

Magnetisches Verhalten

5.1 Vorbemerkungen

Nach den grundlegenden Arbeiten (van Vleck, 1965), die sich mit dem magnetischen Verhalten "freier" Ionen beschäftigten sind in der Folgezeit systematisch Verbindungen untersucht worden, in denen magnetische Zentren miteinander wechselwirken. Insbesondere für Paare solcher Zentren liegen inzwischen vollständige Beschreibungen des magnetischen Verhaltens in Abhängigkeit von der Temperatur vor (O'Connor, 1982). Als Untersuchungsobjekte dienten im wesentlichen Komplexverbindungen. Anorganische Feststoffe sind untersucht und verstanden, sofern die dreidimensionale magnetische Ordnung einfach ist oder niederdimensionale Ordnung (Carlin, 1986) vorliegt.

Detailliertes Verständnis ist nur anhand von entsprechenden experimentellen Daten möglich. Hierzu sind Untersuchungen notwendig, die über die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität von pulverförmigen Proben hinausgehen. Zu nennen sind die richtungsabhängige magnetische Messung von Einkristallen sowie in ganz besonderem Masse Neutronenbeugungsexperimente.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit in Form wohlausgebildeter Kristalle von hoher Reinheit dargestellten wasserfreien Phosphate sind hervorragend für solche Untersuchungen geeignet. Neben ihrer prinzipiellen Eignung bieten viele dieser Phosphate noch einige weitere Aspekte, die eine Untersuchung ihres magnetischen Verhaltens lohnenswert machen. Zu nennen ist hier einmal die Stabilisierung von Übergangsmetallionen in zum Teil ungewöhnlichen Oxidationsstufen. Gerade das Vorliegen von Serien strukturell eng verwandter, zum Teil isotypen Verbindungen, wie die MPO_4 ($M = Ti, V, Cr, Fe$) oder $M_2P_2O_7$ ($M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) erlaubt das Studium des Einflusses der Elektronenkonfiguration

der Metallkationen auf das magnetische Ordnungsverhalten. Ein weiterer interessanter Punkt bei der Untersuchung von wasserfreien Phosphaten ist der Einfluß des Kondensationsgrades der Metall-Sauerstoff-Polyeder auf das magnetische Verhalten der Verbindung. In den Kapiteln 3 und 4 wurde bereits ausführlich dargestellt, daß dieser Kondensationsgrad und damit auch die Dimensionalität der magnetischen Ordnung "gezielt" eingestellt werden kann, durch Vorgabe unterschiedlicher Verhältnisse Metalloxid : P_4O_{10} .

5.2 Magnetisches Verhalten von Orthophosphaten MPO_4

Die Orthophosphate $TiPO_4$ und VPO_4 (Glaum & Gruehn, 1992), β - $CrPO_4$ (Attfield, Battle & Cheetham, 1985) und $FePO_4$ -II (Battle et al., 1986; Kinomura et al., 1976) kristallisieren im $CrVO_4$ -Strukturtyp. Die Struktur ist charakterisiert durch Ketten aus trans-kantenverknüpften $[MO_6]$ -Oktaedern mit dazwischenliegenden $[PO_4]$ -Gruppen (vgl. Abb. 5.1). Die Beziehung zum Rutil-Typ veranschaulicht Abb. 5.2. Neben der dominierenden magnetischen Wechselwirkung zwischen benachbarten Metallionen innerhalb einer Kette sind für die dreidimensionale Ordnung noch weitere Austauschpfade zu berücksichtigen, wie Untersuchungen an den strukturell eng verwandten wasserfreien Sulfaten MSO_4 ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) zeigen (Hautecler & Wegner, 1981; Wegner, Hautecler & Will, 1981 und dort zitierte Referenzen).

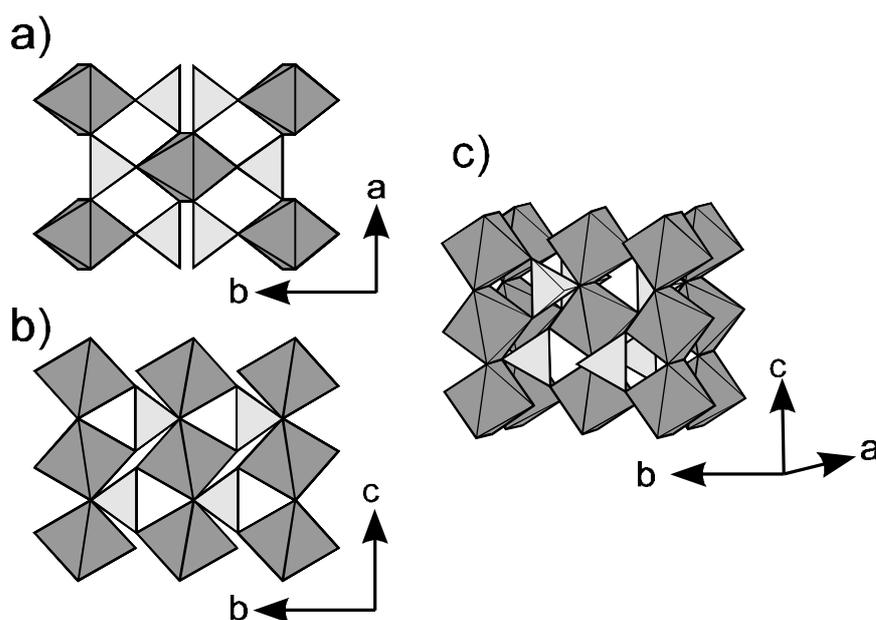


Abb. 5.1 Polyederdarstellung der Struktur von TiPO_4 , VPO_4 , $\beta\text{-CrPO}_4$ und $\text{FePO}_4\text{-II}$ (CrVO_4 -Strukturtyp; Cmcm , $Z = 4$, $a \approx 5,2 \text{ \AA}$, $b \approx 7,8 \text{ \AA}$, $c \approx 6,2 \text{ \AA}$). MO_6 -Oktaeder: dunkelgrau, PO_4 -Tetraeder: hellgrau, a) Projektion auf die ab -Ebene, b) Projektion auf die bc -Ebene, c) Perspektivische Darstellung.

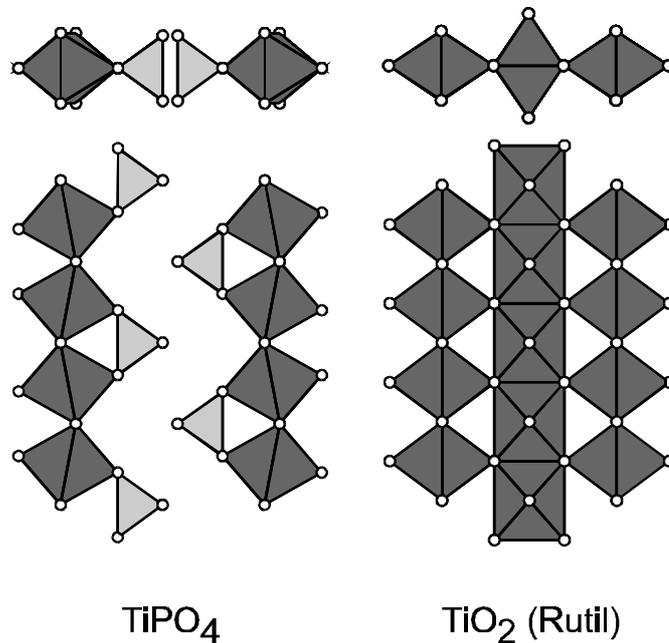


Abb. 5.2 Veranschaulichung der Verwandtschaft zwischen den Strukturen von Rutil und CrVO_4 . Ketten aus $[\text{MO}_6]$ -Oktaedern der Rutil-Struktur gehen durch Verschiebung der Zentralteilchen und geringfügige Anpassung der Sauerstoffpositionen in Reihen von $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern über.

Messungen der magnetischen Suszeptibilität von TiPO_4 und VPO_4 an pulverförmigen Proben (Kinomura, Muto & Koizumi, 1982) und an verriebebenen Kristallen (Glaum, 1990) sind in grober Übereinstimmung (Abb. 5.3). Die etwas weniger ausgeprägten Extrema in den Messungen der Pulverproben deuten auf geringfügige Verunreinigungen hin, ohne jedoch zu prinzipiell anderen Aussagen zu führen.

Das breite Minimum in $1/\chi(\text{VPO}_4)$ gegen T steht in Einklang mit der vorherrschenden antiferromagnetischen Ordnung der V^{3+} entlang der Oktaederketten. Bemerkenswert ist der weite Temperaturbereich, in dem diese Ordnung besteht. Ungewöhnlich ist der Verlauf von $1/\chi(\text{TiPO}_4)$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Die in der Literatur (Kinomura, Muto & Koizumi, 1982) gegebene Begründung durch eine Phasenbreite des Titan(III)-orthophosphats gemäß der Formulierung $\square_x\text{Ti}^{3+}_{1-4x}\text{Ti}^{4+}_{3x}(\text{PO}_4)$ lässt sich nicht mit eigenen Untersuchungen an TiPO_4 in Einklang bringen. Die in Kapitel 2 und 3 zusammengefaßten Ergebnisse zum Phasenbestand im Dreistoffsystem $\text{TiO}_2 / \text{TiPO}_4 / \text{TiP}_2\text{O}_7$ mit den schwarzen Verbindungen R1,

R2 und R3 sowie die Erklärung des Elektronenspektrums des grün-transparenten TiPO_4 durch d-d Übergänge (vgl. Kapitel 4) schließen eine Nichtstöchiometrie von TiPO_4 aus.

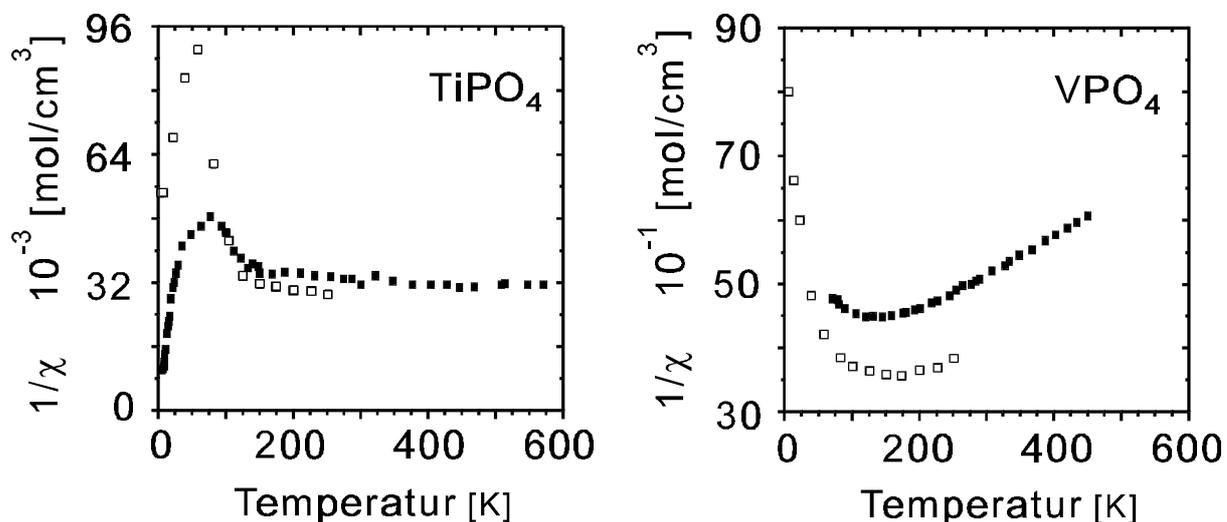


Abb. 5.3 Reziproke magnetische Molsuszeptibilität von TiPO_4 und VPO_4 . Offene Quadrate: Messung an an Pulvern ausgesuchter Kristalle (Glaum, 1990); Gefüllte Quadrate: Messung von Pulverproben (Kinomura, Muto & Koizumi, 1982).

Zur Klärung des magnetischen Verhaltens von TiPO_4 und VPO_4 wurden Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt am Diffraktometer E6 des BER II Reaktors (Hahn-Meitner-Institut, Berlin). Das Gerät war mit einem vertikal und horizontal fokussierenden Graphit-Monochromator ausgestattet [(0 0 2) Reflex, $\lambda = 2,42 \text{ \AA}$]. Pulverdaten von TiPO_4 wurden bei 2 K und 298 K im Winkelbereich $20^\circ \leq 2q \leq 80^\circ$ (Schrittweite: $0,1^\circ$) mit einem 20° Multidetektor aufgenommen. Derselbe experimentelle Aufbau wurde auch zur Messung der Pulverbeugungsdiagramme von VPO_4 bei verschiedenen Temperaturen zwischen 2 K und 78 K verwendet ($20^\circ \leq 2q \leq 60^\circ$; Schrittweite: $0,1^\circ$).

Ein Einkristall von VPO_4 ($5 \cdot 0,5 \cdot 0,5 \text{ mm}^3$) aus einem chemischen Transportexperiment wurde zusätzlich am Vierkreisdiffraktometer E5 (BER II Reaktor, HMI Berlin; Graphit-Monochromator, (0 0 2) Reflex, $\lambda = 2,42 \text{ \AA}$) bei mehreren Temperaturen zwischen 10 K und 30 K untersucht.

Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der Kernstrukturen [Programm FULLPROF (Rodriguez-Carvajal, 1990)] von TiPO_4 (Datensätze bei 2 K und 298 K) und VPO_4 (26,5 K,

78 K) stimmen vollständig mit denjenigen aus Röntgen-Einkristalluntersuchungen der beiden Orthophosphate (Glaum & Gruehn, 1992) überein. Das ist besonders für die Kernstruktur von TiPO_4 bemerkenswert, da für diese Verbindung in der Literatur über eine Verfeinerung in einer viermal größeren monoklinen Elementarzelle berichtet wurde (Leclaire et al., 1991). Anhand der Neutronenbeugungsexperimente kann dieses Strukturmodell, dessen Verfeinerung bereits aufgrund eines ungewöhnlich schlechten Verhältnisses zwischen der Anzahl von beobachteten und prinzipiell möglichen Reflexen zweifelhaft erschien, sicher ausgeschlossen werden. Während bei TiPO_4 die Beugungsdiagramme bei 2 K und 298 K übereinstimmen und keine Hinweise auf zusätzliche "magnetische" Reflexe in der Tieftemperaturmessung gefunden werden konnten, ergaben sich solche in den Pulverdiagrammen von VPO_4 bei Temperaturen unterhalb 25,5(5) K. Abb. 5.4 gibt einen vergrößerten Ausschnitt aus den Neutronenpulverbeugungsdiagrammen (NPD) von VPO_4 zwischen 26,4 K und 2,0 K.

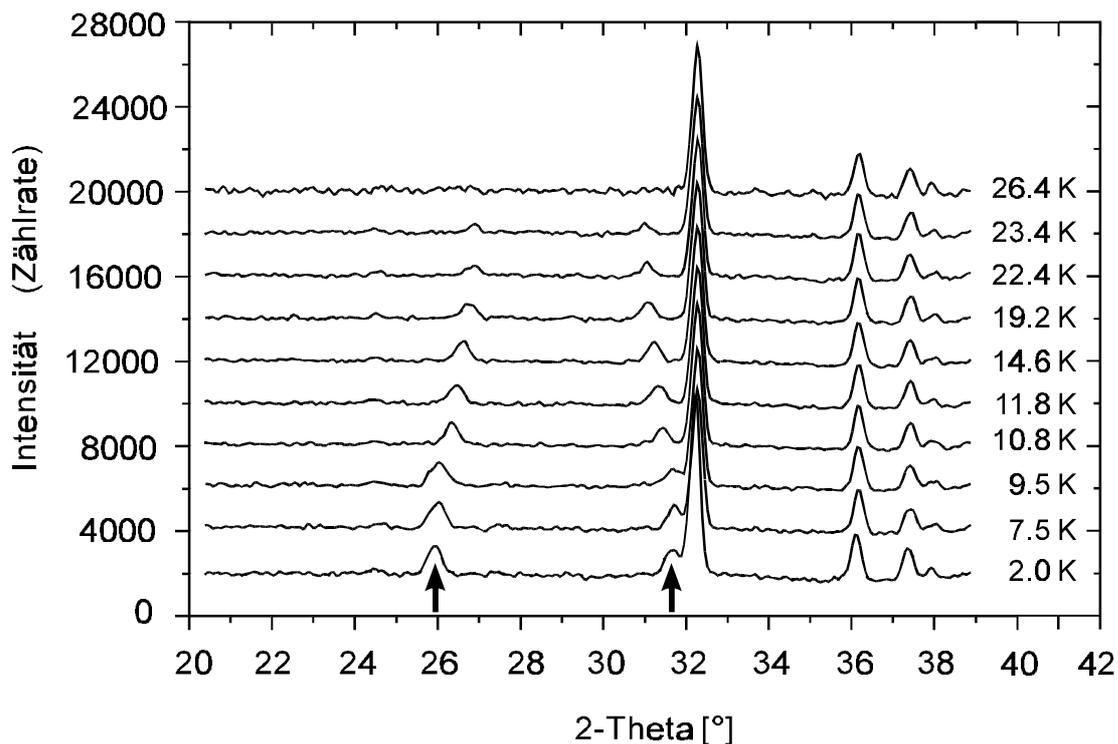


Abb. 5.4 NPD von VPO_4 zwischen 2,0 K und 26,4 K. Die "magnetischen" Reflexe $(1/2\ 0\ 1)$ bei $2\mathbf{q} \approx 26^\circ$ und $(1/2\ 1\ 1)$ bei $2\mathbf{q} \approx 32^\circ$ sind durch einen Pfeil gekennzeichnet.

Man erkennt, daß sich unterhalb von 10 K die Intensität kaum und die Lage der "magnetischen" Reflexe gar nicht ändert. Im Temperaturbereich von 10 K bis 25 K wird eine Abnahme der Intensität bei gleichzeitiger Verschiebung der "magnetischen" Reflexe

beobachtet. Die ebenfalls dargestellten Reflexe der Kernstruktur ändern im dargestellten Temperaturbereich weder Lage noch Intensität. Mit Hilfe der Neutronenbeugungsexperimente an einem Einkristall von VPO_4 gelang schließlich die zweifelsfreie Indizierung der magnetischen Reflexe. Für die Experimente unterhalb 10 K steht diese in Einklang mit einer kommensurablen, gegenüber der Kernstruktur verdoppelten Elementarzelle [$a_{\text{mag}} = 2a_{\text{nucl}}$, $\mathbf{k} = (1/2 \ 0 \ 0)$]. Für die "magnetischen" Reflexe im Pulverdiagramm ergibt sich damit die Indizierung $(1/2 \ 0 \ 1)$ und $(1/2 \ 1 \ 1)$ auf der Basis einer, der C -zentrierten Zelle der Kernstruktur entsprechenden primitiven Zelle. Zwischen 10 K und 25 K liegt eine zweite, inkommensurable magnetische Phase von VPO_4 vor. Der Zusammenhang mit der Elementarzelle der Kernstruktur wird durch den Propagationsvektor $\mathbf{k} = (k_x \ 0 \ 0)$ beschrieben, wobei k_x nach Auswertung der Pulverdiagramme Werte zwischen 0,50 (10 K) und 0,56 (25 K) annimmt. In Abb. 5.5 ist k_x als Funktion der Temperatur graphisch dargestellt. Abb. 5.6 gibt den aus Einkristallmessungen erhaltenen Intensitätsverlauf des "magnetischen" Reflexes $(k_x \ 0 \ 1)$ mit der Temperatur wieder.

Allgemein lassen sich die "magnetischen" Reflexe anhand der Beziehung $(h \ k \ l)_{\text{mag}}^{\pm} = (h \ k \ l)_{\text{nucl}} \pm \mathbf{k}$ indizieren, wobei in der kommensurablen Phase I für den Propagationsvektor gilt $\mathbf{k} = (1/2 \ 0 \ 0)$. Die vier magnetischen Ionen in der orthorhombisch C -zentrierten Zelle der Kernstruktur besetzen die Positionen $(0 \ 0 \ 0)$, $(0 \ 0 \ 1/2)$, $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ und $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ (Wyckoff Position 4a).

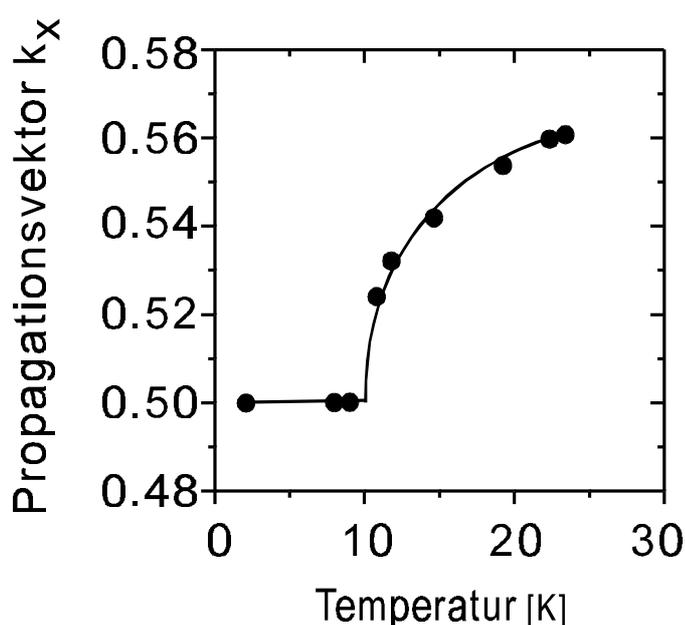


Abb. 5.5 Temperaturabhängigkeit der Komponente k_x des Propagationsvektors $\mathbf{k} = (k_x \ 0 \ 0)$ aus Pulveruntersuchungen an VPO_4 . Die unterhalb von 11 K sprunghaft ansteigende Intensität zeigt den Übergang von der inkommensurablen Phase II in die kommensurable Phase I an. Die Linien dienen zur Verdeutlichung.

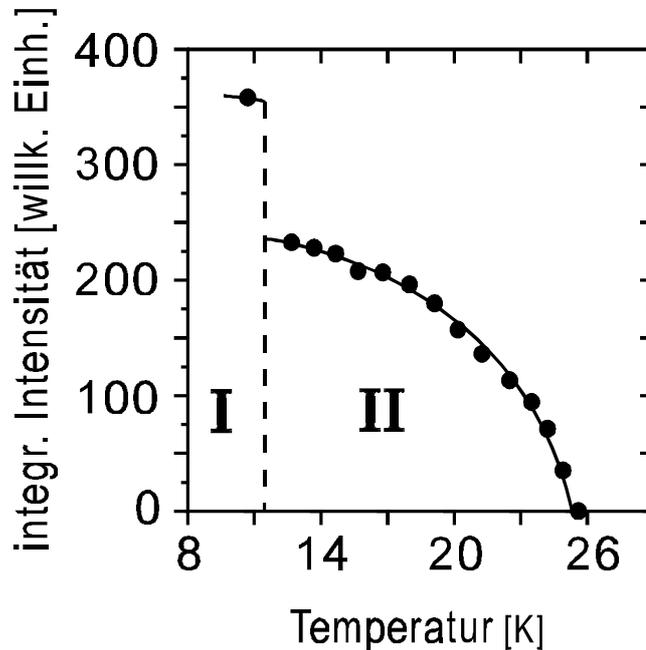


Abb. 5.6 Temperaturabhängigkeit der Intensität des "magnetischen" Reflexes $(k_x \ 0 \ 1)$ von VPO_4 aus Einkristalluntersuchungen. Oberhalb von 10 K wandelt die kommensurable magnetische Phase I in die inkommensurable magnetische Phase II um.

Die Spins der einzelnen Ionen können durch die Vektoren \mathbf{S}_1 , \mathbf{S}_2 , \mathbf{S}_3 und \mathbf{S}_4 dargestellt werden. Für den Fall collinearer magnetischer Momente ergeben sich die Modelle M_1 bis M_3 für die antiferromagnetische Ordnung.

$$\begin{aligned}
 M_1: \quad & \mathbf{S}_1 = -\mathbf{S}_2 = -\mathbf{S}_3 = \mathbf{S}_4 \\
 M_2: \quad & \mathbf{S}_1 = \mathbf{S}_2 = -\mathbf{S}_3 = -\mathbf{S}_4 \\
 M_3: \quad & \mathbf{S}_1 = -\mathbf{S}_2 = \mathbf{S}_3 = -\mathbf{S}_4
 \end{aligned}$$

Aus der Verdoppelung der a-Achse in der kommensurablen magnetischen Phase I folgt, daß sich für die Spins in entlang der a-Achse benachbarten Elementarzellen der Kernstruktur umgekehrte Vorzeichen ergeben ($\mathbf{S}'_i = -\mathbf{S}_i$ mit $i = 1, 2, 3, 4$). In diesem Fall sind Modell M_1 und M_3 identisch. Modell M_2 ist identisch zu einem Modell M_4 in dem alle Spins parallel angeordnet sind ($M_4: \mathbf{S}_1 = \mathbf{S}_2 = \mathbf{S}_3 = \mathbf{S}_4$). Im vorliegenden Fall deutet die Anwesenheit des magnetischen Reflexes $(1/2 \ 0 \ 1)$ bei gleichzeitiger Abwesenheit von $(1/2 \ 1 \ 0)$ und $(3/2 \ 1 \ 0)$ auf antiferromagnetische Ordnung gemäß Modell M_1 (M_3). Verfeinerungsrechnungen anhand von

Einkristall- und Pulverdaten führten schließlich zur magnetischen Struktur von VPO_4 (Phase I) in der alle Momente entlang der b-Achse ausgerichtet sind. Einzelheiten zur Verfeinerung sind publiziert (Glaum et al., 1996).

Oberhalb von 10,3(5) K wandelt die kommensurable Phase I in die inkommensurable Phase II um. Dabei rücken die "magnetischen" Reflexe $(1/2\ 0\ 1)$ und $(1/2\ 1\ 1)$ der Phase I aufeinander zu (vgl. Abb. 5.3). Die Einkristalluntersuchungen ergaben einen Propagationsvektor der Form $\mathbf{k} = (k_x\ 0\ 0)$. Die Veränderung von \mathbf{k} mit der Temperatur wurde NPD Untersuchungen entnommen und ist in Abb. 5.5 dargestellt. Der magnetische Reflex $(k_x\ 0\ 1)$ kann in der konventionellen Notation mit $(0\ 0\ 1)^+$ indiziert werden und entsteht aus dem Reflex $(0\ 0\ 1)$ der kommensurablen Phase durch Aufspaltung in zwei überlappende Satelliten. Die Beobachtung nur eines Peaks anstelle der beiden Satelliten kann nur erklärt werden, wenn der reziproke Gittervektor \mathbf{d} für $(0\ 0\ 1)^+$ und $(0\ 0\ 1)^-$ gleich ist. Dies wiederum ist in Übereinstimmung mit den Neutronen-Einkristalluntersuchungen, die zu $\mathbf{k} = (k_x\ 0\ 0)$ führten, nur gegeben, wenn der Propagationsvektor in der Ebene $(0\ 0\ 1)$ liegt. In Abb. 5.7 sind die magnetischen Strukturen der Phasen I und II graphisch veranschaulicht. Letztere ist dargestellt für den Propagationsvektor $\mathbf{k} = (0,561\ 0\ 0)$ wie er bei 23,4 K beobachtet wird. Der Propagationsvektor der inkommensurablen magnetischen Struktur entspricht annähernd einer Versiebenfachung der a-Achse der Kernstruktur.

Wie bereits aus den Suszeptibilitätsmessungen für VPO_4 (Abb. 5.3) abgeleitet werden konnte, zeigt die Verbindung bereits bei Raumtemperatur sehr starke antiferromagnetische Kopplung entlang der Ketten aus kantenverknüpften $[\text{VO}_6]$ Oktaedern. Das Einsetzen der dreidimensionalen Ordnung wird erst unterhalb 25,5 K beobachtet und deutet auf erheblich schwächere Wechselwirkungen zwischen benachbarten Ketten hin.

Auf das prinzipiell mögliche Auftreten inkommensurabler magnetischer Strukturen beim Übergang vom paramagnetischen in den dreidimensional geordneten Zustand ist bereits hingewiesen worden (Sólyom, 1966). VPO_4 und MnWO_4 (Lautenschläger, 1993) sind allerdings die ersten Beispiele von CrVO_4 verwandten Strukturen, bei denen sowohl eine kommensurable wie auch eine inkommensurable magnetische Struktur nachgewiesen werden konnte. Für alle anderen untersuchten ABO_4 Verbindungen konnte bislang nur eine magnetische Überstruktur, kommensurabel oder inkommensurabel gefunden werden. Die magnetische Struktur von $\beta\text{-CrPO}_4$ ist der von VPO_4 sehr ähnlich (Attfield, Battle & Cheetham, 1985). Innerhalb der Ketten aus kantenverknüpften $[\text{CrO}_6]$ wird starke

antiferromagnetische Kopplung beobachtet. Die magnetischen Momente der Cr^{3+} liegen dabei in der kristallographischen ab-Ebene. Die Wechselwirkung zwischen benachbarten Ketten führt schließlich zu einer inkommensurablen magnetischen Überstruktur mit $a_{\text{mag}} \approx 3a_{\text{nucl}}$, $b_{\text{mag}} = b_{\text{nucl}}$, $c_{\text{mag}} = c_{\text{nucl}}$ (vgl. Abb. 5.7).

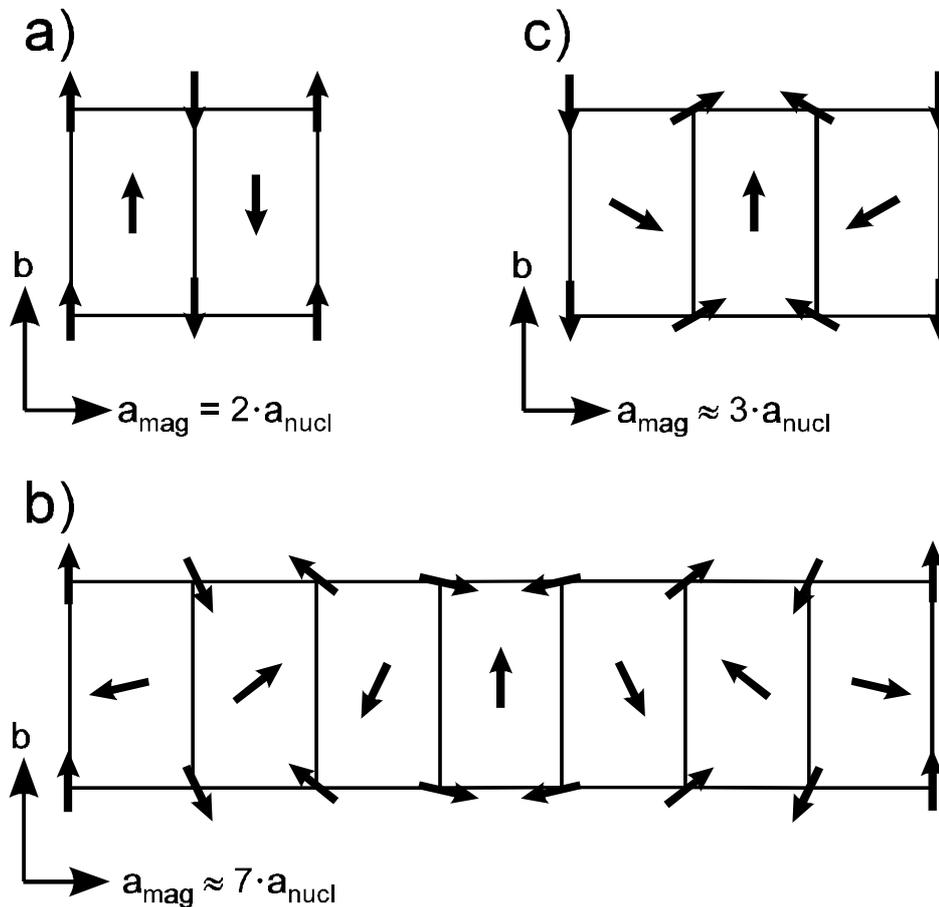


Abb. 5.7 a) Kommensurable magnetische Struktur von VPO_4 (Phase I bei $T < 11,7$ K; $a_{\text{mag}} = 2a_{\text{nucl}}$, $b_{\text{mag}} = b_{\text{nucl}}$, $c_{\text{mag}} = c_{\text{nucl}}$). b) Inkommensurable magnetische Struktur (Phase II bei $11,7 \leq T \leq 25,5$ K; $a_{\text{mag}} \approx 7a_{\text{nucl}}$, $b_{\text{mag}} = b_{\text{nucl}}$, $c_{\text{mag}} = c_{\text{nucl}}$). Die magnetische Struktur der Phase II ist idealisiert dargestellt unter Verwendung des Propagationsvektors $\mathbf{k} = (0,571 \ 0 \ 0)$ anstatt des bei 23,4 K beobachteten Vektors $\mathbf{k} = (0,561 \ 0 \ 0)$. Durch die Näherung ergibt sich eine Periodizität von $1,75 a_{\text{nucl}}$, die als Versiebenfachung der a-Achse dargestellt werden kann. c) Inkommensurable magnetische Struktur von $\beta\text{-CrPO}_4$ nach (Attfield, Battle & Cheetham, 1985) ($T \leq 37$ K; $a_{\text{mag}} \approx 3a_{\text{nucl}}$, $b_{\text{mag}} = b_{\text{nucl}}$, $c_{\text{mag}} = c_{\text{nucl}}$). Die magnetischen Momente der M^{3+} innerhalb der $(0 \ 0 \ 1)$ Ebene werden durch Pfeile repräsentiert.

Für die ebenfalls im CrVO_4 -Strukturtyp kristallisierende Hochdruckmodifikation von FePO_4 ist bislang nur ein Modell der magnetischen Struktur publiziert worden. Magnetische Messungen und Untersuchungen mittels Mößbauer-Spektroskopie deuten auch für dieses Phosphat auf eine starke magnetische Kopplung innerhalb der Ketten aus $[\text{FeO}_6]$ Oktaedern. Durch eine

leichte Kantung der Momente aus der ab-Ebene heraus könnte jedoch für jede Kette ein Nettomoment entlang der Kettenrichtung existieren (Battle et al., 1986).

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt der Untersuchungen sind nur Spekulationen über die Gründe für das unterschiedliche magnetische Verhalten von TiPO₄, VPO₄, β-CrPO₄ und FePO₄-II möglich. Die offenbar vorherrschende antiferromagnetische Kopplung der magnetischen Momente innerhalb der Ketten aus kantenverknüpften [M³⁺O₆] mit M³⁺: Ti (d¹), V (d²), Cr (d³) und Fe (d⁵) steht sowohl mit einer direkten Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen des t_{2g}-Orbitalsatzes von benachbarten Übergangsmetallionen in Einklang wie auch mit einem Superaustauschmechanismus über die verbrückenden O²⁻. Für die Wechselwirkung zwischen benachbarten Ketten bleibt nur ein "Super-Superaustausch", der von einem M³⁺ über eine [PO₄]-Gruppe zum nächsten M³⁺ führt (Austauschpfad: M³⁺-O²⁻-P⁵⁺-O²⁻-M³⁺). In einem einfachen Bild wird das eine ungepaarte Elektron von Ti³⁺ vollständig für die Kopplung innerhalb der Ketten benötigt. Für die Wechselwirkung mit benachbarten Ketten stünde dann nur noch bei V³⁺, Cr³⁺ und Fe³⁺ ausreichend Spindichte zur Verfügung. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität von TiPO₄ in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 5.3) deutet aber an, daß das magnetische Verhalten der Verbindung nicht nur durch starke eindimensionale magnetische Ordnung entlang der Ketten bestimmt wird. Auch ESR-Messungen an TiPO₄ bei Raumtemperatur zeigen das Vorliegen von freien Spins an, trotz der zu erwartenden starken Kopplung der Momente entlang der Ketten. Möglicherweise bietet die enge Verwandtschaft von TiPO₄ zur Rutilstruktur mit der daraus folgenden Möglichkeit zur Ausbildung von Baufehlern eine Erklärung (vgl. Abb. 5.2). Ketten aus kantenverknüpften Oktaedern könnten ohne allzu starke Verzerrung der Struktur durch Stapel aus [PO₄]-Tetraedern unterbrochen sein. Das magnetische Verhalten von TiPO₄ sollte dann durch die mittlere Kettenlänge bestimmt sein.

5.3 Die magnetische Struktur von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Suszeptibilitätsmessungen. Messungen der magnetischen Suszeptibilität von Diphosphaten $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{2+} = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$) wurden in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt (Gerk, 1996). Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Abb. 5.8 - 5.14 zusammengestellt. In Tab. 5.1 sind die magnetischen Suszeptibilitäten, paramagnetische Curie-Temperaturen und Néel-Temperaturen für die $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ zusammengefaßt. In den Diagrammen $1/\chi(\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7) = f(T)$ fallen die breiten Minima bei $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ auf. Im Unterschied dazu sind die Übergänge bei den anderen Diphosphaten vergleichsweise scharf. Das Aussehen der Kurven $\chi(\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7) = f(T)$ für $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entspricht dem für Ordnungs/Unordnungs-Übergänge typischen Verlauf einer Phasenumwandlung zweiter Ordnung (Franzen, 1986). Für $\alpha\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\sigma\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ werden ebenfalls Abweichungen von diesem Verlauf beobachtet, allerdings ohne daß ähnlich breite Minima wie bei $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ zu erkennen sind.

Offenbar treten bei $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, den Diphosphaten der Jahn-Teller aktiven Ionen Cr^{2+} (d^4) und Cu^{2+} (d^9), schon bei vergleichsweise hohen Temperaturen um 50 - 60 K niederdimensionale magnetische Ordnungseffekte auf. Zur Klärung des unterschiedlichen magnetischen Verhaltens wurden an den verschiedenen Diphosphaten Neutronenbeugungsexperimente an pulverförmigen Proben durchgeführt.

Tabelle 5.1 Magnetisches Verhalten von Diphosphaten $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ nach [Gerk, 1996].

Diphosphat	μ_{exp}	$\mu_{\text{exp}}(\text{spin only})$	θ_{P} [K]	T_{N} [K]	Referenz
$\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	4,90	4,90	-74,9	17,3 ¹⁾	(Gerk, 1996)
$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	5,76	5,92	-7,3	12,8 ¹⁾	(Gerk, 1996)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$	5,33	4,90	4,8	13,0	(Gerk, 1996)
$\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$	5,28	3,87	-12,4	10,8 ¹⁾	(Gerk, 1996)
$\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	3,28	2,83	-9,2	4,5 ¹⁾	diese Arbeit
$\sigma\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	3,30	2,83	-19,1	9,2 ¹⁾ (1) 12,8 ¹⁾ (2)	(Gerk, 1996)
$\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,91	1,73	-103,4	22,0	(Gerk, 1996)

¹⁾ Bestimmt aus der Temperaturabhängigkeit der "magnetischen" Reflexe in Neutronenbeugungsexperimenten (Glaum, 1996).

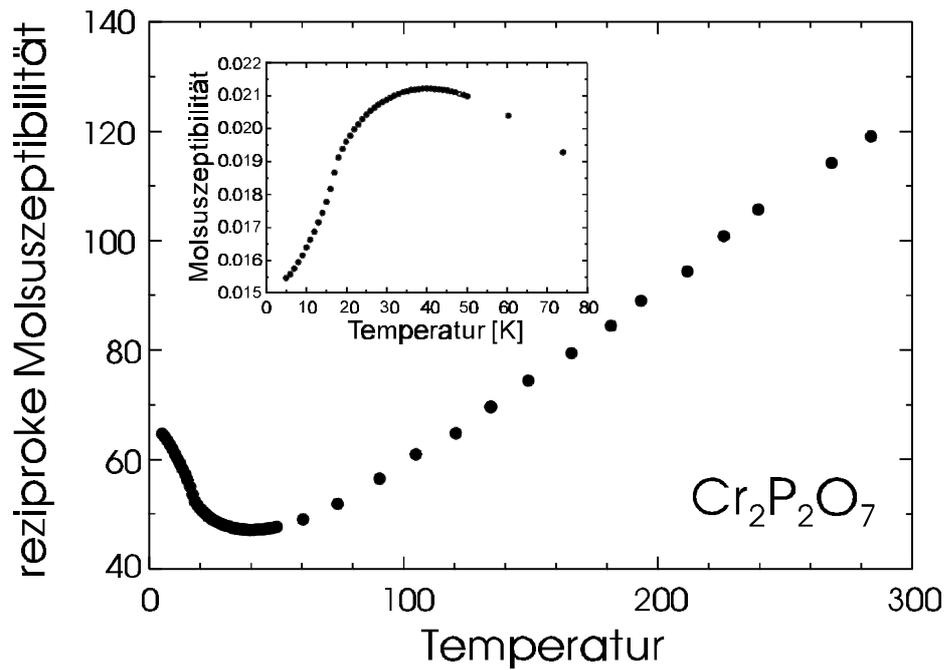


Abb. 5.8 Magnetisches Verhalten von α -Cr₂P₂O₇ als Funktion der Temperatur (Gerk, 1996).

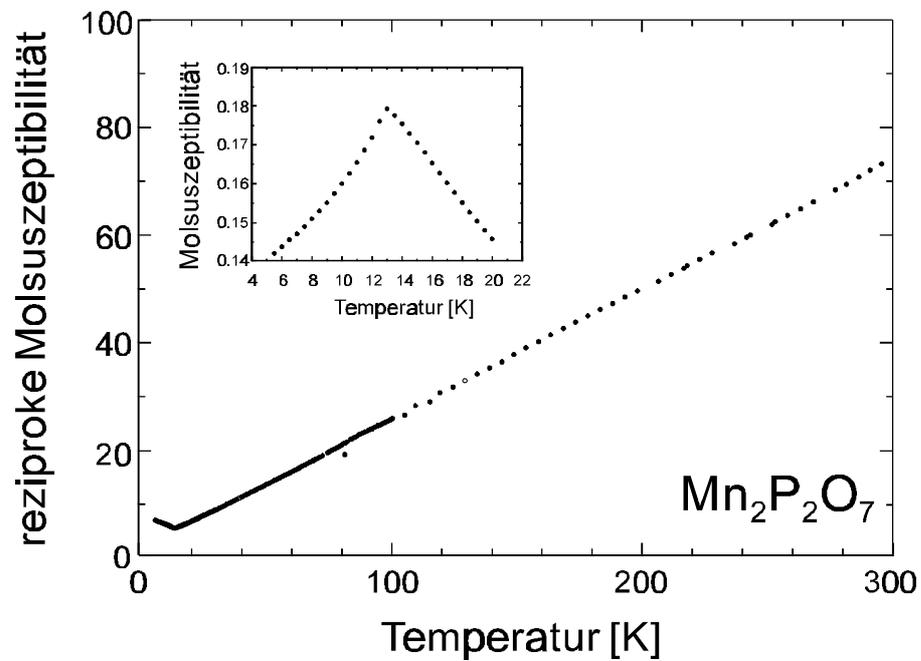


Abb. 5.9 Magnetisches Verhalten von Mn₂P₂O₇ als Funktion der Temperatur (Gerk, 1996).

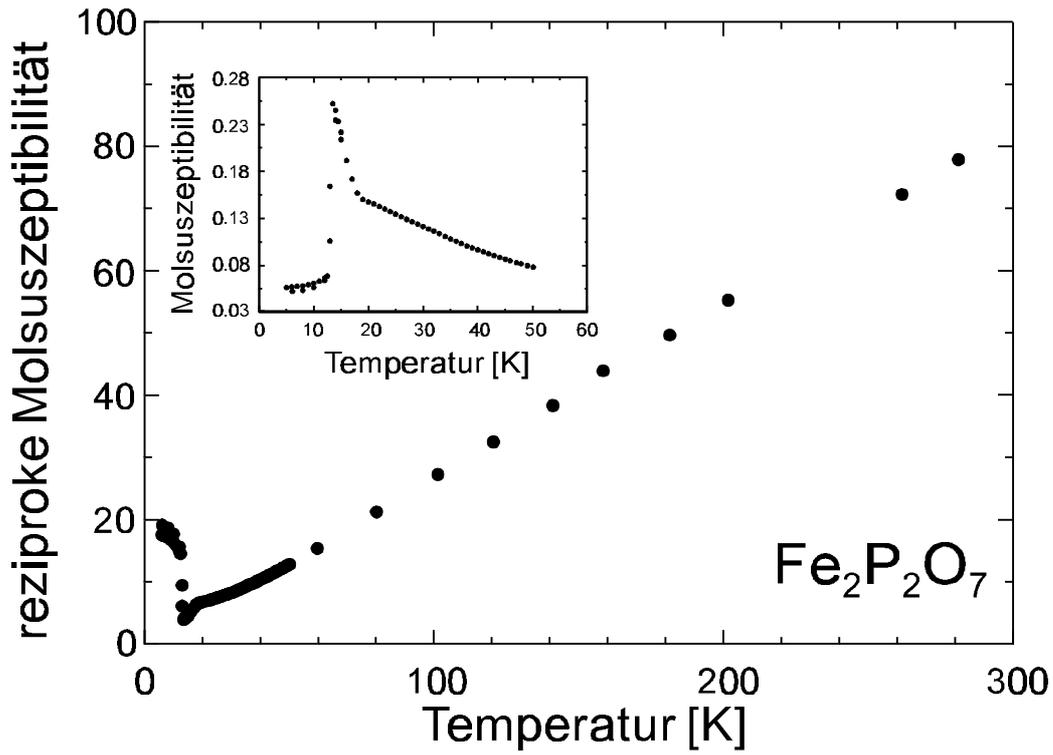


Abb. 5.10 Magnetisches Verhalten von $\alpha\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ als Funktion der Temperatur (Gerk, 1996).

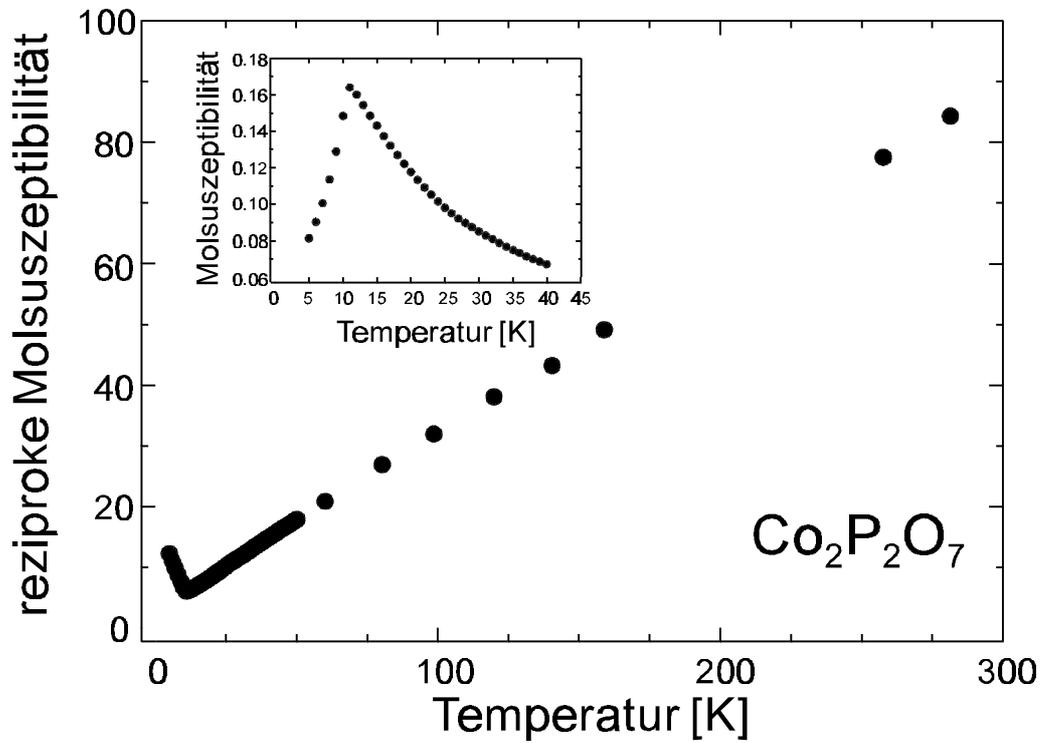


Abb. 5.11 Magnetisches Verhalten von $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ als Funktion der Temperatur (Gerk, 1996).

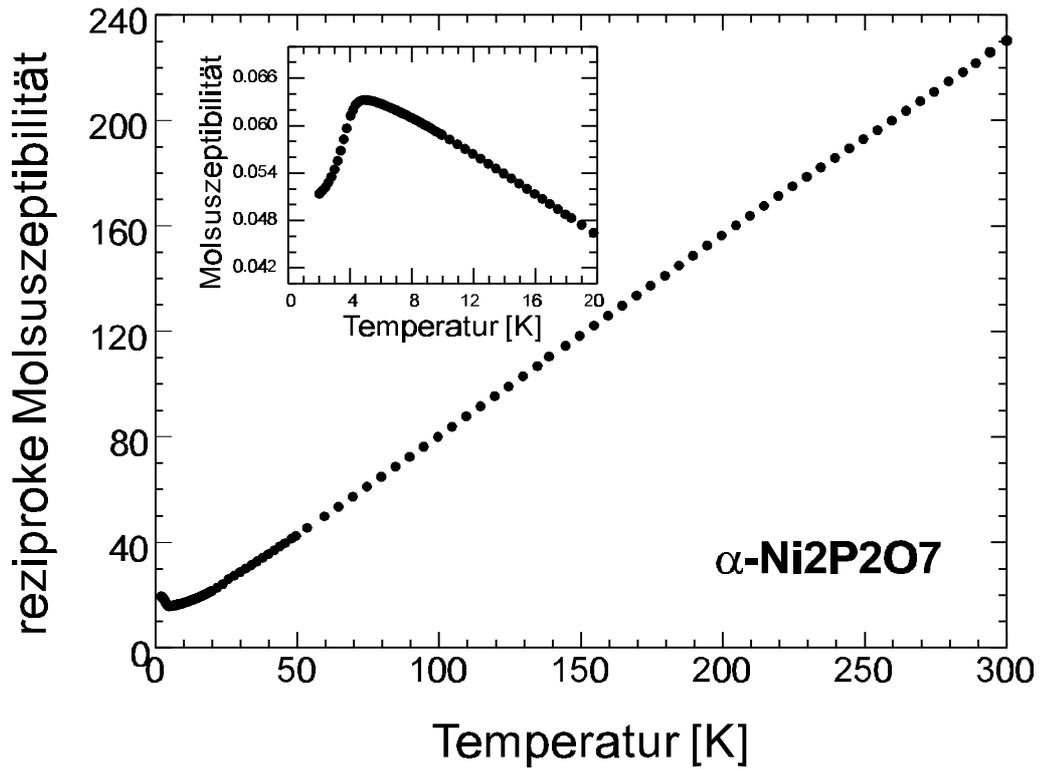


Abb. 5.12 Magnetisches Verhalten von α -Ni₂P₂O₇ als Funktion der Temperatur.

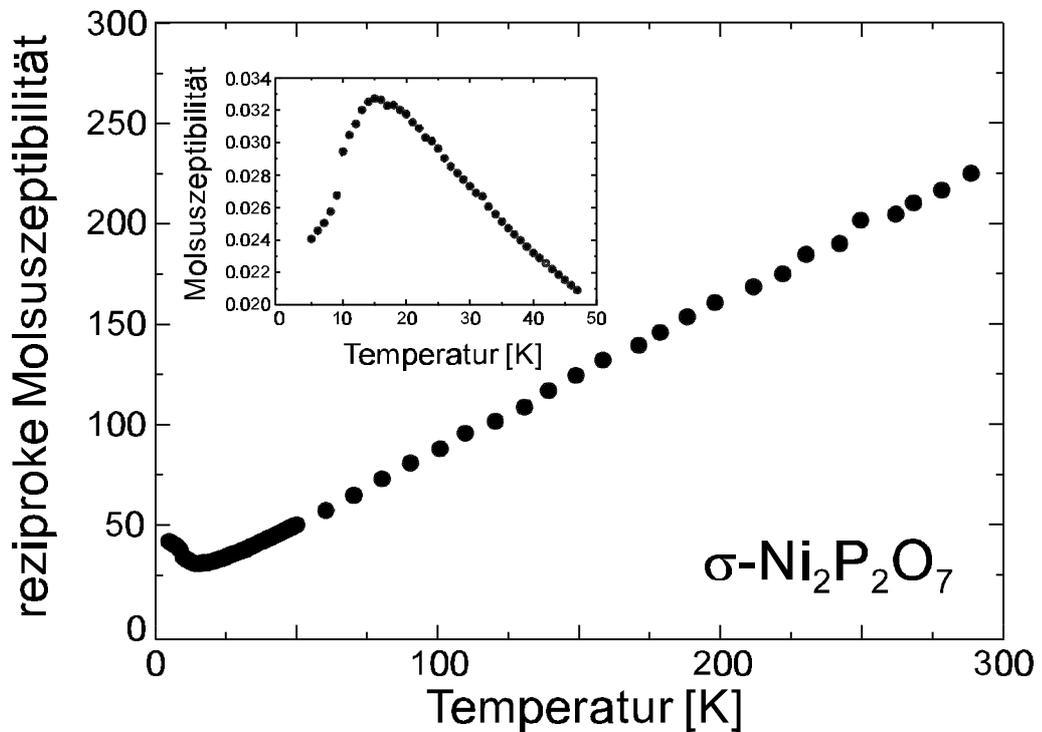


Abb. 5.13 Magnetisches Verhalten von σ -Ni₂P₂O₇ als Funktion der Temperatur (Gerk, 1996).

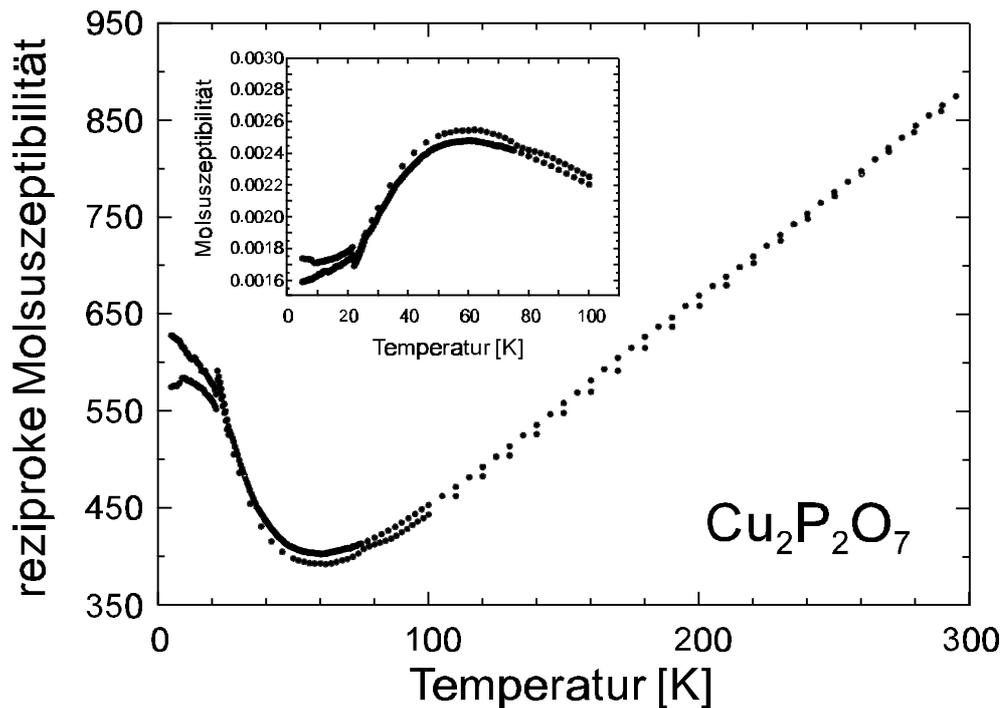


Abb. 5.14 Magnetisches Verhalten von $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ als Funktion der Temperatur (Gerk, 1996).

Neutronenbeugungsexperimente. In den Abb. 5.15 und 5.16 sind die Neutronenbeugungsdiagramme von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bei 30 K und bei 2 K dargestellt (Diffraktometer E6 am BER II Reaktor, HMI Berlin; vertikal und horizontal fokussierender Graphit-Monochromator, (0 0 2) Reflex ($\lambda = 2,405 \text{ \AA}$); Winkelbereich $13,5^\circ \leq 2\mathbf{q} \leq 89,4^\circ$ (Schrittweite: $0,1^\circ$); 20° Multidetektor). Im Tieftemperaturdiagramm sind die aus der dreidimensionalen magnetischen Ordnung resultierenden zusätzlichen Reflexe deutlich zu erkennen. Die Indizierung der "magnetischen" Reflexe (vgl. Anhang II, Tab. 1) gelingt mit einer primitiven monoklinen Elementarzelle im Unterschied zur C-zentrierten Zelle gleicher Metrik der Kernstruktur (vgl. Abschn. 3.2.2). In Abb. 5.17 ist die Temperaturabhängigkeit des stärksten "magnetischen" Reflexes ($4 \bar{1} \bar{1}$) dargestellt. Aus der Auftragung ergibt sich die Néel-Temperatur, bei der die dreidimensionale Ordnung von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ einsetzt, zu $17,3(3) \text{ K}$. Die Kristallstruktur des zur Thortveitit-Strukturfamilie gehörenden $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ist bereits in Abschn. 3.2.2 beschrieben worden.