiferromagnetische Phase mit Feld, für die schwach ferromagnetische Phase ohne und mit Feld aus den Magnetisierungsmessungen abgeleitet. Es zeigt sich, daß der Betrag des Vektors $\vec{m}$ im Feldstärkenbereich $\leq 70 \text{ kG}$ für alle Phasen kleiner als $2.1 \cdot 10^{-2} \mu\text{B}/\text{Atom}$ bleibt, was einem Differenzwinkel (zwischen $\vec{\mu}_1$ und $-\vec{\mu}_2$) von $.5^\circ$ entspricht. Dies bedeutet eine Betragsänderung des Vektors $\vec{l}$ um weniger als 10^{-4} . Wie erwähnt, kann eine solche Änderung mit Hilfe der elastischen Streuung unpolarisierter Neutronen nicht beobachtet werden.

Man ersetzt deshalb die gekanteten Momente durch den antiferromagnetischen Vektor $\vec{l}$ bzw. $-\vec{l}$, dessen Betrag auch unter Feldeinfluß konstant $5 \mu\text{B}/\text{Atom}$ angenommen wird.

Damit behandelt man Hämatit so, als wäre es in beiden magnetischen Phasen und unter jeder beliebigen Feldeinwirkung (Feldstärke $\leq 70 \text{ kG}$) ein reiner Antiferromagnet. Im folgenden wird deshalb die Richtung von $\vec{l}$ durch den Polarwinkel χ_M und den Azimut ϕ_M beschrieben, der Vektor $\vec{l}$ selbst als antiferromagnetische Komponente (in atomaren Einheiten) bezeichnet.

Diejenige Richtung, in die sich im thermodynamischen Gleichgewicht die magnetischen Momente ausrichten, wird als die leichte Richtung bezeichnet. Sie ist im wesentlichen durch die Anisotropie-Energie und durch ein angelegtes Feld bestimmt.

3.2 Beschreibung der Einkristallproben

3.2.1 Herkunft und makroskopische Beschreibung

Die Einkristalle wurden im Philips Zentrallaboratorium Aachen durch eine Transportreaktion in der Gasphase gezüchtet (Scholz und Kluckow (1967)). Das Transportgas war HCl, das Ausgangsmaterial $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in feinpulverisierter Form. Das Wachstum erfolgt im alternierenden Temperaturgradienten an der im Mittel kältesten Stelle. Drei Kristalle standen zur Auswahl, ihre Daten sind in der Tabelle 5 gegenübergestellt ¹. Verwendet wurde Kristall II. Die Abb. 26 zeigt ein Kopfbild des Kristalls II.

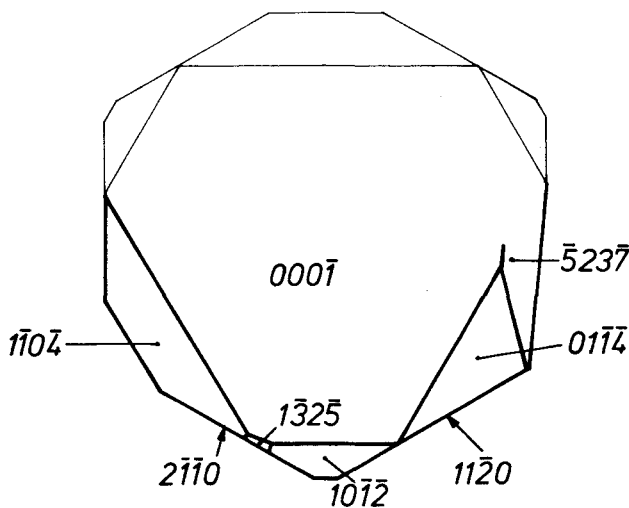


Abb. 26: Kopfbild des Kristalls II

Die Flächen wurden am Reflexgoniometer vermessen. Bessière und Baro (1973a,b) haben die Gleichgewichtsformen des Hämatit berechnet und mit Kristallen, die durch Transportreaktionen hergestellt wurden, verglichen. Kristall II zeigt fast alle theoretischen Flächen (aufgeführt in der Reihenfolge ihrer zu erwartenden Häufigkeit): $\{01\bar{1}2\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{11\bar{2}3\}$, $\{10\bar{1}4\}$,

¹) Herrn Dr.Scholz sei an dieser Stelle für die Überlassung der Hämatit-Einkristalle gedankt.

Tabelle 5: Makroskopische Daten der Einkristallproben

Kristall Nr.	Bezeichnung Charge	Größe Durchm./Höhe (mm)	Gewicht (mg)	mechan. Bearbeitung	Form	Bemerkungen
I	A III/207	4.5/2.0	72.0	zersägt, durch- bohrt, nicht getempert	hexagonales Prisma II.Stellung, Basis	nur eine Hälfte des Kristalls
II	A III/207	4.5/1.0	113.4	durchbohrt, nicht ge- tempert	hexagonales Prisma II.Stellung + ditrigonale Skalenoeder, + Rhomboeder, Basis	Ober- und Unter- seite stark unter- schiedlich
III	A III/288	10.0/2.5	834.0	unbearbeitet	hexagonales Prisma II.Stellung, Basis	gut ausgeprägte Flächen

$\{10\bar{1}1\}$, $\{0001\}$; jedoch fehlen die Flächen $\{10\bar{1}1\}$ und andererseits treten die Flächen $\{32\bar{5}7\}$ sowie $\{23\bar{5}5\}$ zusätzlich auf. Vermutlich war der Kristall während seiner Entstehung in gutem thermodynamischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung, die hochindizierten Flächen auf der einen Seite weisen jedoch auf eine Störung des Wachstums hin.

3.2.2 Mikroskopische Beschreibung der Kristalle

In den Abb. 27, 28 und 29 sind die Rockingkurven der drei Kristalle gezeigt.

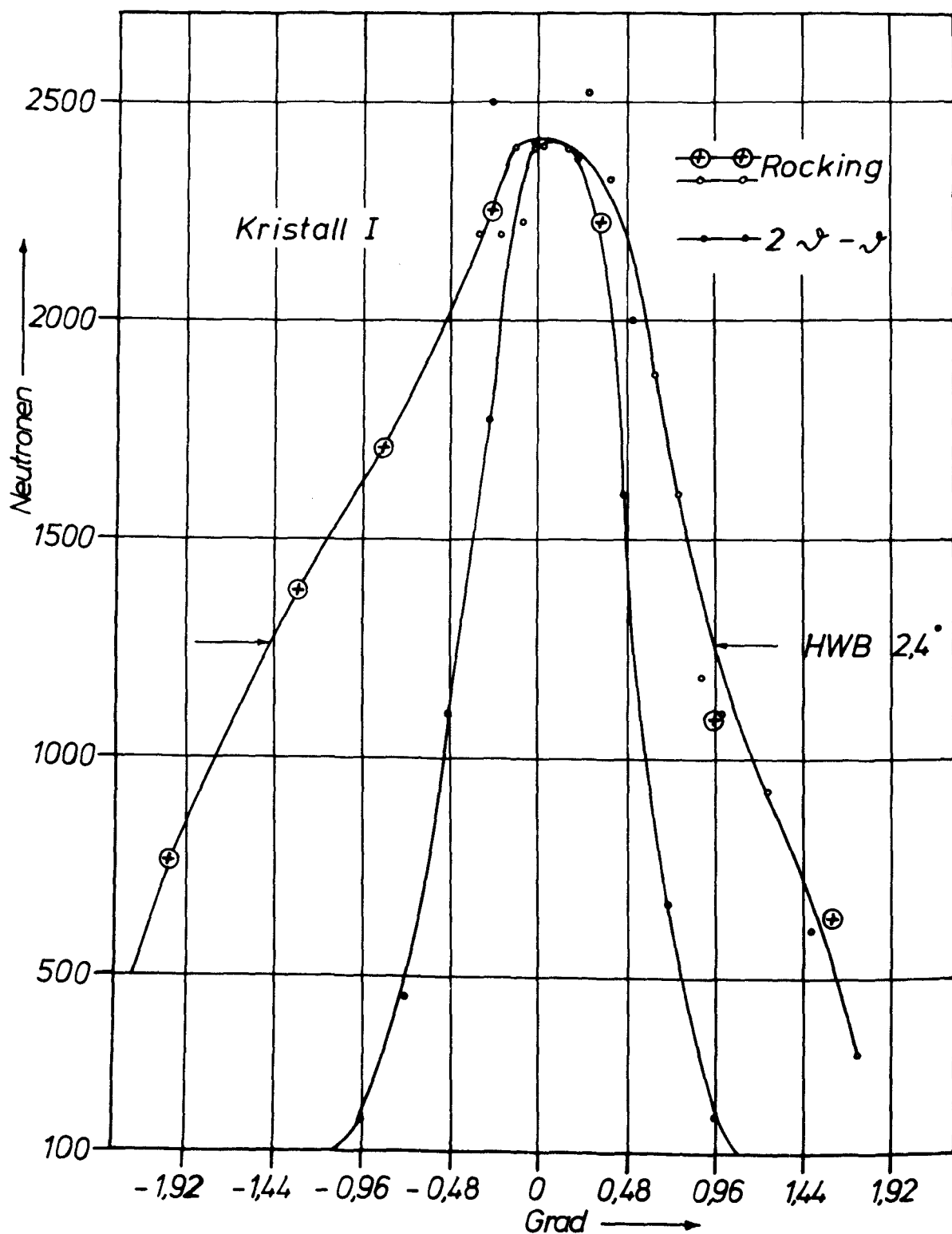


Abb. 27: Rockingkurve des Kristalls I

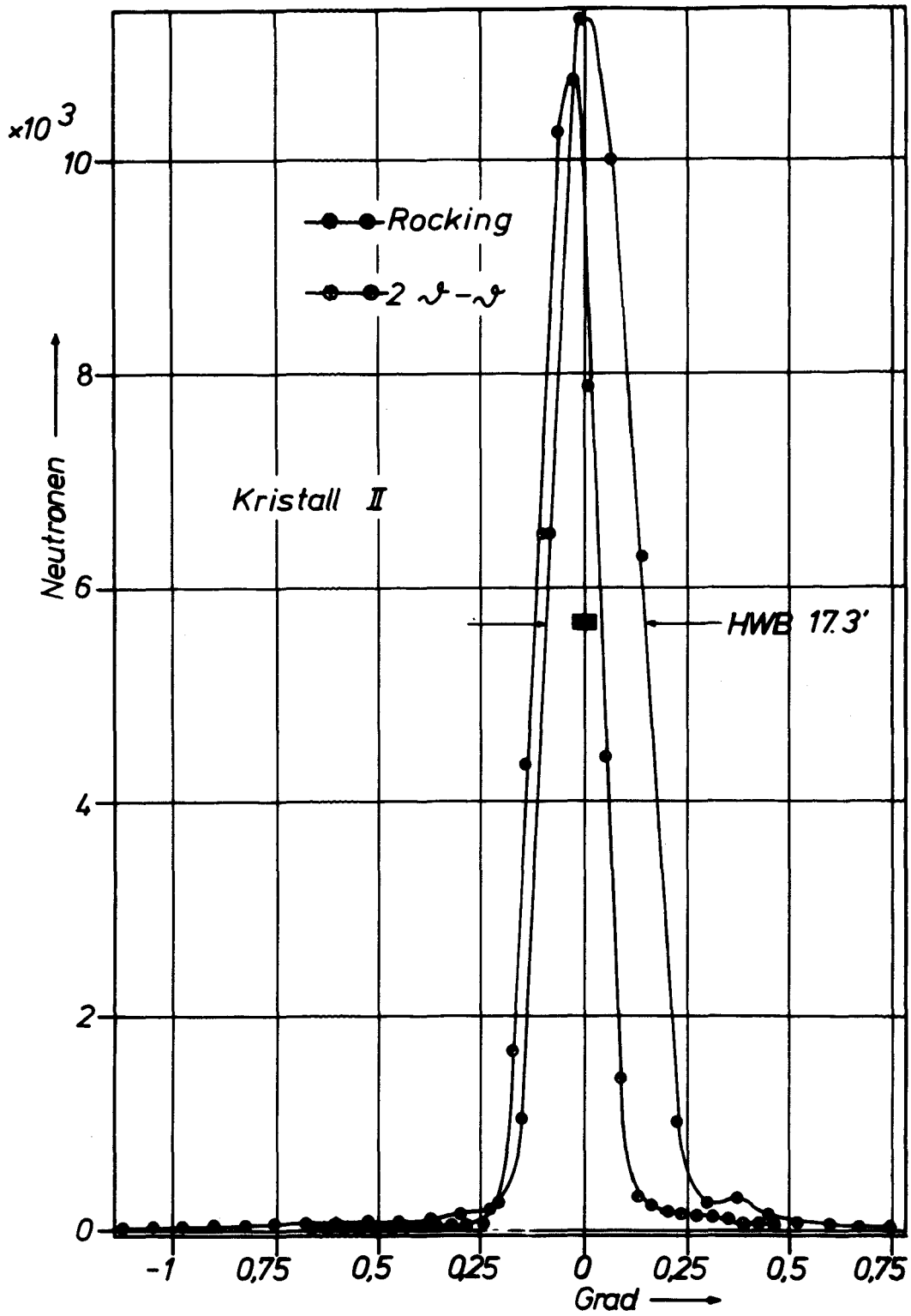


Abb. 28: Rockingkurve des Kristalls II

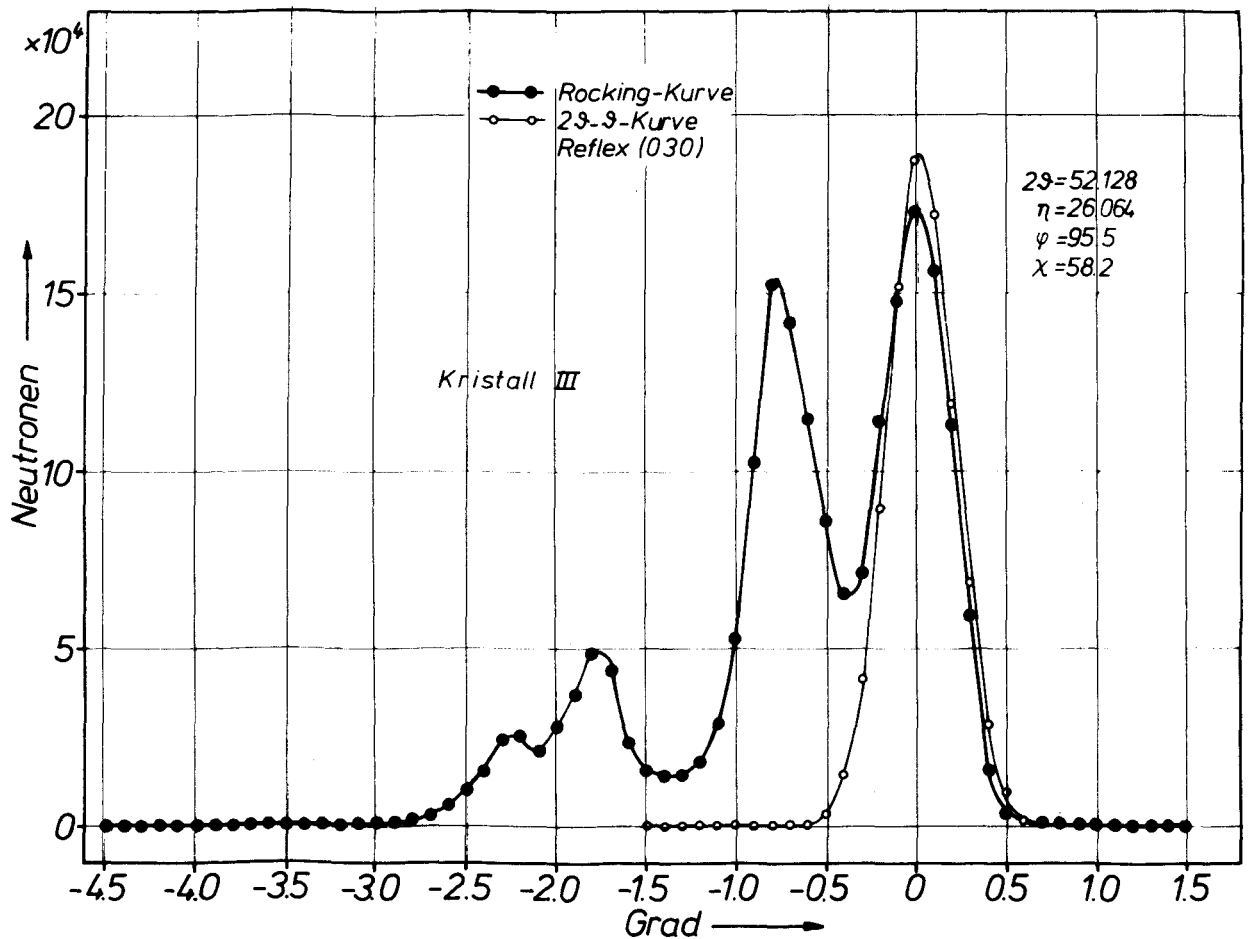


Abb. 29: Rockingkurve des Kristalls III

Während Kristall I eine stark verbreiterte Rockingkurve aufweist, zeigt Kristall III eine Aufspaltung. Beide Kristalle wurden für die Messung nicht benutzt, obwohl Kristall I zum Vergleich verschiedentlich herangezogen wird. Die Halbwertsbreite in den Abb. 28 und 29 wird im wesentlichen durch den benutzten Ni-Monochromator bestimmt, $\text{HWB}_{\text{Mon}} = 17'$. Deshalb wurde der Kristall II zusätzlich auf einem γ -Diffraktometer vermessen, das Ergebnis findet sich in Abb. 30. Der Kristall II weist demnach eine Mosaikbreite von $3.5'$ auf, besitzt allerdings einen kleinen Satelliten ca. $10'$ vom Hauptpeak entfernt (Flächenverhältnis 1:1.33). Nach Jacobs et al. läßt sich auch der Morinübergang selbst zum Qualitätsvergleich heranziehen. Als Maßstab dient einerseits der Temperaturwert des Morinpunktes, andererseits der kritische Feldwert H_c'' des Spin-Flop-Übergangs bei 77.4 K.

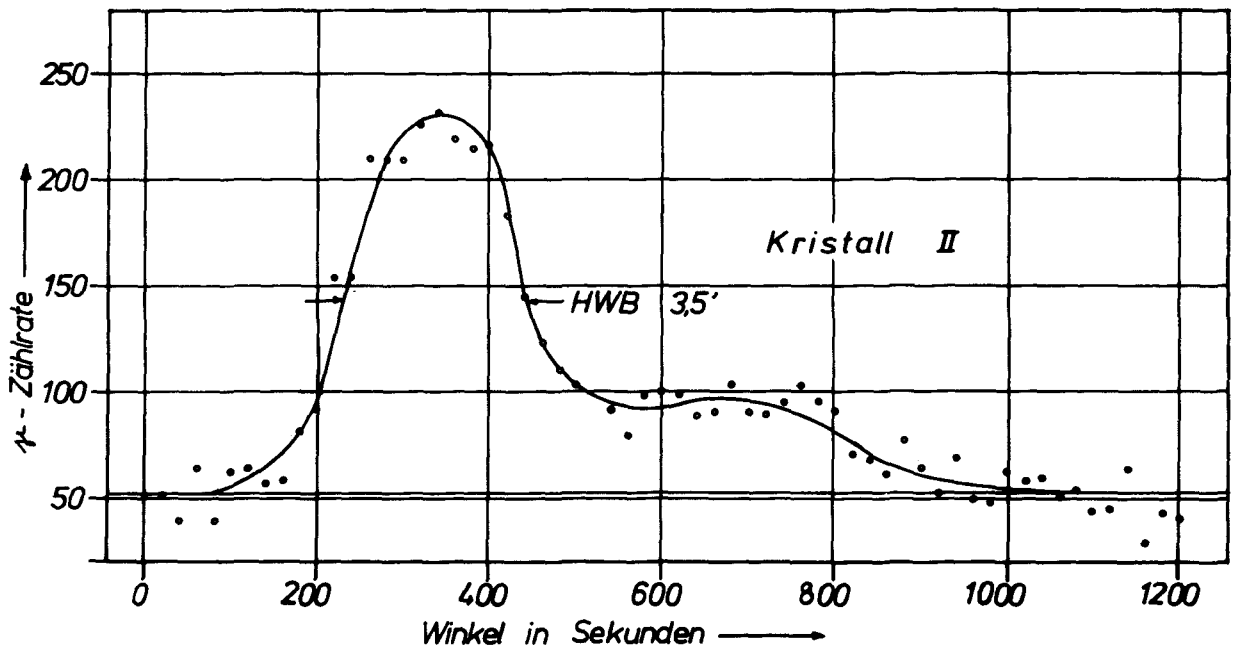


Abb. 30: Rockingkurve des Kristalls II am γ -Diffraktometer

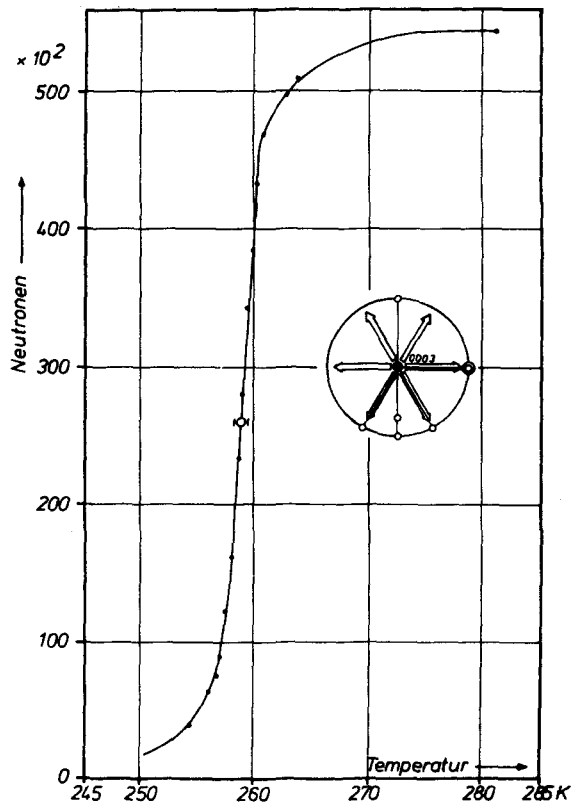


Abb. 31: Temperaturabhängigkeit der Intensität des (003)-Reflexes des Kristalls II

Für Kristall II ist in der Abb. 31 die Temperaturabhängigkeit der Neutronenintensität des (003)-Reflexes dargestellt. Aus der Lage des Wendepunktes $T_M = 259 \pm 1$ K und der Schärfe des Übergangs $\Delta T = 4$ K ergibt sich ein weiterer Hinweis für die Güte des Kristalls II (in der Literatur werden Werte von 259 K bis 263 K angegeben, während eine Neutronenbeugungsarbeit für die Übergangsbreite 4 K angibt; Corliss et al. (1954)).

Demgegenüber findet man bei Kristall I einen sehr breiten Übergang. Er ist in der Abb. 32 am (101)-Reflex mit dem Übergang im Kristall II verglichen.

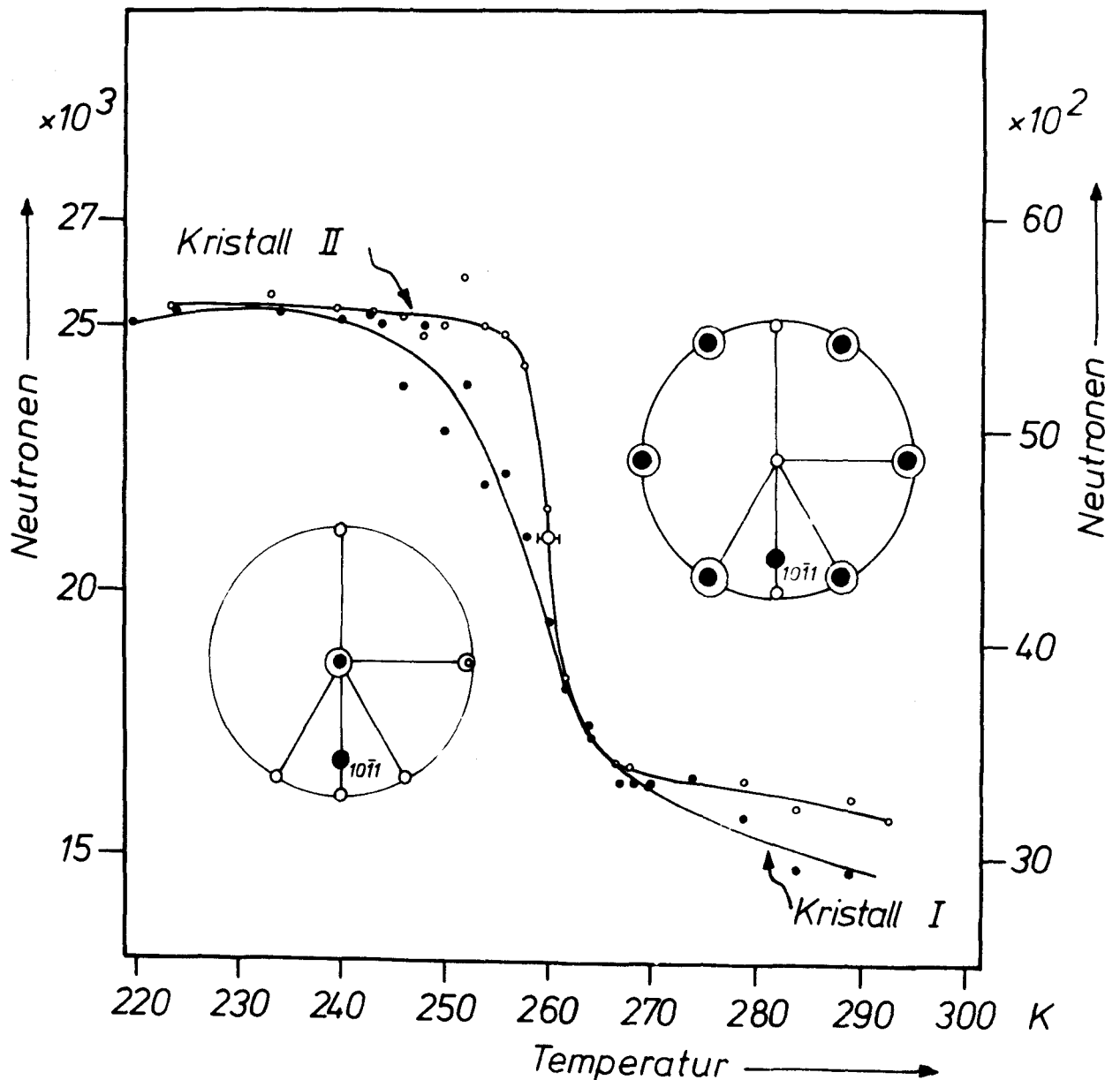


Abb. 32: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der (101)-Reflexintensität von Kristall I und II

In derselben Weise sind in Abb. 33 beide Kristalle gegenübergestellt. Sie zeigt den Morinübergang - beobachtet am (101)-Reflex - bei ca. 243 K und bei einem Feld von 30 kG (3.0 T). Diese Ergebnisse zeichnen Kristall II deutlich aus, so daß alle folgenden Messungen an dieser Probe ausgeführt wurden.

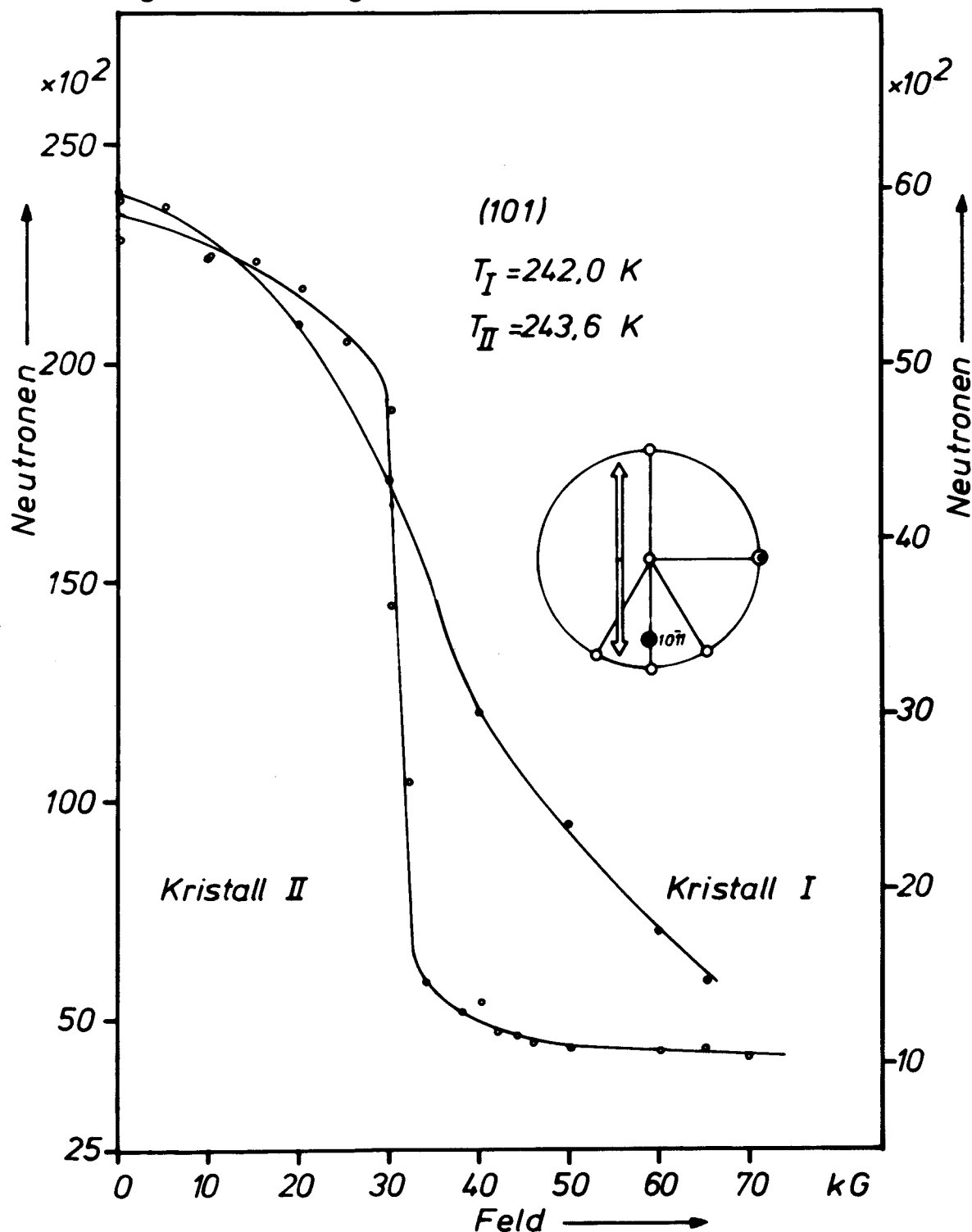


Abb. 33: Vergleich der Feldabhängigkeit der (101)-Reflex-Intensität von Kristall I und II

3.3.2 Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensitäten der Reflexe der Zone [010]

Abb. 31 zeigt die Temperaturabhängigkeit der (003)-Reflexintensität, Abb. 32 die des (101) und Abb. 34 die des (107). In der Abb. 35a, Mitte, ist der Reflex (101) noch einmal eingetragen, diesmal mit einer anderen Grundlinie. Für die Reflexe ($\bar{2}01$) und ($\bar{1}05$) wurden nur die Intensitätswerte ober- und unterhalb des Morinpunktes ($T_M = 259$ K) bestimmt.

Es ergibt sich:

- a) Die Intensität des (003)-Reflexes nimmt mit fallender Temperatur vom Maximalwert oberhalb des Morinpunktes auf einen Minimalwert unterhalb ab. Dieser Minimalwert ist klein, ca. 3% des Maximums, verringert sich jedoch mit sinkender Temperatur noch weiter (siehe Abb. 36: Die Anfangspunkte der Kurven bei der Feldstärke $H = 0$ geben die Temperaturabhängigkeit der Minimalintensität wieder).

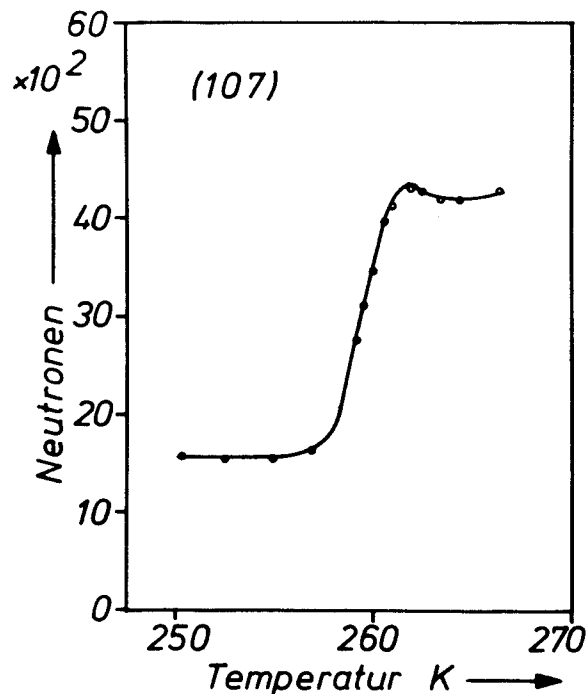


Abb. 34: Temperaturabhängigkeit der (107)-Reflexintensität

- b) Die Intensität des Reflexes (107) nimmt in gleicher Weise beim Unterschreiten der Morintemperatur ab. Jedoch ist die Minimalintensität deutlich höher (ca. 40% des Ausgangswertes) als beim (003)-Reflex.

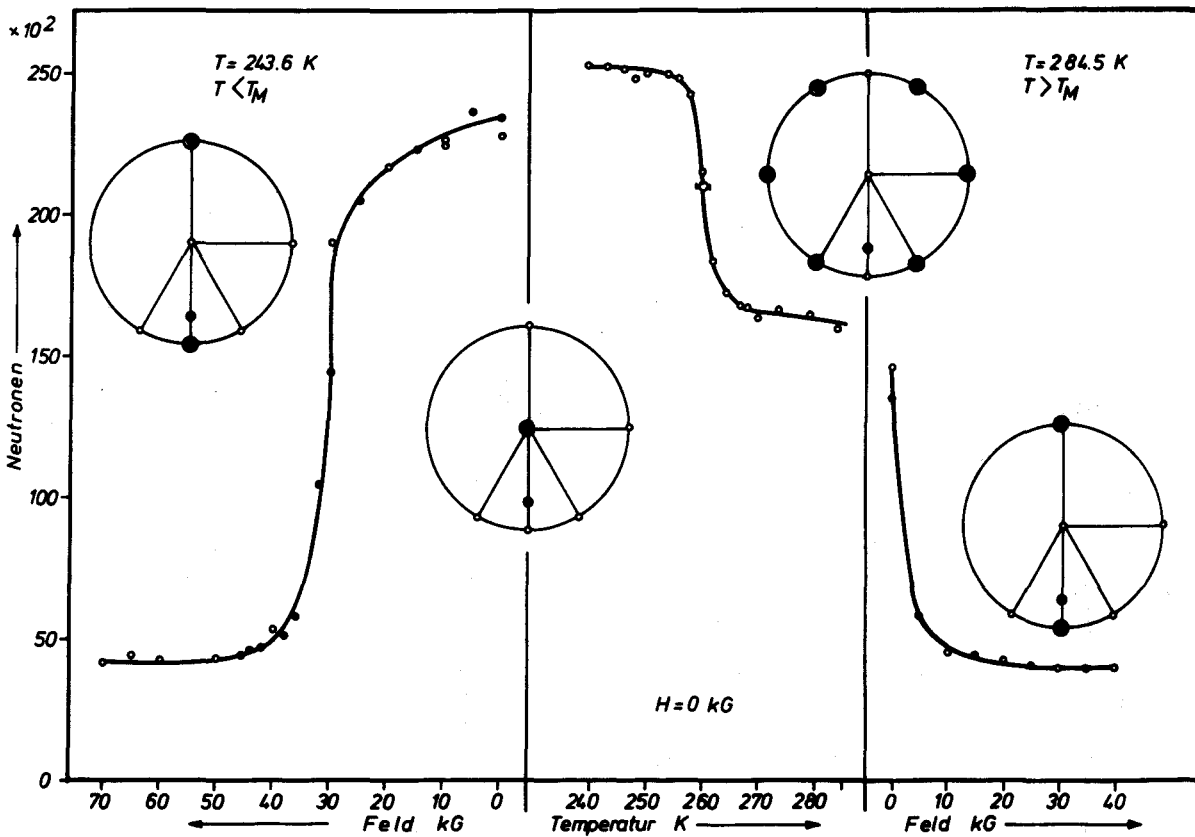


Abb. 35a: Temperatur- und Feldabhängigkeit der (101)-Reflex-Intensität

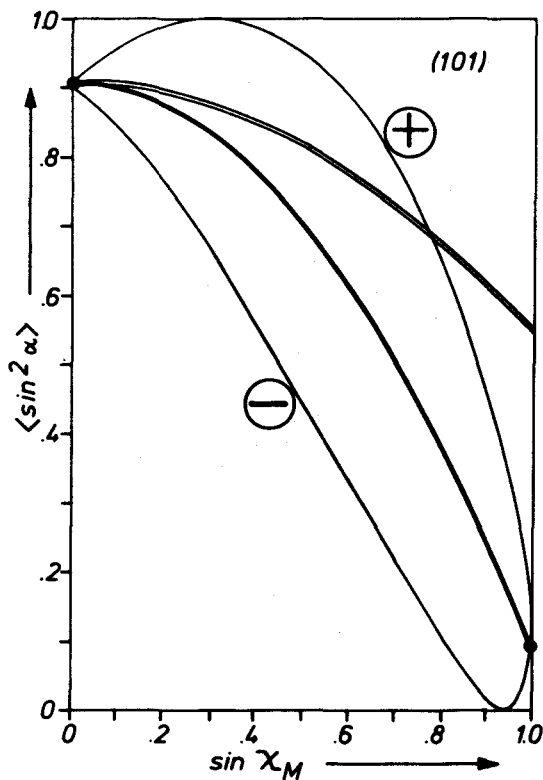


Abb. 35b:

Berechnete normierte Intensität
des (101)-Reflexes als Funktion
des Polarwinkels χ_M der Momenten-
richtung

Doppelstrich: Sechs-Domänen-
Modell
stark ausgezo- Vier-Zwei-Domänen-
gene Kurve: Modell
dünn ausgezo- Zwei-Ein-Domänen-
gene Kurven: Modell, mit der
Annahme verschiede-
ner Drehrichtungen
in der (120)-Ebene

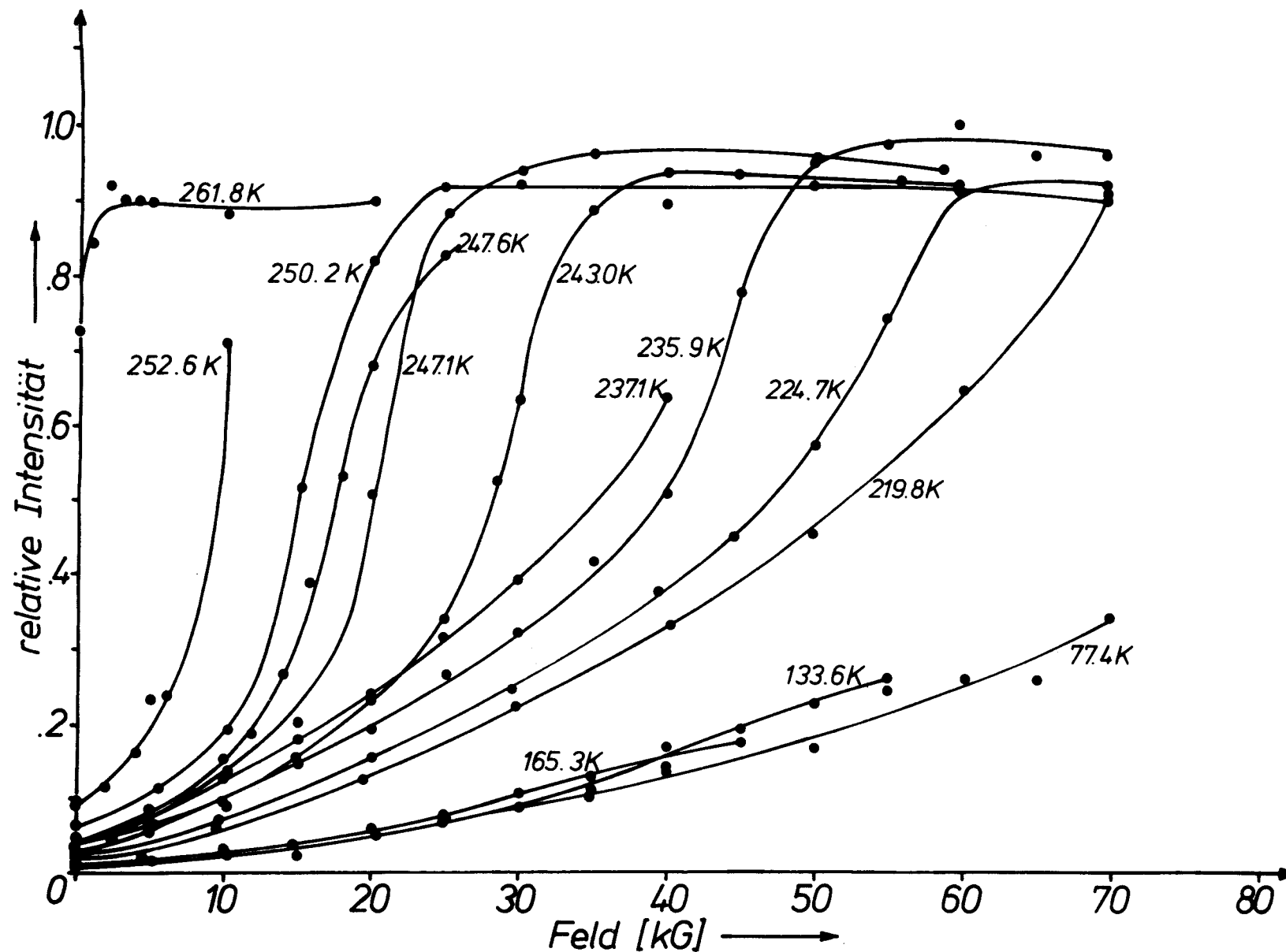


Abb. 36: Abhängigkeit der (003)-Reflex-Intensität vom Feld bei verschiedenen Temperaturen. Die Ordinatenwerte sind mit der Intensität bei Raum-Temperatur normiert

- c) Die Intensität des (101)-Reflexes verdoppelt sich dagegen ungefähr, wenn man die Temperatur absenkt - die Maximalintensität wird hier im Tieftemperaturbereich erreicht -.

Diese Effekte hängen nicht von der Richtung ab, in der der Morinpunkt durchschritten wird. Sie sind auch von der unmittelbaren Vorgeschichte der Probe unbeeinflusst. Unterschreitet man den Morinpunkt mit einem längs der trigonalen Achse angelegten Feld, so findet man auf dem Rückwege (ohne Feld) dieselben Intensitäts-Temperaturkurven.

3.3.3 Feldabhängigkeit der integrierten Intensitäten der Reflexe der Zone [010]

Die Feldstärkenabhängigkeit der Intensität des (101)-Reflexes ober- und unterhalb des Morinpunktes findet sich in der Abb. 35a, die Feldabhängigkeit unterhalb der Morintemperatur für die Intensitäten der Reflexe (003), (107), ($\bar{1}05$) und ($\bar{2}01$) in den Abb. 36, 37a, 38a und 39a.

- a) Oberhalb des Morinpunktes ist die Intensität des (003)-Reflexes unabhängig von der Feldstärke (nicht gezeigt). Unterhalb nimmt die Intensität mit steigendem Feld zu, bis sie bei einer kritischen Feldstärke den Maximalwert, den die Reflexintensität auch bei Raumtemperatur einnimmt, erreicht hat. Ab dieser kritischen Feldstärke ändert sich die Intensität nicht mehr. Die kritische Feldstärke selbst wächst mit fallender Temperatur (Abb. 36).
- b) Oberhalb des Morinpunktes nehmen die integrierten Intensitäten der Reflexe (107) und ($\bar{1}05$) mit steigendem Feld geringfügig ab. Sie bleiben etwa ab 10 kG konstant.

Unterhalb des Morinpunktes ist das Intensitätsverhalten der beiden Reflexe dem des (003)-Reflexes ähnlich. Von dem Minimalwert bei $H = 0$ kG erreichen sie bei der kritischen Feldstärke fast ihren Maximalwert bei Raumtemperatur.

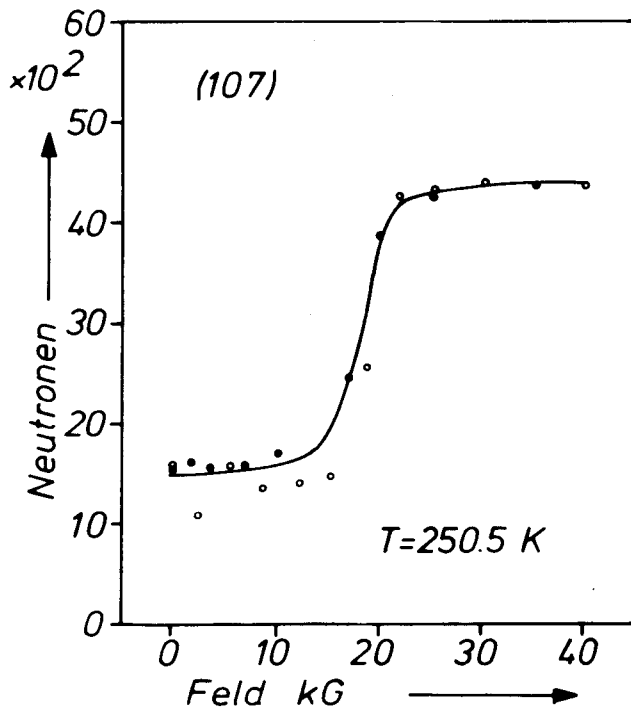


Abb. 37a:

Feldabhängigkeit der (107)-Reflex-Intensität

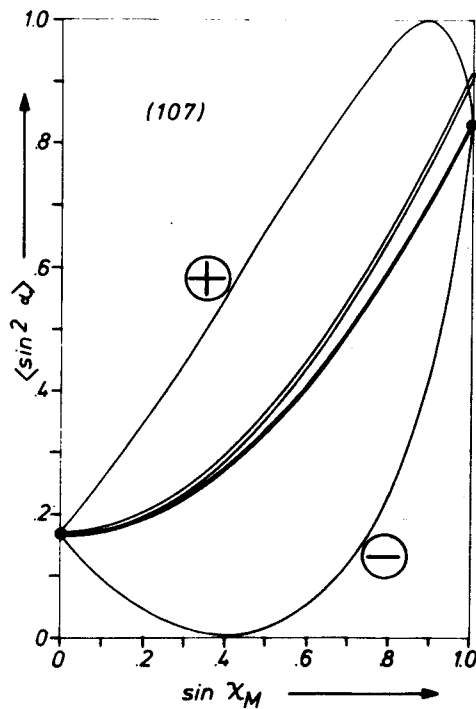


Abb. 37b:

Berechnete normierte Intensität des (107)-Reflexes als Funktion des Polarwinkels χ_M der Momentrichtung

Doppelstrich: Sechs-Domänen-Modell
 stark ausgezogene Kurve: Vier-Zwei-Domänen-Modell
 dünn ausgezogene Kurven: Zwei-Ein-Domänen-Modell, mit der Annahme verschiedener Drehrichtungen in der (120)-Ebene

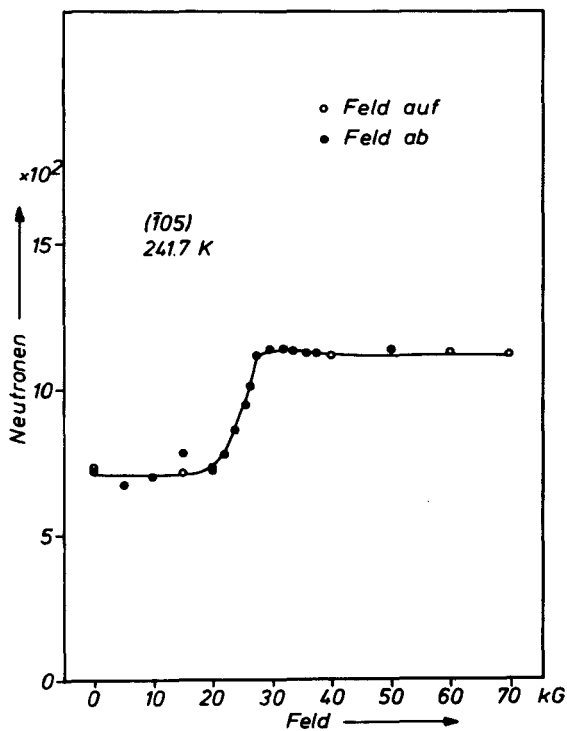


Abb. 38a:

Feldabhängigkeit der $(\bar{1}05)$ -
Reflex-Intensität

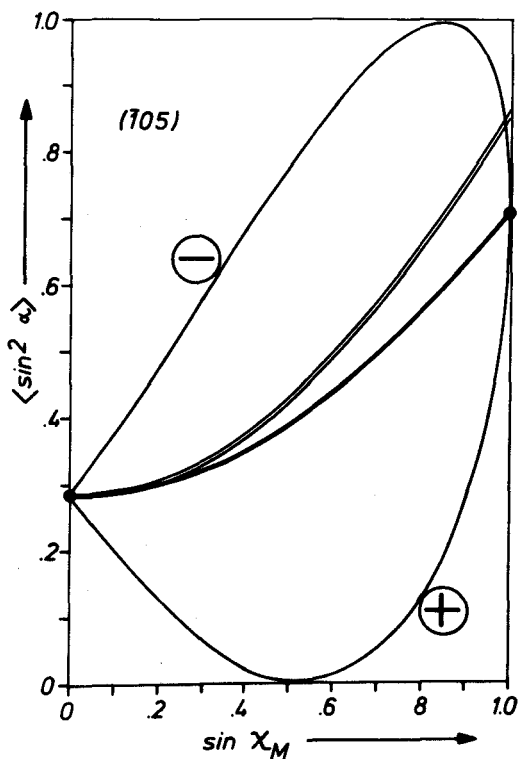


Abb. 38b:

Berechnete normierte Intensität
des $(\bar{1}05)$ -Reflexes als Funktion
des Polarwinkels χ_M der Moment-
richtung

Doppelstrich: Sechs-Domänen-
Modell

stark ausgezo- Vier-Zwei-Domänen-
gene Kurve: Modell

dünn ausgezo- Zwei-Ein-Domänen-
gene Kurven: Modell, mit der
Annahme verschie-
dener Drehrich-
tungen in der $(\bar{1}20)$ -
Ebene

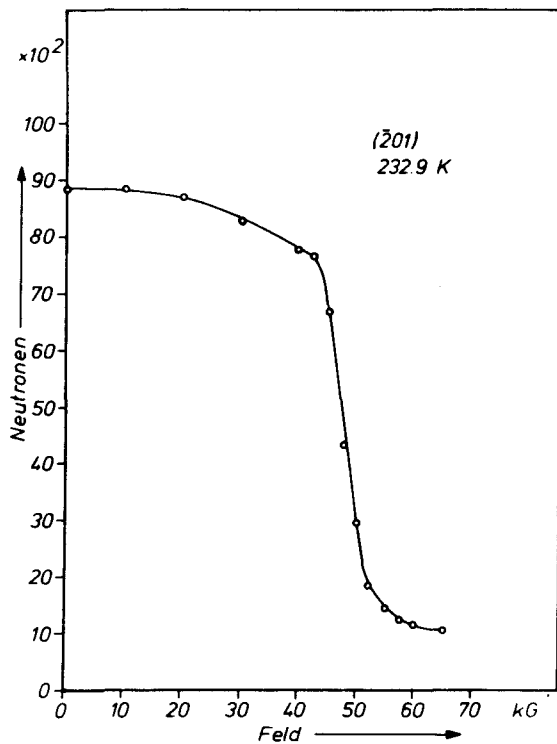


Abb. 39a:

Feldabhängigkeit der $(\bar{2}01)$ -
Reflex-Intensität

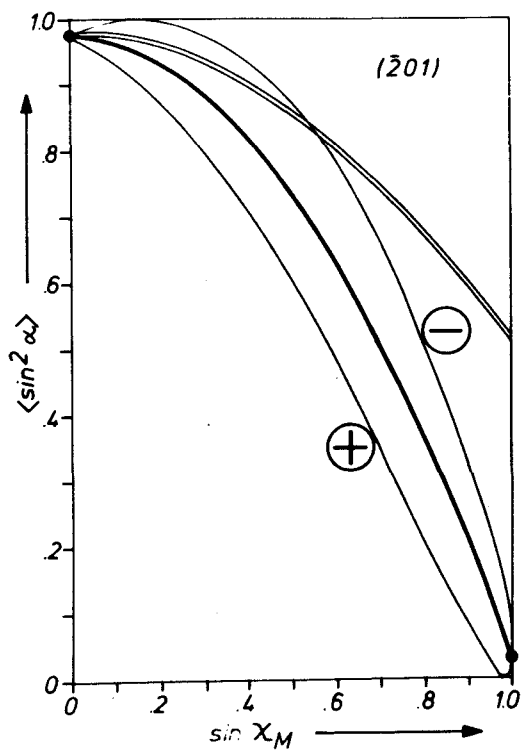


Abb. 39b:

Berechnete normierte Intensität
des $(\bar{2}01)$ -Reflexes als Funktion
des Polarwinkels χ_M der Moment-
richtung

Doppelstrich: Sechs-Domänen-
Modell

stark ausgezo- Vier-Zwei-Domänen-
gene Kurve: Modell

dünn ausgezo- Zwei-Ein-Domänen-
gene Kurven: Modell, mit der
Annahme verschie-
dener Drehrichtun-
gen in der (120) -
Ebene

Die absoluten Maximal-Intensitäten sind bei diesen beiden Reflexen sechs- bis zehnmal kleiner als die des (003)-Reflexes.

- c) Die Feldstärkenabhängigkeit der Intensität des (101)-Reflexes ist oberhalb des Morinpunktes in der Abb. 35a, rechtes Teilbild, gezeigt. Die Intensität vermindert sich mit steigendem Feld rasch auf einen Minimalwert, den sie bei ca. 10 kG erreicht hat. Sie bleibt konstant auch bei weiter steigender Feldstärke. Dasselbe Verhalten zeigt die Intensität des ($\bar{2}01$)-Reflexes (nicht abgebildet).

Unterhalb des Morinpunktes fällt die Intensität der Reflexe (101) und ($\bar{2}01$) mit steigender Feldstärke vom Maximalwert auf den Minimalwert ab, den beide Reflexe auch bei Feldstärken 10 kG in der Raumtemperaturphase - oberhalb T_M - zeigen.

Man beobachtet: Das Verhalten der Intensitäten der Reflexe (003), (107) und ($\bar{1}05$) unter Feldeinfluß ist unterhalb des Morinpunktes ähnlich; die Intensitäten steigen monoton mit der Feldstärke vom Minimalwert auf den Maximalwert beim (003) und fast auf den Maximalwert bei (107) und ($\bar{1}05$). Oberhalb des Morinpunktes ist die Intensität des (003)-Reflexes maximal und feldstärkenunabhängig; beim (107)- und ($\bar{1}05$)-Reflex fällt sie vom Maximalwert geringfügig mit steigender Feldstärke ab. Dieser Wert ist derselbe, den man bei hoher Feldstärke $H \geq H_c$ unterhalb des Morinpunktes erreicht.

Die Intensitäten der Reflexe (101) und ($\bar{2}01$) fallen unterhalb des Morinpunktes monoton mit der Feldstärke vom Maximalwert auf den Minimalwert. Oberhalb des Morinpunktes vermindert die wachsende Feldstärke einen mittleren (ca. 50% des maximalen) Intensitätswert auf den Minimalwert.

4. ERGEBNISSE

4.1 Temperaturabhängigkeit der Momentrichtungen

Aus den Neutronenbeugungsarbeiten und den magnetischen Messungen ist bekannt (Lit. siehe Abschnitt 1.3), daß die Magnetisierungsrichtung beim Unterschreiten der Morintemperatur $T_M = 259$ K aus der Basisebene in die trigonale Achse umklappt. Da die magnetische Intensität zu $\langle \sin^2 \alpha \rangle$ proportional ist, kann mit Formel (13) und (14) aus der Intensitätsänderung eines magnetischen Reflexes auf die Richtungsänderung der Momente geschlossen werden.

4.1.1 Temperaturabhängigkeit des Polarwinkels χ_M

Die Intensität des (003)-Reflexes zeigt die erwartete Abnahme mit sinkender Temperatur. Der Intensitätswert in der Hochtemperaturphase ($T > T_M$) entspricht dem Polarwinkel $\chi_M = \frac{\pi}{2}$, in der Tieftemperaturphase ($T < T_M$) $\chi_M = 0$.

4.1.2 Temperaturabhängigkeit des Azimuts ϕ_M

Zur Deutung der Temperaturabhängigkeit der Intensität der anderen Reflexe müssen die Domänenstrukturen, wie sie an Hämatit-Einkristallen beobachtet wurden, herangezogen werden. Dies liegt in der Sonderstellung des (003)-Reflexes begründet. Führt man in die Formel (14) den Polarwinkel $\chi_R = 0$, der der Richtung des Streuvektors des (003)-Reflexes entspricht, ein, so erhält man

$$\sin^2 \alpha = \sin^2 \chi_M, \quad (20)$$

da der Sinus des Polarwinkels χ_R den zweiten Term in (14) verschwinden läßt. Alle anderen Reflexe behalten diesen Term in ihrer Sinusformel (14), ihre Intensität ist somit vom Azimut ϕ_M des antiferromagnetischen Vektors abhängig. Befinden sich die magnetischen Momente auf dem Mantel eines Kegels, dessen Figurenachse mit der $[001]$ -Richtung zusammenfällt und dessen

halber Öffnungswinkel gleich χ_M sei, so ändert sich die Intensität eines (001)-Reflexes nur dann, wenn sich der "Regenschirm" öffnet oder schließt. Die Intensität aller anderen magnetischen Reflexe hingegen, hängt sowohl vom Öffnungswinkel des Kegels, als auch von der Anordnung der Momentrichtungen auf dem Kegelmantel ab.

Das Vorhandensein von Domänen in der schwach ferromagnetischen Phase ist durch mehrere Arbeiten gesichert. Williams et al. (a.a.O.) beobachten auf einer (001)-Fläche eines dünnen Hämatiteinkristalls im Durchlicht drei verschiedene Bereichsstrukturen. Nathans et al. (1964) finden mit polarisierten Neutronen eine Gleichverteilung der Spins auf sechs Richtungen in der Basisebene. Sie zeigen, daß jede trigonale Domäne bei kleinen magnetischen Feldern mindestens eine 180° -Domänenwand enthält. Besser et al. (1966) schließen aus ferromagnetischen Resonanzmessungen, daß sich die ferromagnetische Magnetisierung spontan parallel zu den $\langle 210 \rangle$ -Richtungen ausrichtet. Bogdanov (1972) beobachtet mit magnetischen Drehmomentmessungen oberhalb des Morinpunktes, in der schwach ferromagnetischen Phase, eine hexagonale Anordnung der leichten Richtungen des antiferromagnetischen Vektors parallel zu den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen. Da der ferromagnetische Vektor m senkrecht auf dem antiferromagnetischen l steht, besagen die beiden letzten Beobachtungen von Besser und Bogdanov dasselbe: Die antiferromagnetische Achse ist in der schwach ferromagnetischen Phase parallel zu einer zweizähligen Symmetrieachse $[100]$.

Unterhalb des Morinpunktes, in der antiferromagnetischen Phase, verschwinden die Domäneneffekte. Bogdanov findet jedoch - nach Anlegen eines Feldes ($H < H_c$) in der Basisebene - eine dreizählige Symmetrie der leichten Richtung in der Basalebene.

Die lineare Ausdehnung der Domänen ist nach Williams et al. (a.a.O.) etwa 2 mm, Labushkin et al. (1974) beobachten mit einer Röntgen-topographischen Methode bis 0.5 mm auf der (001) Fläche eines Hämatit-Einkristalls.

Daraus läßt sich ein Modell für die Domänenanordnung beim Morin-übergang entwickeln: Die Momentrichtungen sind auf dem Kegelmantel mit halbem Öffnungswinkel χ_M und in den $\{1100\}$ -Ebenen fixiert. Mit fallender Temperatur geht χ_M gegen Null. Mit den Azimuten $\phi_M + \frac{n}{3}\pi$ ($n = 0, 1, \dots, 5$) ergeben Formel (14) und (11)

$$\langle \sin^2 \alpha \rangle = \sin^2 \chi_R + \sin^2 \chi_M \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \chi_R \right) \quad (21)$$

Bemerkenswerterweise ist aus dieser Formel der angenommene Azimutwinkel ϕ_M verschwunden. Die Formel (21) beinhaltet also nur die sechsfache Wiederholung der Momentrichtungen auf dem Kegelmantel. Dieselbe Formel erhält man, wenn nur drei leichte Richtungen auf dem Kegelmantel mit $\phi_M + \frac{2n}{3}\pi$ ($n = 0, 1, 2$) angenommen werden (antiferromagnetische Phase mit Feld $H < H_c$). Die Neutronenbeugung kann auch hier weder den Azimut ϕ_M festlegen, noch zwischen drei oder sechs Domänen unterscheiden.

Um einen Vergleich zwischen den experimentellen Intensitäten und den berechneten Mittelwerten $\langle \sin^2 \alpha \rangle$ aus Formel (21) durchführen zu können, werden in der Tabelle 7 die integrierten Intensitäten in den beiden Phasen für die einzelnen Reflexe aufgeführt.

Bildet man einen Quotienten aus den beiden Intensitätswerten, so erhält man aus Formel (7) und (9) für rein magnetische Reflexe

$$\frac{I_{hkl}(T < T_M)}{I_{hkl}(T > T_M)} = \frac{\langle \sin^2 \alpha \rangle_{T < T_M}}{\langle \sin^2 \alpha \rangle_{T > T_M}} \frac{A(I_{hkl}(T < T_M))}{A(I_{hkl}(T > T_M))} \quad (22)$$

D.h. alle Apparate-Konstanten und Korrekturen - mit Ausnahme der Extinktionskorrektur, die ja, unter anderem, auch von der Intensität des Reflexes selbst abhängt - kürzen sich heraus.

Tabelle 7: Vergleich der beobachteten Intensitäten mit den berechneten $\langle \sin^2 \alpha \rangle$ -Werten nach Gleichung (19) und dem Sechs-Domänenmodell unter- und oberhalb der Morintemperatur

hkl	χ_R Grad	$T < T_M$ Morin		$T > T_M$ Morin		$\frac{\langle \sin^2 \alpha \rangle_{T < T_M}}{\langle \sin^2 \alpha \rangle_{T > T_M}}$	$\frac{I_{hkl}(T < T_M)}{I_{hkl}(T > T_M)}$
		$\langle \sin^2 \alpha \rangle$	$I \cdot 10^{-2}$	$\langle \sin^2 \alpha \rangle$	$I \cdot 10^{-2}$		
003	0.0	0.0	10.2	1.0	374.0	0	.03
107	24.20	.168	22.5	.916	58.5	.183	.39
$\bar{1}05$	32.18	.284	9.7	.858	23.3	.331	.42
101	72.37	.908	233.3	.546	146.7	1.663	1.59
$\bar{2}01$	80.97	.975	86.9	.512	48.7	1.904	1.78

Die letzten beiden Spalten der Tabelle zeigen den Vergleich. Der Gang der Quotienten mit wachsendem Polarwinkel χ_R ist parallel; das hexagonale Domänenmodell beschreibt die Meßergebnisse zufriedenstellend. Es treten jedoch Abweichungen auf. Sie hängen erstens mit der Intensitätsabhängigkeit der Extinktion und zweitens mit einer Restintensität zusammen, wie sie oben beim (003)-Reflex beschrieben wurde.

Die Größe $A(I_{hkl})$ ist eine mit der Intensität I_{hkl} monoton fallende Funktion (Zachariasen (1967)). Der Quotient

$$\frac{A(I_{hkl}(T < T_M))}{A(I_{hkl}(T > T_M))} \quad (23)$$

weicht um so stärker von 1.0 ab, je größer der Intensitätsunterschied

$$I_{hkl}(T < T_M) - I_{hkl}(T > T_M)$$

ist. Der Intensitätsquotient in der letzten Spalte der Tabelle 7 wird also bei den Reflexen (003) und (101) wesentlich durch die Extinktion beeinflusst sein, und zwar wird (23) für den (003)-Reflex größer als 1.0, für den (101) kleiner als 1.0 sein, was mit der Beobachtung übereinstimmt.

Für schwache Reflexintensitäten verliert der Quotient (23) an Bedeutung, jedoch wird andererseits der Einfluß der Restinten-

sität um so größer. Nimmt man an, die Restintensität ließe sich additiv zur wahren Intensität hinzufügen, so erhält man

$$I_{hkl} = I_{\text{wahr}} + I_{\text{Rest}} \quad (24)$$

Dadurch wird I_{hkl} um so stärker verändert, je kleiner I_{wahr} ist. Der Intensitätsquotient (22) wird also vergrößert, wenn der Dividend, verkleinert, wenn der Divisor die kleinere Intensität ist.

Diese Änderung von (22) ist an den Reflexen (107), ($\bar{1}$ 05) und ($\bar{2}$ 01) in der letzten Spalte der Tabelle 7 zu beobachten. Extinktion und Restintensität wirken beide in der gleichen Richtung verfälschend.

Das Konzept der trigonalen/hexagonalen Domänen, das zur Deutung der Temperaturabhängigkeit der Reflexe (h0l) herangezogen wird, findet eine weitere Bestätigung in der Feldabhängigkeit dieser Reflexe.

4.2 Feldabhängigkeit der Momentrichtungen

4.2.1 Feldabhängigkeit bei Raumtemperatur $T > T_M$

Bei Raumtemperatur zeigt die Intensität der magnetischen Reflexe (h0l) den Sechs-Domänen-Mittelwert. Diese sechs Domänen werden durch Anlegen eines Feldes in der Basisebene auf zwei Domänen vermindert, wobei bei hohen Feldstärken der antiferromagnetische Vektor $\vec{l}$ zuletzt senkrecht zur Feldrichtung in der Basisebene angeordnet ist, also parallel oder antiparallel zur [210]-Richtung. Auch hier kann das Neutronenbeugungsexperiment, wie schon beim Drei- oder Sechs-Domänenmodell, keine Aussage darüber machen, ob eine oder zwei Domänen vorliegen. Die Richtungen $+\vec{l}$ bzw. $-\vec{l}$ führen nämlich zu zwei antiparallelen $\vec{q}$ -Vektoren, deren Betragsquadrat gleich ist (Formel (8)).

Für das Ein-Domänenmodell erhält man mit

$$\phi_R = \phi_M = -\frac{\pi}{6} \quad \text{und} \quad \chi_M = \frac{\pi}{2}$$

aus den Formeln (14) und (13)

$$\langle \sin^2 \alpha \rangle = \cos^2 \chi_R \quad (25)$$



Diese Ausrichtung kann über ein Wachstum der zur Feldrichtung günstig orientierten Domänen und zuletzt über eine Drehung der Magnetisierungsrichtungen in die Endstellung senkrecht zum Feld erreicht werden.

Zwei Befunde bestätigen dieses Modell: Einmal weist die Feldunabhängigkeit der Intensität des (003)-Reflexes darauf hin, daß die Magnetisierung in der trigonalen Basisebene bleibt, zum anderen zeigt die Intensität des (101)- und des ($\bar{2}01$)-Reflexes bei hohem Feld den erwarteten Minimalwert für das Ein-Domänenmodell, Tabelle 8.

Tabelle 8: Vergleich der beobachteten integrierten Intensitäten oberhalb des Morinpunktes mit den berechneten $\langle \sin^2 \alpha \rangle$ -Werten in Abhängigkeit der Feldstärke.

Die Berechnungen erfolgen mit dem Sechs- und Ein-Domänenmodell (Formel (19) und (25) beziehungsweise). Dabei entspricht der Sechs-Domänen-Zustand $H = 0$, der Ein-Domänen-Zustand $H \gg 0$.

hkl	χ_R Grad	$I_{hkl}(H \gg 0)$ $I \cdot 10^{-2}$	$\langle \sin^2 \alpha \rangle_I$	$\frac{\langle \sin^2 \alpha \rangle_{II}}{\langle \sin^2 \alpha \rangle_{VI}}$	$\frac{I_{hkl}(H \gg 0)}{I_{hkl}(H=0)}$
(107)	24.20	53.2	.832	.908	.91
($\bar{1}05$)	32.12	20.0	.717	.836	.86
(101)	72.37	42.5	.092	.168	.29
($\bar{2}01$)	80.97	5.8	.025	.049	.12

Die Werte für das Sechs-Domänenmodell sind der Tabelle 7 entnommen. Die letzten beiden Spalten der Tabelle 8 zeigen den parallelen Gang der berechneten und der beobachteten Quotienten. Die Übereinstimmung wird hier ebenso wie in Abschnitt 4.1 durch die Restintensität und die Extinktion gestört.

Der Ein-Domänenzustand ist bei 10 kG erreicht (Abb. 35). Dieser Wert ist größer als der von Nathans et al. (a.a.O.) beobachtete Wert von 5 kG. Man kann dafür nicht die Anisotropie-Energie in der Basisebene verantwortlich machen, da diese sehr klein

ist (Bogdanov (a.a.O.): ca. 20 erg/cm³). Vielmehr weisen Besser et al. (a.a.O.) darauf hin, daß die Anisotropie-Energie in der Basisebene äußerst empfindlich von Spannungen im Kristall abhängt und oft viel höhere Werte der Anisotropiekonstanten gemessen wurden. Sie führen dies auf nichtspannungsfreie Kristalle zurück. Ebenso postulieren Nathans et al. lokale Spannungsänderungen im Kristall, um die beobachtete Restintensität des (003)-Reflexes in der antiferromagnetischen Phase zu deuten.

4.2.2 Feldabhängigkeit des Polarwinkels χ_M und die kritische Feldstärke bei verschiedenen Temperaturen $T < T_M$

Vergleicht man eine der Kurven der Abb. 36^{5.64} mit der Kurve in der Abb. 31, so wird deutlich, daß der Winkel χ_M bei hohem Feld und $T < T_M$ den gleichen Wert annimmt, den er oberhalb des Morinpunktes ohne/mit Feld besaß. Wie in Abschnitt 4.1.1 schließt man aus dem Maximalwert der Intensität auf $\chi_M = \frac{\pi}{2}$ und dem Minimalwert auf $\chi_M = 0$. Die Momente befinden sich also ohne Feld parallel zur trigonalen Achse, oberhalb des kritischen Feldes in einer Ebene senkrecht zu ihr. Aus der Abb. 36 ersieht man, daß die feldbedingte Rückkehr (unterhalb des Morinpunktes) mit sinkender Temperatur bei höheren Feldern erfolgt. In der Abb. 40 sind die Wendepunkte der (003)-Kurven - als kritischer Feldwert - gegen die Temperatur aufgetragen. Im experimentell zugänglichen Bereich - 70 kG (7.0 T) läßt sich diese Abhängigkeit gut als Gerade darstellen. Ihre Steigung liefert:

$$-1.78 \text{ kG/K.}$$

Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den aus Ultraschallabsorptions- und Magnetisierungsexperimenten gefundenen Werten:

$$\begin{array}{ll} -1.75 \text{ kG/K,} & \text{Foner und Shapira (a.a.O.)} \\ -1.44 \text{ kG/K,} & \text{Nielsen et al. (1972)} \end{array}$$

Die Streuung der Punkte um die Gerade rühren von den kritischen Feldwerten aus den Intensitätskurven der Reflexe (107), ($\bar{1}$ 05), und (113). In ihnen kann das kritische Feld nicht so gut definiert und bestimmt werden wie in den Kurven der Reflexe (003), (101) und ($\bar{2}$ 01).

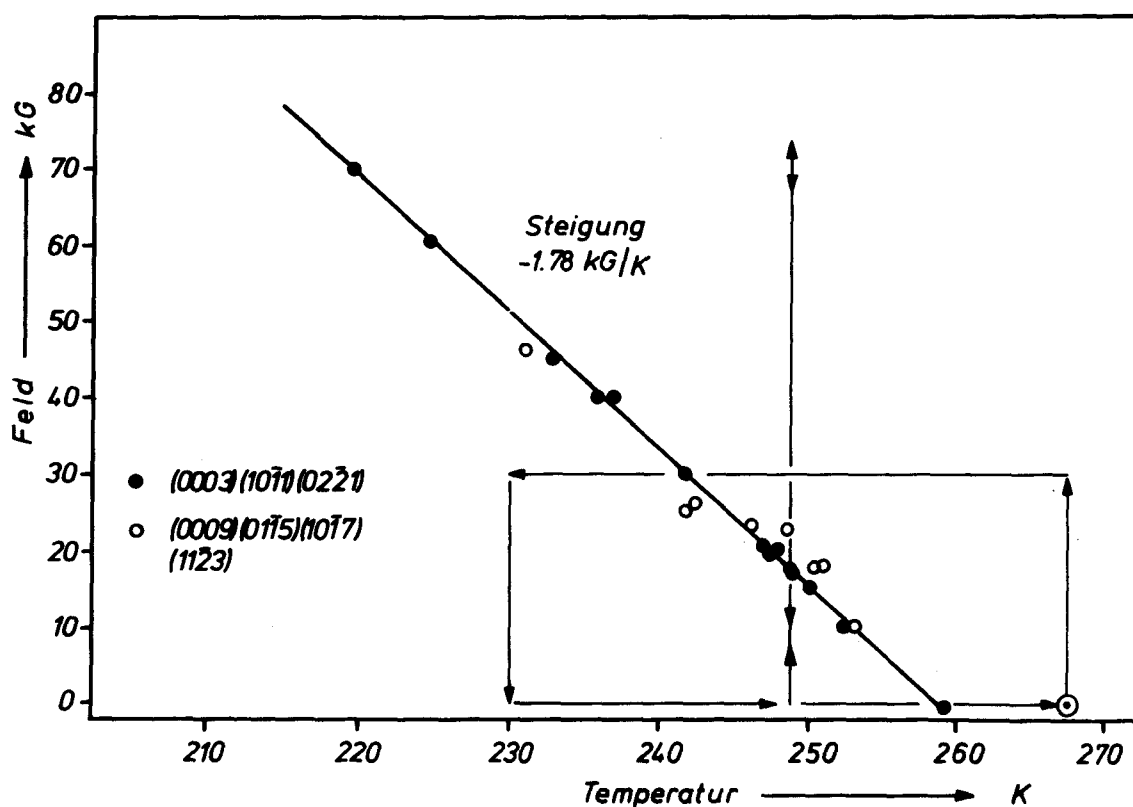


Abb. 40: Abhängigkeit der kritischen Feldstärke von der Temperatur. Es sind die Wendepunkte der Kurven aus der Abb. 36 gegen die Temperatur aufgetragen

4.2.3 Bewegung der Momentrichtungen als Funktion der Feldstärke bei Temperaturen $T < T_M$

Antsupov et al (1971) weisen durch Neutronenbeugung am (101)-Reflex nach, daß die Bewegung der Momente bei fester Feldrichtung vom Vorzeichen des Feldes abhängt. Die Existenz eines solchen Effektes ergab sich aus den Ergebnissen einer Magnetostruktionsmessung von Ozhagin et al. (1968). Es wird eine lineare Abhängigkeit der Magnetostruktion von der Feldstärke beobachtet. Die Konsequenz dieser Beobachtung für die Bewegung der Momente wird in der Abb. 41 erläutert.

Ein Ein-Domänen-Kristall hat eine einheitliche Magnetisierungsrichtung; bewirkt nun das in der Basisebene angelegte Feld eine Drehung der Momente in der abgebildeten $\vec{a}_1^* - \vec{c}^*$ -Ebene um den Winkel χ_M - die Feldrichtung steht senkrecht auf dieser Ebene - und werden dabei die Momente kollektiv im ganzen Kristall gedreht, so läßt sich ein Drehsinn der Momente bezüglich der Feld-

Néels (1944) ergibt ein zweites Modell. Angewendet auf unser Problem fordert sie, daß bezüglich der Kristallsymmetrie und der Feldrichtung beide Drehrichtungen in der $(\bar{1}20)$ -Ebene energetisch gleichwertig sind, da das entmagnetisierende Feld zwischen beiden Richtungen die Gleichverteilung der Momente vermittelt (Träuble (1966)). Es entstehen zwei Domänen (oder vier, wenn 180° -Wände auftreten). Da hier - wie oben - mit Hilfe der unpolarisierten Neutronen Domänen, die durch eine 180° -Wand getrennt sind, nicht unterschieden werden können, wird dieses Modell das "Zwei-Domänenmodell" genannt. Nach den Ergebnissen Bogdanovs (a.a.O.) ist noch ein weiteres Modell möglich: Bei geringen Feldstärken tritt eine Drei-Domänen-Anordnung, bei hohen Feldstärken ein Übergang zwischen dieser und einem der ersten beiden Anordnungen und bei Feldern $H \sim H_c$ der Endzustand ein. Dieses "Drei-Domänenmodell" genannte dritte Modell bedeutet, daß sich die Momente zunächst auf einem Kegelmantel mit dem Öffnungswinkel $2\chi_M$ bewegen, wobei sie auf dem Kegelmantel eine dreizählige Symmetrie besitzen (Symmetrieachse ist die Figurenachse des Kegels, parallel zur trigonalen Achse des Kristalls). Höhere Feldstärken drücken, wie bei einem normalen Antiferromagneten, die Momente in eine Ebene senkrecht zum Feld, während sich der Kegel weiter öffnet, bis schließlich $\chi_M = \frac{\pi}{2}$ erreicht ist.

In den Abb. 35b, 37b, 38b und 39b sind für die magnetischen (h0l)-Reflexe die mit diesen drei Modellen berechneten $\langle \sin^2 \alpha \rangle$ -Werte als Funktion des Polarwinkels bzw. seines Sinus aufgetragen. Die Abszisse $\sin \chi_M$ ist deshalb gewählt, weil sie für kleine Winkel χ_M linear vom Feld abhängt, wie im Abschnitt 5.1 erläutert wird. Das Drei-Domänenmodell wird in den Bildern durch die $\langle \sin^2 \alpha \rangle$ -Kurve des Sechs-Domänenmodells, Formel (21), dargestellt, was für kleine Winkel erlaubt ist. Vergleicht man die Teilbilder der Abb. 35, 37, 38 und 39, so läßt sich ein Drehsinn sofort ausschließen. Denn nimmt man z.B. einen negativen Drehsinn um die Feldrichtung an (positive Feldrichtung zum Betrachter), dann müßte die Intensität des (101)-Reflexes zunehmen, die des $(\bar{2}01)$ aber abnehmen. Da beide Intensitäten mit steigendem Feld abnehmen, kann man das Ein-Domänenmodell und damit die Hypothese eines Drehsinns verwerfen (Feldrichtung parallel zur zweizähligen Achse in der Basisebene).

Die Frage, welche der beiden übrigen Modelle die Bewegung beschreiben kann, läßt sich mit unseren Messungen nicht beantworten. Zwar geht für hohe Feldstärken Modell III in Modell II über, aber im entscheidenden Bereich geringer Feldstärke zeigen die Teilabbildungen b für alle Reflexe, daß man zwischen den beiden Modellen nur geringe Unterschiede in der Intensität erwarten kann.

Es läßt sich jedoch - mit der möglichen Ausnahme des Bereichs geringer Feldstärke - sagen, daß das Zwei-Domänenmodell die Bewegung der Momente unterhalb des Morinpunktes korrekt beschreibt.

5. DISKUSSION

5.1 Phänomenologische Theorie

Die magnetische freie Enthalpie (Gibbsches Potential) des Hämatit setzt sich nach Dzyaloshinskii (a.a.O.), mit den späteren Verfeinerungen (Jacobs et al. (a.a.O.)), aus fünf einzelnen Beiträgen zusammen:

$$\begin{aligned} \Phi = J \cdot \vec{M}_1 \cdot \vec{M}_2 - \vec{D} \cdot [\vec{M}_1 \times \vec{M}_2] - \frac{K_1}{2} (\cos^2 \chi_1 + \cos^2 \chi_2) \\ - \frac{K_2}{2} (\cos^4 \chi_1 + \cos^4 \chi_2) - \vec{H} \cdot (\vec{M}_1 + \vec{M}_2) \end{aligned} \quad (26)$$

In diesem Ausdruck bedeuten $\vec{M}_1$, $\vec{M}_2$ die Untergittermagnetisierungen, J das Heisenbergsche Austauschintegral, K_1 und K_2 die Anisotropiekonstanten des Kristallfeldes für einen Kristall mit einer magnetisch ausgezeichneten Achse, das für die Anisotropie-Energie des Fe^{3+} -Ions in eine Reihe nach $\cos^2 \chi_i$ entwickelt wird (χ_i Polarwinkel der i -ten Untergittermagnetisierung $\vec{M}_i$ bezüglich der trigonalen Achse) und schließlich $\vec{H}$ das angelegte magnetische Feld. Drei Terme sind wegen ihrer Kleinheit vernachlässigt: die Anisotropie-Energie in der Basis-ebene, die magnetoelastische Energie und die Energie des entmagnetisierenden Feldes (Morrison et al. (a.a.O.)). Der zweite Term repräsentiert den Dzyaloshinskii-Term mit dem Vektor $\vec{D}$ parallel zur trigonalen Achse. Er wird antisymmetrischer Austauschterm genannt, da eine Vertauschung der Untergitter das Vorzeichen des Kreuzproduktes ändert. Dieser Term vermindert die freie Enthalpie, wenn der Winkel zwischen $\vec{M}_1$ und $\vec{M}_2$ (von 2π auf π) verringert wird.

Aus der Formel (26) läßt sich das Verhalten der Magnetisierungsrichtung unter Feld- und Temperatureinfluß in beiden Phasen des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ableiten. Die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Konstanten ist aus den Magnetisierungsmessungen bekannt. Insbesondere erhält man, wenn man zu effektiven Feldern übergeht (sie werden durch Division der Formel (26) durch die Sättigungsmagnetisierung eines Untergitters $M_0 = 920 \text{ emu/cm}^3$ erhalten), die folgenden Größen:

$$|\vec{H}_E| = J M_O = 9.40 \cdot 10^3 \text{ kG} \quad (27)$$

$$|\vec{H}_D| = |\vec{D}| M_O = 21.2 \text{ kG} \quad (28)$$

(Werte aus Nielsen et al. (1972))

$|\vec{H}_E|$ und $|\vec{H}_D|$ weisen eine Temperaturabhängigkeit von ca. 2% auf, die auf einen Temperaturgang der Größe M_O zurückgeführt wird (Voigt et al. (a.a.O.)). Die Temperaturabhängigkeit der effektiven Anisotropiefelder $|\vec{H}_i| = K_i/M_O$ ist in der Abb. 42 dargestellt; die Abbildung ist der Arbeit von Nielsen et al. (a.a.O.) entnommen.

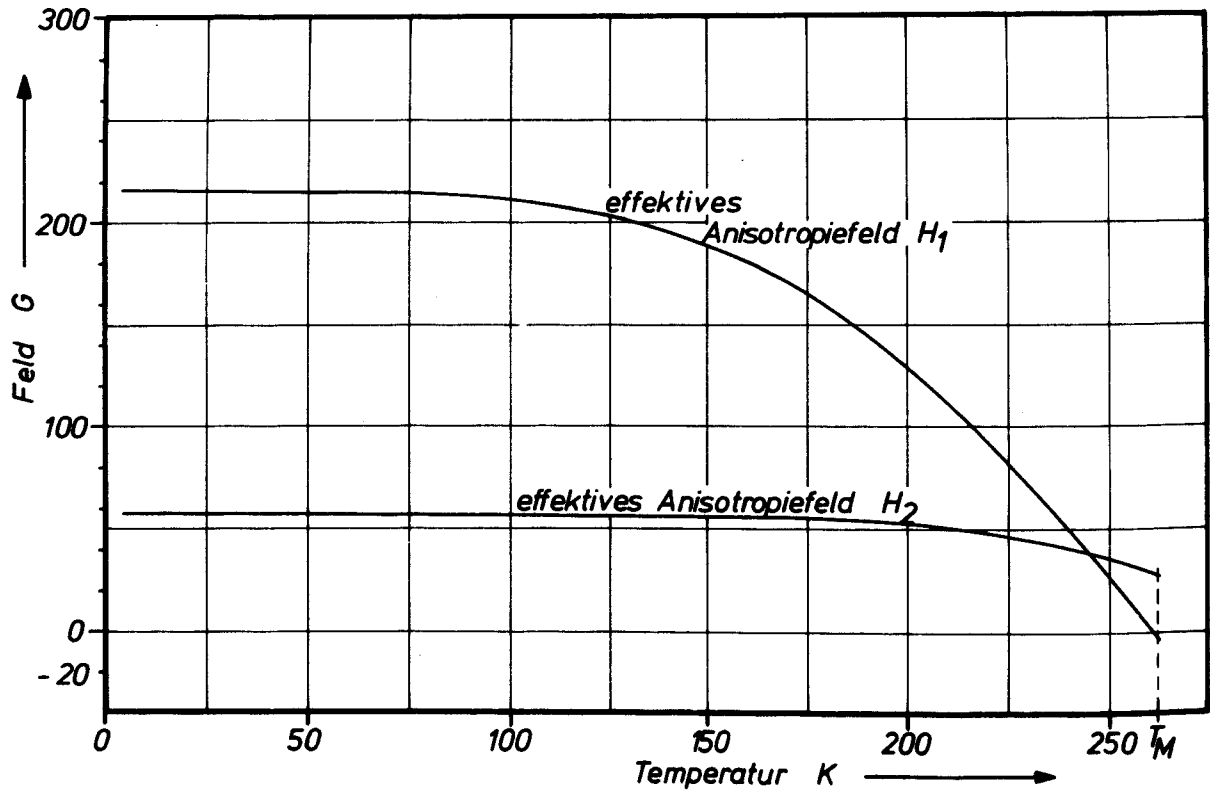


Abb. 42: Effektive Anisotropiefelder H_1 und H_2 nach Nielsen et al. (a.a.O., Abb. 6)

Man hat also die freie Enthalpie als Funktion der vier Polar- und Azimutwinkel χ_M^i , ϕ_M^i der beiden Magnetisierungsrichtungen, der Feldrichtung und Feldstärke und der Temperatur aufzufassen. Die Gleichgewichtswerte der Richtungswinkel ergeben sich bei konstanter Temperatur und konstantem Feld durch die Bedingungen:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \chi_M^i} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \phi_M^i} = 0 \quad i = 1, 2 \quad (29)$$

Für eine Feldrichtung senkrecht zur trigonalen Achse findet man aus den Gleichungen (29) für die schwachferromagnetische Phase

$$\sin \chi_M = 1.0 \quad \text{und} \quad \cos \frac{\gamma}{2} = \frac{1}{2H_E} (H_{\perp} + H_D) \quad , \quad (30)$$

für die antiferromagnetische Phase

$$\cos \frac{\gamma}{2} = \frac{1}{2H_E} (H_{\perp} + H_D \sin \chi_M) \quad \text{und} \quad (31)$$

$$H_{\perp} = \frac{1}{H_D} (2H_E H_1 - H_D^2 + 4H_E H_2) \sin \chi_M - \frac{4H_E H_2}{H_D} \sin^3 \chi_M \quad ,$$

wobei die Größen ohne den Vektorpfeil den Betrag des gleichnamigen Feldes bedeuten sollen, und γ den Winkel zwischen den Untergittermagnetisierungsrichtungen beschreibt, der sich mit der Formel (14) aus den Polar- und Azimutwinkeln berechnen läßt. Der Winkel χ_M ist der Polarwinkel des antiferromagnetischen Vektors. Die Ableitung der Gleichungen (31) erfolgt im Anhang 7.3.

Setzt man die effektiven Felder aus (27) und (28) sowie die beiden Anisotropiefelder aus Abb. 42 bei der Temperatur 248 K in die Gleichungen (31) ein, so ergeben sich die Größenordnungen:

$$\cos \frac{\gamma}{2} = (5.32 \cdot H_{\perp} + 113 \cdot \sin \chi_M) \cdot 10^{-5} \quad (32)$$

$$H_{\perp} = (9 \cdot \sin \chi_M - 6.3 \cdot \sin^3 \chi_M) \cdot 10 \text{ kG}$$

Vom Standpunkt des Neutronenbeugungsexperiments aus, ergibt sich aus der ersten der Gleichungen (32), daß der Winkel zwischen den Untergittermagnetisierungen $\approx 180^\circ$ beträgt. Die zweite der Gleichungen zeigt, daß für Winkel $\chi_M < 25^\circ$ die Feldabhängigkeit des Sinus des Polarwinkels linear ist.

5.2 Phasenübergang 1. Ordnung

Setzt man die erste der Gleichungen (31) in die Formel (26) ein, so erhält man die freie Enthalpie als Funktion des Polarisierungswinkels des antiferromagnetischen Vektors, der Feldstärke (bei festgelegter Feldrichtung) und der Temperatur (Ableitung im Anhang 7.3).

Trägt man die freie Enthalpie gegen die Variablen $\sin \chi_M$ und $H_{\perp}$ bei einer festen Temperatur auf, erhält man eine Energiefläche, deren lokale Extrema durch die zweite Gleichung (31) gegeben sind.

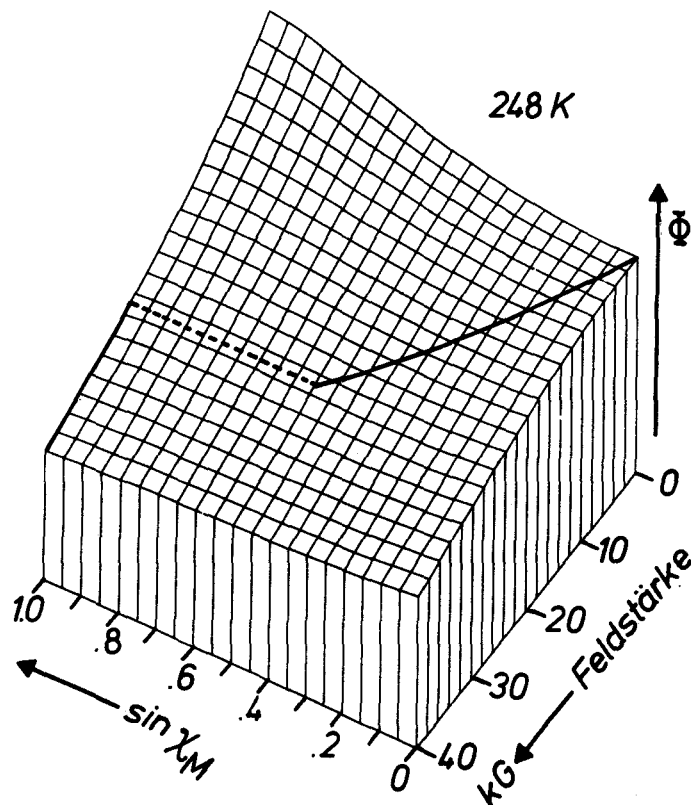


Abb. 43: Freie Enthalpie als Funktion der Feldstärke und des Winkels χ_M , berechnet mit der phänomenologischen Theorie bei 248 K.

Der Phasenübergang 1. Ordnung findet bei $\Delta\Phi = 0$ statt. Der Sprung ist in der Abbildung strichliert.

Die Fläche selbst ist bezüglich des Winkels γ eine Extremalfläche weil auf ihr die erste der Gleichungen (31) erfüllt ist. Ein Punkt dieser Fläche ist dann ein Zustandspunkt des Systems, wenn er in einem lokalen Minimum liegt. Dieser Punkt bestimmt dann die Werte der Temperatur, des Winkels γ , des Winkels χ_M und der

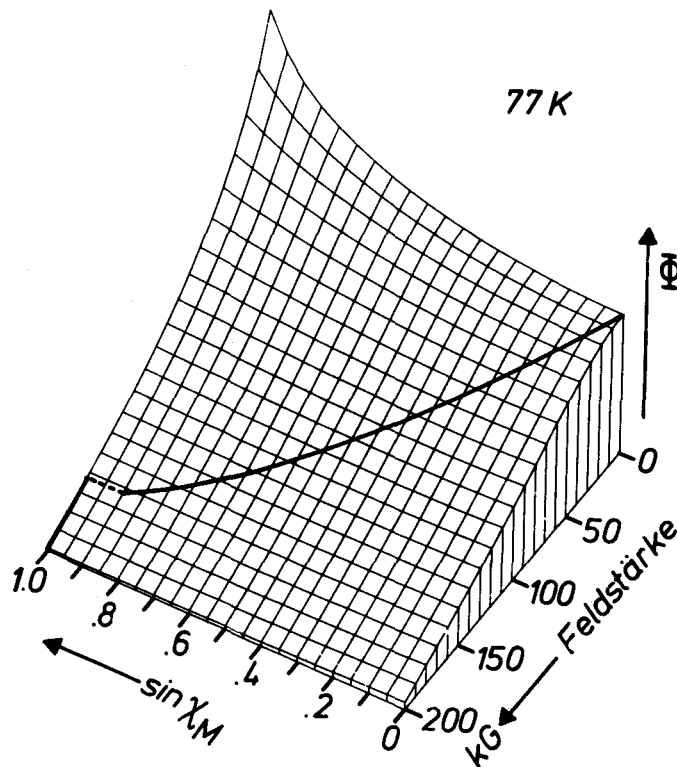


Abb. 44: Freie Enthalpie als Funktion der Feldstärke und des Winkels χ_M , berechnet mit der phänomenologischen Theorie bei 77 K.

Der Phasenübergang tritt bei einem höheren Winkel χ_M , den das Moment mit der trigonalen Achse einnimmt, als in der Abb. 43 auf.

Feldstärke in der antiferromagnetischen Phase. Die Schnittlinie der Energiefläche mit der Stirnfläche $\sin \chi_M = 1.0$ des Projektionswürfels ist die Kurve der Zustandspunkte des Systems in der schwachferromagnetischen Phase bei einer festen Temperatur. Dies ist in den Abb. 43 und 44 für zwei Temperaturen dargestellt. Der Übergang zwischen den beiden Phasen tritt dann ein, wenn die Differenz der freien Enthalpie für die beiden Zustandspunkte verschwindet. Dies ist in der Abb. 45 deutlich sichtbar; in ihr ist die Stirnfläche des Projektionswürfels in die Fläche der kritischen Feldstärke gelegt.

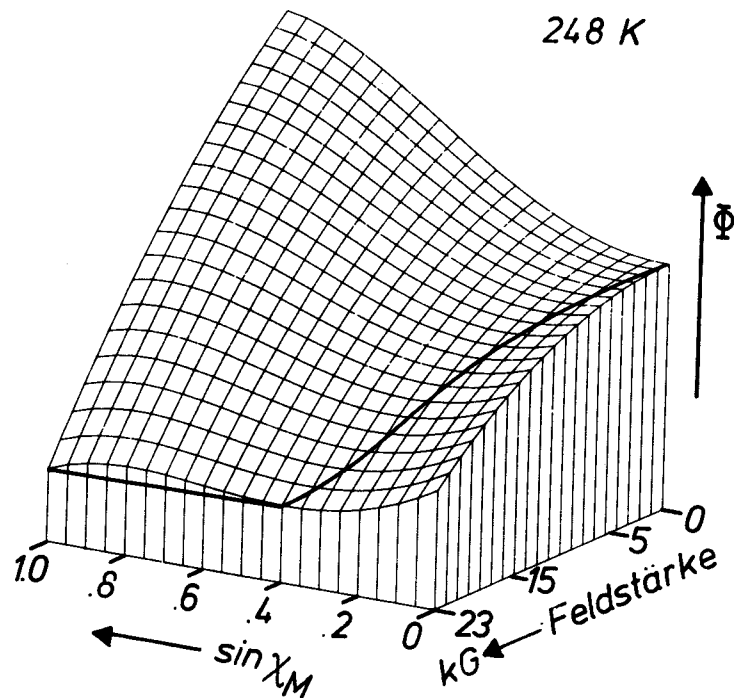


Abb. 45: Freie Enthalpie als Funktion des Feldes und des Polarwinkels des magnetischen Moments.
Die lokalen Minima bei $\sin \chi_M = .4$ und $\sin \chi_M = 1.0$ charakterisieren die Zustandspunkte in beiden Phasen mit gleicher freien Enthalpie.

$\sin \chi_M < 1.0$	antiferromagnetische Phase
$\sin \chi_M = 1.0$	schwachferromagnetische Phase

Aus den Gleichungen (31) für das Feld ergibt sich, daß der Übergang bei einem kritischen Feld erfolgt, das kleiner ist als man erhielte, wenn man die zweite Anisotropiekonstante vernachlässigen würde. Tatsächlich ist der stärkste Hinweis auf das Vorhandensein der zweiten Anisotropiekonstanten und damit auf den Phasenübergang erster Ordnung die Tatsache gewesen, daß man in Magnetisierungsmessungen niedrigere kritische Felder gefunden hat als sie der, bis dahin einzig bekannten, ersten Anisotropiekonstanten entsprechen würden (Jacobs et al. (a.a.O.)). Allen (1973) hat die latente Wärme Q_1 , die bei diesem Phasenübergang 1. Ordnung auftritt, aus der Temperaturabhängigkeit der kritischen Feldstärke für den Spin-Flop-Übergang (Feldrichtung parallel zur trigonalen Achse) und aus der Druckab-

hängigkeit der Anisotropiefelder H_1 und H_2 berechnet.

In gleicher Weise läßt sich die latente Wärme auch aus den Daten des (in dieser Arbeit untersuchten) Querfeldeffektes bestimmen. Dazu hat man die Ableitung Allens mit einem Ergebnis Nielsen et al. (a.a.O.) zu kombinieren.

Zunächst gilt allgemein:

$$-S = \frac{\partial \Phi}{\partial T} \quad (33)$$

Für Q_1 findet man

$$Q_1 = -T \Delta S = -T_M \left(\frac{\partial (\Phi_I - \Phi_{II})}{\partial T} \right)_{T_M} = -T_M \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_{T_M} \quad (34)$$

$$\text{mit } K = (H_1 + H_2 - H_D^2/H_E) \cdot M_O$$

Aus der oben erwähnten Temperaturkonstanz (bis auf 2%) der Felder H_D , H_E und von M_O folgert man:

$$\frac{\partial K}{\partial T} = M_O \frac{\partial (H_1 + H_2)}{\partial T} \quad (35)$$

Gleichung (35) in (34) eingesetzt, ergibt:

$$Q_1 = - M_O \cdot T_M \left(\frac{\partial (H_1 + H_2)}{\partial T} \right)_{T_M} \quad (36)$$

Andererseits erhält man aus der Gleichung (10) von Nielsen et al.:

$$\left(\frac{\partial H_c^\perp}{\partial T} \right)_{T_M} = \frac{H_E}{H_D} \left(\frac{\partial (H_1 + H_2)}{\partial T} \right)_{T_M} \quad (37)$$

Aus den letzten beiden Gleichungen folgt dann, mit den Werten (27) und (28), $M_O = 920 \text{ emu/cm}^3$, $T_M = 259 \text{ K}$ und der Steigung $\left(\frac{\partial H_c^\perp}{\partial T} \right)_{T_M} = -1.78 \text{ kG/K}$ aus der Abb. 41, die latente Wärme für den Querfeldeffekt:

$$Q_1 = - \frac{M_O T_M H_D}{H_E} \left(\frac{\partial H_c^\perp}{\partial T} \right)_{T_M} = 9.6 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3 \quad (38)$$

Dividiert man durch die absolute Temperatur T_M , erhält man die mit diesem Phasenübergang verknüpfte Entropieänderung

$$\Delta S = 3.7 \cdot 10^3 \text{ erg/cm}^3 \cdot K \quad (39)$$

Tabelle 9: Werte der latenten Wärme am Morinübergang T_M

Q_1 10^{-5} erg/cm^3	Meßmethodik	Literatur
7.2	Ultraschallabsorption, Magnetisierung, $H_c^{\parallel}$	Allen (1973) Foner u. Shapira (1969)
10.1	Magnetostriktion, elast. Konstanten, Anisotropie	Allen (1973)
9.6	Ultraschallabsorption, Magnetisierung, $H_c^{\perp}$	Foner u. Shapira (1969)
9.6	Neutronen, $H_c^{\perp}$	diese Arbeit

Die Tabelle 9 zeigt die gute Übereinstimmung der gemessenen Werte. Auffallend ist die Abweichung des Spin-Flop-Wertes. Allen (a.a.O.), dem nur die beiden ersten Werte bekannt waren, versucht die Diskrepanz durch Vernachlässigungen bei seiner Ableitung des zweiten Wertes in der Tabelle zu deuten.

Die Ergebnisse dieser Arbeit jedoch zeigen, daß die aus vier unabhängigen Methoden gewonnenen letzten drei Werte übereinstimmen. Daraus folgert man eher, daß die Schwierigkeiten in der phänomenologischen Theorie zu suchen sind, die ja gleichermaßen auf den Spin-Flop- und den Quersfeldübergang anwendbar sein sollte. Tatsächlich vermuten Nielsen et al. (a.a.O.), daß die Theorie in der Nähe des Morin-Punktes versagt.

6. ZUSAMMENFASSUNG

6.1 Magnetische Eigenschaften des Hämatit

Hämatit ordnet bei $T_N = 968$ K antiferromagnetisch, unterhalb T_N sind die magnetischen Eigenschaften durch zwei Merkmale bestimmt: Erstens ändert die Anisotropie-Energie bei ca. 260 K ihr Vorzeichen. Dies führt zu einer Verlagerung der leichten Richtung des antiferromagnetischen Vektors von der Basisebene (Hochtemperaturphase) in die ausgezeichnete Achse (Tieftemperaturphase). Zweitens besitzt Hämatit in der Hochtemperaturphase ein kleines, spontanes magnetisches Moment ($5 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{B}/\text{Atom}$), die Folge einer geringen Neigung der beiden Untergittermagnetisierungen gegeneinander. Diese schwachferromagnetische Phase geht in eine rein antiferromagnetische über, wenn man 259 K unterschreitet. Der Übergang läßt sich auf die Richtungsänderung der leichten Richtung zurückführen. Die magnetische Symmetrie erlaubt in der Hochtemperaturphase ein resultierendes magnetisches Moment, sie verbietet es in der Tieftemperaturphase. In der Tieftemperaturphase kann unter dem Einfluß eines Feldes der schwachferromagnetische Zustand wieder hergestellt werden.

Liegt das Feld parallel zur trigonalen Achse und damit parallel zu den Atom-Momenten in der Tieftemperaturphase, so erzwingt ein bestimmter kritischer Feldwert in einem Spin-Flop-Übergang die schwachferromagnetische Phase. Die Magnetisierungsrichtungen springen in die Basisebene.

Liegt das Feld senkrecht zur ausgezeichneten Richtung (Querfeldeffekt), so beobachtet man mit steigendem Feld eine allmähliche Entfernung der Untergittermagnetisierungen aus der trigonalen Achse. Bei einem kritischen Feldwert, der etwa doppelt so hoch wie im Spin-Flop-Fall ist, wird die Bewegung durch einen Sprung der Magnetisierung in die Basisebene vollendet. In diesem Augenblick tritt auch das schwachferromagnetische Moment wieder auf.

6.2 Ergebnisse dieser Arbeit

In dieser Arbeit wurde ausschließlich der Querfeldeffekt untersucht.

In der Hochtemperaturphase ergibt sich das Vorhandensein von hexagonalen (trigonalen) Domänen. Sie verschwinden bei einem Feld $\gtrsim 10$ kG (1.0 T). Die Momente bleiben beim Unterschreiten der Temperatur 259 K auf einem Kegelmantel, dessen Öffnungswinkel mit sinkender Temperatur von 180° (Momente in der Basis-ebene längs der zweizähligen Achse) rasch auf 0° abnimmt (Momente parallel zur trigonalen Achse).

In der Tieftemperaturphase werden die kritischen Feldwerte im Temperaturbereich von 220 K bis 262 K bestimmt. Die Abhängigkeit des kritischen Feldes von der Temperatur kann in diesem Intervall durch eine Gerade dargestellt werden. Die Steigung ergibt -1.78 kG/K in guter Übereinstimmung mit dem Wert -1.73 kG/K aus Ultraschallabsorptions- und antiferromagnetischen Resonanzmessungen; eine neuere Suszeptibilitätsmessung ergibt -1.44 kG/K.

Die Beobachtung der Intensität der Reflexe (101) , $(\bar{2}01)$, $(\bar{1}05)$, (107) und (003) gibt Aufschluß über die feldinduzierte Bewegung der Untergittermagnetisierung. Auch in der Tieftemperaturphase werden Domänen beobachtet. Die Versuche, einen Ein- oder Zwei-Domänen-Kristall zu erzeugen - wie Abkühlung im magnetischen Feld, mehrmaliges Durchschreiten des 259 K Übergangs mit angelegtem Feld - bleiben erfolglos. Danach liegt unter Feldeinfluß ein Vier-Zwei-Domänen-Kristall mit einer Spiegelebene vor, die durch die Richtung des Feldes und die trigonale Achse aufgespannt wird. (Bei den Domänen sind immer auch die Domänen mitgezählt, die nur durch eine 180° -Wand voneinander getrennt sind.) Die Momente bleiben während der ganzen Bewegung in der (010) -Ebene.

Ein Drehsinn der Momentbewegung, der bei einem Zwei- oder Ein-Domänen-System aufträte, konnte deshalb für Feldrichtungen parallel zur zweizähligen Achse nicht beobachtet werden.

Der steile Abfall der Intensität der Reflexe (101) und $(\bar{2}01)$ am kritischen Feld kann die Vorhersage der phänomenologischen Theorie und die bisherigen Magnetisierungsmessungen bestätigen,

daß dieser Querfeldübergang ein Phasenübergang 1. Ordnung ist. Mit Hilfe der phänomenologischen Theorie läßt sich eine latente Wärme zu $9.6 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ berechnen. Dieser Wert fügt sich gut in andere Meßwerte ein, jedoch wird eine starke Abweichung gegenüber dem Wert aus Spin-Flop-Messungen gefunden.

6.3 Ausblick

Die Restintensität des Reflexes (003) weist darauf hin, daß die magnetischen Modelle für verschwindende Feldstärken unzureichend sind. Es erscheint lohnend, die experimentellen Techniken dieser Arbeit auf mehrere Kristalle genau bekannter mechanischer Unvollkommenheiten (Versetzungsdichten, Spannungen) anzuwenden.

Es ist auch klar, daß man von den magnetischen (makroskopischen) Messungen unabhängige quantitative Ergebnisse (Temperaturabhängigkeit beider Anisotropie-Konstanten, kritische Sprungwinkel) erhielte, wenn es gelänge, sich vom Einfluß der Extinktion der Reflexintensitäten zu befreien.

7. ANHANG

7.1 Kohärenz und sekundäre Extinktion

Im Abschnitt 3.1.2 wird der Begriff der Kohärenz im Sinne der Wellenphysik gebraucht. Ein Kohärenzvolumen ist ein Volumen, das von Strahlern oder Streuern ausgefüllt ist, deren Wirkung auf eine Empfängerfläche durch Wellen beschrieben werden kann, die untereinander feste Amplitudenverhältnisse und konstante Phasenbeziehungen besitzen. Wird ein solcher Bereich unterteilt, und wünscht man aus diesen Teilbereichen die Gesamtstreuung oder -strahlung zu berechnen, so hat man die Amplituden zu addieren. Wird dagegen der Gesamteffekt mehrerer Kohärenzgebiete, deren Vereinigung der Kohärenzbedingung nicht genügt, gesucht, müssen die Intensitäten addiert werden.

Hat man in einem Mehr-Domänen-Kristall Extinktion zu erwarten, so muß man damit rechnen, daß das Ausmaß der sekundären Extinktion von der Domänenstruktur abhängig wird. Bei großen Domänen kann innerhalb einer Domäne sekundäre Extinktion auftreten. Verkleinert man die Domänen-Ausdehnung, so unterschreitet an einem Punkt die Domänen-Größe die mittlere Weglänge, die für das Auftreten der sekundären Extinktion erforderlich ist.

7.2 Umrechnung der magnetischen, makroskopischen (Massen-) Größen in mikroskopische (atomare) Größen

7.2.1 Magnetisierung und magnetisches Moment

Vernachlässigt man das entmagnetisierende Feld, so läßt sich der Betrag der Magnetisierung σ aus dem Betrag des atomaren Moments μ einfach berechnen (in cgs-Einheiten).

$$\sigma = \frac{N_o \mu_B \mu}{M_W} \quad \text{emu/g} \quad (40)$$

mit N_o Loschmidtsche Zahl: $6.023 \cdot 10^{23}$ Atome/Mol

μ_B Bohrsches Magneton: $9.27 \cdot 10^{-21}$ erg/Gauß

μ Anzahl Magnetonen pro Formeleinheit

M_W Molekulargewicht

In der Formeleinheit des Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sind zwei Eisenatome enthalten, die sich auf zwei Untergitter verteilen, so daß sich $\mu = 5 \text{ } \mu\text{B/Formeleinheit}$ ergibt. Mit dem Molekulargewicht $M_W = 159.7$ findet man

$$\sigma_0 = 5585 \frac{\mu}{M_W} = 175 \text{ Gauß cm}^3/\text{g} = 175 \text{ emu/g} \quad (41)$$

Daraus erhält man mit der mittleren Dichte $d = 5.26 \text{ g/cm}^3$ für die Sättigungsmagnetisierung pro Volumeneinheit

$$\sigma_0 = 920 \text{ emu/cm}^3$$

Aus der gemessenen spontanen Magnetisierung bei Raumtemperatur (ferromagnetische Komponente, Jacobs et al. (a.a.O.))

$$\sigma_F = .4 \text{ emu/g} \text{ erhält man mit der Formel (40)}$$

$$\mu = \frac{\sigma_F M_W}{N_0 \mu_B} = \frac{.4 \cdot 159.7}{5585} = 1.14 \cdot 10^{-2} \text{ } \mu\text{B/Formeleinheit} \quad (42)$$

Dies führt zu $\mu_F = 5.1 \cdot 10^{-3} \text{ } \mu\text{B/Atom}$.

7.2.2 Beträge der Vektoren $\vec{m}$ und $\vec{l}$

a) Schwachferromagnetische Phase, ohne Feld und oberhalb des Morinpunktes

Aus der geometrischen Beziehung der Vektoren $\vec{m}$ und $\vec{M}_i$ erhält man (Abschnitt 3.1.5, S.49 und Abb. S.50)

$$\cos \frac{\gamma}{2} = \frac{|\vec{m}|}{|\vec{M}_1|} = \frac{5.1 \cdot 10^{-3}}{5} = 10^{-3} \quad (43)$$

woraus $\pi - \gamma = 2 \cdot 10^{-3} \text{ rad}$ oder $\pi - \gamma = 7'$

folgt.

Den Betrag von $\vec{l}$ erhält man über die Beziehung

$$|\vec{l}| = |\vec{M}_1| \sin \frac{\gamma}{2} \text{ zu } 5 \cdot (1.0 - 10^{-6}) \text{ } \mu\text{B/Atom}$$

b) Schwachferromagnetische Phase mit Feld

Es gilt die Formel (Jacobs et al.)

$$\sigma_{\perp} = \sigma_0 + \chi_{\perp}^F H_{\perp} \quad (44)$$

Aus den Magnetisierungsmessungen erhält man die Konstanten $\sigma_0 = .40$ emu/g und $\chi_{\perp}^F = 1.8 \cdot 10^{-5}$ emu/g Gauß.

Diese Konstanten und ein Feld von 70 kG in die Formel (44) eingesetzt, ergeben

$$\sigma_{\perp} = .40 + 1.8 \cdot 10^{-5} \cdot 70 \cdot 10^3 = 1.66 \text{ emu/g}$$

Daraus folgt wie in (43) ein Winkel

$$\pi - \gamma = 8 \cdot 10^{-3} \text{ rad} \quad \text{oder} \quad \pi - \gamma = .5^{\circ}.$$

Dieser Wert führt auf einen Betrag von $\vec{l}$

$$|\vec{l}| = |\vec{M}_1| \sin \frac{\gamma}{2} = 5 \cdot (1.0 - 3 \cdot 10^{-5}) \text{ } \mu\text{B/Atom}$$

$\vec{m}$ hat den Betrag

$$|\vec{m}| = |\vec{M}_1| \cos \frac{\gamma}{2} = 5 \cdot 4 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ } \mu\text{B/Atom}$$

c) Antiferromagnetische Phase unter Feldeinfluß

Für Felder $0 \leq H_{\perp} \leq H_c$ gilt die Formel (Jacobs et al.)

$$\sigma_{\perp} = \frac{M_0}{H_E} (H_{\perp} + H_D \sin \chi_M) \quad (45)$$

Setzt man grob $\sin \chi_M = 1.0$ und $H = 70 \cdot 10^3$ Gauß, so erhält man eine obere Grenze für

$$\sigma_{\perp} \leq \frac{M_0}{H_E} (H_{\perp} + H_D) = \frac{175 (70 \cdot 10^3 + 21.2 \cdot 10^3)}{9.4 \cdot 10^6}$$

$$\sigma_{\perp} \leq 1.7 \text{ emu/g}$$

Dieser Wert entspricht dem in b), so daß auch der Winkel γ und die Beträge etwa gleich sind.

7.3 Ableitung der impliziten Gleichungen für den Polarwinkel χ_M , den Winkel γ zwischen den gekanteten Momenten und der Feldstärke

Die Gleichungen (19) lassen sich umschreiben, so daß man $\vec{\mu}_1$ und $\vec{\mu}_2$ als Funktion von $\vec{l}$ und $\vec{m}$ erhält.

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_1 &= \vec{m} + \vec{l} \quad \text{und} \\ \vec{\mu}_2 &= \vec{m} - \vec{l}\end{aligned}\quad (46)$$

Mit den Gleichungen (46) ergibt sich - nach dem Übergang zu $\vec{M}_1$ und $\vec{M}_2$ - aus der Gleichung (26)

$$\begin{aligned}\Phi &= I \cdot M_0^2 \cdot \cos \gamma - D M_0^2 \sin \gamma \sin \chi_F \sin \chi_{AF} \sin(\phi_F - \phi_{AF}) \\ &\quad - K_1 \left(\cos^2 \frac{\gamma}{2} \cos^2 \chi_F + \sin^2 \frac{\gamma}{2} \cos^2 \chi_{AF} \right) \\ &\quad - \frac{K_2}{2} \left((\cos \frac{\gamma}{2} \cos \chi_F + \sin \frac{\gamma}{2} \cos \chi_{AF})^4 + (\cos \frac{\gamma}{2} \cos \chi_F - \sin \frac{\gamma}{2} \cos \chi_{AF})^4 \right) \\ &\quad - 2 \cdot H \cdot M_0 \cdot \cos \frac{\gamma}{2} \sin \chi_F \cos(\phi_F - \phi_H)\end{aligned}\quad (47)$$

In dieser Formel bedeuten χ_{AF} , ϕ_{AF} die Polar- und Azimutwinkel des antiferromagnetischen Vektors $\vec{l}$ und χ_F , ϕ_F des ferromagnetischen Vektors $\vec{m}$. γ ist der Winkel zwischen den Magnetisierungen $\vec{M}_1$ und $\vec{M}_2$. Die Feldrichtung ist mit $\chi_H = \frac{\pi}{2}$ und ϕ_H in die Basisebene gelegt. Die übrigen Größen haben die Bedeutung wie in der Formel (26).

Gleichung (26) hat bei fester Feldstärke und Feldrichtung sowie bei konstanter Temperatur noch vier freie Variablen: χ_i und ϕ_i , mit $i = 1, 2$. In (47) treten fünf Winkel auf: γ , χ_{AF} , χ_F , ϕ_{AF} und ϕ_F , die durch eine Nebenbedingung verknüpft sind:

$$\vec{m} \cdot \vec{l} = 0 = \cos \chi_{AF} \cos \chi_F + \sin \chi_{AF} \sin \chi_F \cos(\phi_F - \phi_{AF}) \quad (48)$$

Dadurch werden wieder vier unabhängige Variablen erhalten.

Für Feldstärken > 10 kG liegt der ferromagnetische Vektor $\vec{m}$ in beiden Phasen parallel zum Feld. Dies führt zu:

$$\phi_F = \phi_H \quad \text{und} \quad \chi_F = \frac{\pi}{2}$$

Mit (48) folgt dann

$$0 = \sin \chi_{AF} \cos(\phi_F - \phi_{AF}) \quad (49)$$

Dies führt mit $\sin \chi_{AF} \neq 0$ zu $\phi_F - \phi_{AF} = \frac{\pi}{2}$, d.h. der antiferromagnetische Vektor kann sich nur noch in einer Ebene senkrecht zur Feldrichtung bewegen.

Aus Anhang 7.2.2 kennt man die Größenordnung von $\cos \frac{\gamma}{2} \approx 4 \cdot 10^{-3}$; daraus ergibt sich eine Abschätzung für $\sin \frac{\gamma}{2} \approx 1.0 - 10^{-4}$.

Man kann also in der Gleichung (47) überall dort wo $\sin \frac{\gamma}{2}$ als Faktor auftritt, ohne großen Fehler $\sin \frac{\gamma}{2}$ durch 1.0 ersetzen. Beachtet man die Größenordnung der effektiven Felder, die man erhält, wenn man die Konstanten der Gleichung (47) durch die Sättigungsmagnetisierung M_0 dividiert, so ergibt sich mit den Bedingungen (49) aus der Gleichung (47) eine wesentlich vereinfachte Gleichung ($\chi_{AF} \equiv \chi_M$):

$$\begin{aligned} M_{\text{eff}} = & H_E \cdot (2 \cos^2 \frac{\gamma}{2} - 1) - 2H_D \cdot \cos \frac{\gamma}{2} \cdot \sin \chi_M - H_1 \cos^2 \chi_M \\ & - H_2 \cos^4 \chi_M - 2H_{\perp} \cos \frac{\gamma}{2} \end{aligned} \quad (50)$$

Bildet man $dM_{\text{eff}} = 0$, um die Gleichgewichtswerte für die verbliebenen Variablen γ und χ_M zu finden, so erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_{\text{eff}}}{\partial \sin \chi_M} = 0 : & H_D \cos \frac{\gamma}{2} = (H_1 + 2H_2) \sin \chi_M - 2H_2 \sin^3 \chi_M \\ \frac{\partial M_{\text{eff}}}{\partial \cos \frac{\gamma}{2}} = 0 : & \cos \frac{\gamma}{2} = \frac{1}{2H_E} (H_{\perp} + H_D \sin \chi_M) \end{aligned} \quad (51)$$

Eliminiert man $\cos \frac{\gamma}{2}$ in der ersten Gleichung mit Hilfe der zweiten, so erhält man die beiden Gleichungen (31) für die antiferromagnetische Phase aus den Gleichungen (51).

8. LITERATURVERZEICHNIS

- Allen, J.W. Phys.Rev., 8B(1973)3224
- Antsupov, P.S. Sov. Phys.-Solid State, 13(1971)44
Voskanyan, R.A.
Levitin, R.Z.
Nizel, S.
Ozerov, R.P.
Pak Hwang, O
Shafran, S.
- Artmann, J.O. Phys.Rev., 138(1965)A912
Murphy, J.C.
Foner, S.
- Arndt, U.W. Single Crystal Diffractometry,
Willis, B.T.M. Cambridge, 1966
- Bacon, G.E. Neutron Diffraction, Oxford, 1962
- Bertaut, E.F. J.Phys.(Paris), 32(1971)C1-462
- Besser, P.J. Phys.Rev., 153(1966)632
Morrish, A.H.
Searle, C.W.
- Bessière, J. J.Cryst. Growth (Netherlands) 18(1973)
Baro, R. 225 (a)
- Bessière, J. J.Cryst. Growth (Netherlands) 19(1973)
Baro, R. 218 (b)
- Blume, M. Phys.Rev.Letters, 10 (1963)489 (a)
- Blume, M. Phys.Rev., 130(1963)1670 (b)
- Blume, M. Phys.Rev., 133A(1964)1366
- Borovik-Romanov, A.S. Sov.Phys.:JETP, 4(1957)531
Orlova, M.P.
- Bogdanov, A.A. Sov.Phys.-Solid State, 14(1972)2845
- Buckel, W. Supraleitung, Weinheim/Bergstr., 1972
- Corliss, L.M. Phys.Rev., 93(1954)893
Hastings, J.M.
Goldman, J.E.
- Dzyaloshinskii, I.E. Sov.Phys.-JETP, 5(1957)1259
- Foner, S. Proc.Int.Conf. Magnetism, Nottingham
(1964)438

- Foner, S.
Shapira, Y. Phys.Lett., 29A(1969)276
- Guillaud, D. Colloque International de Ferro-
magnétisme et d'Antiferromagnétisme
de Grenoble, 1950;
J.phys.Rad., 12(1951)489
- Halpern, O. Phys.Rev., 55(1939)898
Johnson, M.H.
- International Tables For X-Ray
Crystallography (Vol.I & II),
Birmingham, 1952
- Izyumov, Y.A. Magnetic Neutron Diffraction,
Ozerov, R.P. New York, 1970
- Jacobs, I.S. Intern.J.Magnetism, 1(1971)193
Beyerlein, R.A.
Foner, S.
Remeika, J.P.
- Jumpertz, E.A. Bericht KFA, Jülich, JÜL-500-RX
Scharenberg, W. (1967)
Stechemesser, H.
Althaus, U.
- Kaczér, J. Proc.Intern.Conf.Magnetism,
Shalnikova, T. Nottingham (1964)589
- Kanamori, J. in Magnetism, ^{Vol. I} Hrsg.: G.T.Rado und
H.Suhl, New York, 1963
- Klockmann Lehrbuch der Mineralogie, Hrsg.:
P.Ramdohr u.H.Strunz, 15.Aufl.,
Stuttgart, 1967
- Labushkin, V.G. Sov.Phys-Solid State, 15(1974)2414
Faleev, N.N.
Figin, V.A.
- Marshall, W. Theory of Thermal Neutron Scattering,
Lovesey, S.W. Oxford, 1971
- Montgomery, D.B. Solenoid Magnet Design, New York 1969
- Morin, F.J. Phys.Rev., 78(1950)819
- Moriya, T. Phys.Rev., 117(1960)635; 120(1960)91
- Morrison, B.R. Phys.Status Solidi (B) 56 (1973)183
Morrish, A.H.
Troup, G.J.

- Nathans, R.
Pickart, S.J.
Alperin, H.A. J.Phys.Soc.(Japan)17, Supp.B-III
(1962)7
- Nathans, R.
Pickart, S.J.
Alperin, H.A.
Brown, P.J. Phys.Rev.,136(1964)A1641
- Néel, L. Ann.Phys.(Paris), 5(1936)232
- Néel, L. J.phys.Radium, 5(1944)241
- Néel, L. Ann.Phys.(Paris), 4(1949)249
- Nielsen, O.V.
Frank, V.
Koenig, O. Intern.J.Magnetism, 2(1972)205
- Ozhogin, V.I.
Yakimov, S.S.
Voskanyan, R.A.
Gamlitskii, V.Ya. JETP Lett.,8(1968)15
- Ozhogin, V.I.
Shapiro, V.G. Sov.Phys.-JETP, 28(1969)915
- Scholz, H.
Kluckow, R. Proc.Intern.Conf.Crystal Growth,
Boston, 1966
J.Phys.Chem.Solids, Supp.1(1967)475
- Shull, C.G.
Strauser, W.A.
Wollan, E.O. Phys.Rev., 83(1951)333
- THOR Cryogenics LTD, Instruction
Manual, 1973
- Trammell, G.I. Phys.Rev., 92(1953)1387
- Träuble, H. Moderne Probleme der Metallphysik,
Bd. 2, S.280 ff, Hrsg.: A.Seeger,
Berlin-Heidelberg-New York, 1966
- Voigt, C.
Foner, S.
Praddaude, H.C. Intern.J.Magnetism.,3(1972)305
- Williams, H.J.
Sherwood, R.C.
Remeika, J.P. J.Appl.Phys., 29(1958)1772
- Willis, B.T.M, Ed. Thermal Neutron Diffraction, Oxford
1970
- Wyckoff, R.W.G. Crystal Structures, Vol2,S.6 f,
New York, 1967
- Zachariasen, W.H. Acta Cryst. 23(1967)558

Herrn Prof.Dr.G.Will, der diese Arbeit anregte und betreute, danke ich für sein stetes Interesse und die Förderung, die er mir durch eine großzügige Unterstützung mit Sachmitteln gewährte.

Herrn Prof.Dr.K.-F.Seifert danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Der Fortgang der Arbeit wurde durch die Hilfe der KFA-Institute IFF (Institut für Festkörperforschung) und ZAT (Zentral-~~Abteilung~~ für Allgemeine Technologie) gefördert.

Hier danke ich Herrn Prof.Dr.W.Zinn, der uns die Möglichkeit eröffnete, die Kryostatenbaugruppe des IFF in Anspruch zu nehmen.

Herrn Prof.Dr.W.Schmatz danke ich für organisatorische Hilfe.

Herrn Dr.W.Scharenberg (ZAT) und seinen Mitarbeitern danke ich für technische Hilfe.

Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie danke ich für die Bereitstellung der finanziellen Mittel.

Mein besonderer Dank gebührt meinem Kollegen Dr.W.Schäfer, dessen Optimismus und die Bereitwilligkeit, seine Erfahrungen weiterzugeben, mir manche kritische Situation überwinden halfen.

Herrn Doz.Dr.U.Buchenau danke ich für Diskussionen, die viele Fragen der magnetischen Seite meiner Arbeit klärten.

Herrn G.Pohl danke ich für seine unermüdliche Hilfe und seinen Humor, meine Launen zu ertragen.

Herrn R.Skowronek danke ich für die Sorgfalt und Geduld beim Zeichnen der Abbildungen.

Herrn Handwerksmeister W.Müller danke ich für die wertvolle Hilfe beim Ingangsetzen des Magnetkryostaten.