

Die Stärke der antiferromagnetischen Kopplung in Gallium-dotiertem α -Cr₂O₃

K. Dräger

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. 31a, 622–629 [1976]; eingegangen am 2. April 1976)

The Intensity of the Antiferromagnetic Coupling in Gallium-doped α -Cr₂O₃

ESR-spectra of the mixed system $(1-x)$ Cr₂O₃·x Ga₂O₃ having a concentration depending Néel-temperature T_N are thoroughly investigated. For polycrystalline samples with concentrations up to 6% it is shown that the line shape of the absorption curves has Lorentzian character in the whole temperature range. Within a mean variation of 0,8% and for $T > T_N$, the temperature dependence of the ESR-intensity confirms the proposed cluster-model. While pure Cr₂O₃ has a coupling energy of $\Delta E = 430 \text{ cm}^{-1}$, this value reduces slowly by the incorporation of Ga³⁺-ions. At a concentration of $x=6\%$ the reduction amounts to about 9%. As all spins exhibit a uniform behaviour, one evidently can calculate the exchange constant J_{12} for nearest neighbours interaction even in the Gallium-doped crystal.

Der Antiferromagnetismus des undotierten α -Cr₂O₃ ist in einer größeren Zahl von Arbeiten eingehend untersucht worden. Suszeptibilitätsmessungen^{1–4} in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen beginnend bei $T = 0 \text{ K}$ den charakteristischen Anstieg, ein Maximum bei $T = 330 \text{ K}$ und darauf folgend einen paramagnetischen Abfall. Der eigentliche magnetische Umwandlungspunkt T_N , bei dem die Untergittermagnetisierung der beiden Teilgitter zerfällt, wird hier wie auch bei anderen Systemen, z. B. MnF₂⁵ und MnO⁶, durch Suszeptibilitätsmessungen nicht erkennbar erfaßt. Die Meßmethode erweist sich als zu unspezifisch. Bemerkenswert ist demgegenüber, daß selbst kalorimetrische Messungen⁷ die Phasenumwandlung am Néel-Punkt weitaus besser wiedergeben. Noch größere Aussagekraft besitzen dann schließlich Untersuchungen zum magnetischen Resonanzverhalten. Foner³ bestimmte aus Messungen der antiferromagnetischen Resonanz nicht nur genau die Lage des Néel-Punktes T_N , er konnte auch die Stärke des Austauschfeldes H_{ex} ermitteln. Diese Messungen erfordern allerdings Einkristalle, die für stärker dotierte Systeme oft nur schwierig zu züchten sind.

In einer vorangegangenen Arbeit⁸ des Autors war nun gezeigt worden, daß auch ESR-Messungen an polykristallinem Material einen sicheren Zugang bieten, um die Stärke der antiferromagnetischen Kopplung zu ermitteln. Mit Hilfe eines Cluster-Modells für das Temperaturverhalten von Antiferro-

magneten oberhalb des Néel-Punktes T_N war die Konstante J_{12} der Austausch-Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn bestimmt worden. Ausgangspunkt war dabei die Vorstellung, daß für $T > T_N$ neben paramagnetisch freien Ionen weiterhin auch Nahbereiche mit intakter antiferromagnetischer Kopplung vorhanden sind. Dieser Modellvorstellung kommt im Falle des gleichfalls antiferromagnetischen MnO sogar experimentell überprüfbares Gewicht zu⁹.

In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, ob das Cluster-Modell auch auf das magnetisch verdünnte System anzuwenden ist. Dazu werden magnetische Ionen in statistischer Verteilung über den Kristallverband durch diamagnetische Partner ersetzt. Für das untersuchte α -Cr₂O₃ wurde die Verdünnung durch den isomorphen Einbau von diamagnetischen Gallium-Ionen erreicht. Der Radius dreiwertiger Gallium-Ionen liegt mit $r = 0,62 \text{ \AA}$ sehr nahe bei dem Wert von $r = 0,63 \text{ \AA}$, den Shannon und Prewitt¹⁰ für das Cr³⁺-Ion angeben. Vom Platzbedarf der 2. Komponente wie auch von der Forderung nach lokaler Ladungsneutralität sollte diese Substitution sich verzerrungsfrei in die Struktur einpassen, da die elektrostatischen Verhältnisse nahezu unverändert erscheinen.

Eine merkliche Änderung erfährt jedoch der magnetische Teilzustand des Kristalls, da seine antiferromagnetische Ordnung in einzelnen Gitterpunkten unterbrochen wird. Es erhebt sich die Frage, ob die statistisch verteilten diamagnetischen Ga³⁺-Ionen lediglich eine lokale Störung hervorrufen, die ohne nennenswerte Rückwirkung auf das magnetische Ge-

Sonderdruckanforderungen an Dr. K. Dräger, Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg, Laufgraben 24, D-2000 Hamburg 13.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

samtsystem bleibt, oder ob die Fremddotierung zu einer gleichmäßigen Zustandsänderung des Spinkollektivs führt. Nur im zweiten Fall sind die Voraussetzungen geboten, um das Cluster-Modell auch auf dotierte Antiferromagnete anwenden zu können.

Theoretisches Konzept

Die Stärke der Austauschwechselwirkung ist beim Chromoxid bisher nur bei Temperaturen unterhalb des Néel-Punktes untersucht worden, d. h. im Zustand hoher magnetischer Ordnung. Nach Brockhouse¹¹ sind die axial benachbarten Spins dabei einander genau entgegengesetzt ausgerichtet. Da die Fernordnung der Spins oberhalb des Punktes der magnetischen Phasenumwandlung jedoch spontan zerfällt, bedarf es eines theoretischen Konzeptes, um aus den restlichen Kopplungen im Nahbereich auf die Größe der Austauschwechselwirkung zu schließen.

Die dazu in einer früheren Arbeit⁸ entwickelte Modellvorstellung geht nun davon aus, daß für $T > T_N$ der Antiferromagnet als ein von den Gesetzen der statistischen Thermodynamik beherrschtes System behandelt werden kann, in dem ein beliebig herausgegriffenes Ion mit seinem Spin entweder einem Cluster mit starker antiferromagnetischer Bindung angehört oder aber paramagnetisch frei ist, d. h. zu definierten Einstellungen gegenüber einem äußeren Magnetfeld befähigt ist. Gegenüber einem Spin, der zu einem Nahordnungsbereich gehört und also in seiner Orientierung fixiert ist, soll – so ist die Annahme des Modells – sich das paramagnetisch freie Ion um einen festen Betrag ΔE über dem zuvor beschriebenen Grundniveau befinden. Über die Größe der postulierten Cluster werden keine weiteren Annahmen gemacht, außer daß verschiedene Cluster voneinander unabhängig sind und daher die Fernordnung auch tatsächlich verschwindet. In diesem Zusammenhang sei auf eine Arbeit von Renniger et al.⁹ verwiesen, die am Beispiel des gleichfalls antiferromagnetischen Manganoxids (MnO) direkte Hinweise für die Existenz solcher Cluster fanden. Aus den Satellitenlinien von regulären Neutronenbeugungsreflexen für Temperaturen oberhalb des Néel-Punktes ermittelten sie einen Durchmesser von $d = 45 \text{ \AA}$ für die magnetischen Nahordnungsbereiche. Für Chromoxid ist von solchen Satellitenlinien bislang noch nicht berichtet worden. Der Umstand läßt vermuten, daß für Cr₂O₃ mit einem deutlich geringeren Durchmesser der Cluster zu rechnen ist. Für

das hier besprochene Modell ist allerdings diese Frage ohne Belang.

Über die Zahl N_p der paramagnetischen freien Ionen läßt sich dann⁸ die folgende Aussage machen

$$N_p(M, B) = N_0 \frac{\exp [-E_M(B)/kT]}{\exp [-E_0(B)/kT] + \sum_{L=-S}^{+S} \exp [-E_L(B)/kT]} \quad (1)$$

Hier kennzeichnet B ein homogenes äußeres Magnetfeld, M die Spinquantenzahl des Einzelions gemäß $-S \leq M \leq +S$ sowie $E_0(B)$ und $E_M(B)$ die Energieniveaus für den antiferromagnetischen bzw. den freien paramagnetischen Zustand. Für sie wird folgender Zusammenhang vorgegeben:

$$E_0(B) = E_0, \quad (2)$$

$$E_M(B) = E_0 + \Delta E + g \mu_B B M + K_M, \quad (3)$$

wo K_M beim freien Spin den Anteil des axialen Kristallfeldes wiedergibt. Da die paramagnetisch freien Ionen ESR-spektroskopisch nachweisbar sind und die gemessene Intensität $I_{MM'}$ des Überganges $M \rightarrow M'$ mit

$$E_{M'}(B) - E_M(B) = h\nu \quad (4)$$

nach Altschuler und Kosyrev¹² gemäß

$$I_{MM'} = \varrho P_{MM'} \Delta N \quad (5)$$

der Besetzungs differenz ΔN direkt proportional ist, ergibt sich aus (1) mit der Näherung

$$g \mu_B B M + K_M \ll kT \quad (6)$$

für die Temperaturabhängigkeit der Besetzungs differenz

$$\Delta N(T) = N_0 \frac{h\nu}{kT} \frac{\exp [-\Delta E/kT]}{1 + (2S+1) \exp [-\Delta E/kT]}. \quad (7)$$

Um bei (5) von der apparativen Konstanten ϱ und der nicht bekannten Absorptionswahrscheinlichkeit $P_{MM'}$ freizuerwerben, empfiehlt sich der Übergang zu dem Quotienten

$$Q(T) = T I(T) / T_1 I(T_1), \quad (8)$$

wo T_1 eine beliebige aber fest vorgewählte Vergleichstemperatur darstellt. Diese Darstellung hat ein charakteristisches Verhalten, denn für den reinen paramagnetischen Zustand entartet sie zu einer Geraden, die parallel zur T -Achse verläuft.

Der direkte Vergleich von Theorie und Experiment erfolgt unmittelbar über die Proportionalität

zwischen Linienintensität des ESR-Signals und der Besetzungsdifferenz der beteiligten Unterniveaus. Analog zu (8) definieren wir daher die relative Besetzungshäufigkeit

$$Q^*(T) = \frac{T \Delta N(T)}{T_1 \Delta N(T_1)}. \quad (9)$$

Unter Beachtung von (7) wird daraus explizit

$$Q^*(T) = \frac{\exp[-\Delta E/k T]}{\exp[-\Delta E/k T_1]} \cdot \frac{1 + (2S+1) \exp[-\Delta E/k T_1]}{1 + (2S+1) \exp[-\Delta E/k T]}. \quad (10)$$

Im vorliegenden Fall des Systems $(1-x)\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$ ist zunächst für kleine x die Anwendbarkeit des Modells auf den dotierten Antiferromagneten sicherzustellen. Dazu muß erwartet werden, daß auch ein Cr³⁺-Ion innerhalb eines gemischten Pseudomoleküls M^IM^{II}O₃ der gleichen antiferromagnetischen Kopplung unterworfen ist wie alle anderen auch. Ein solches Ion muß daher prinzipiell sowohl einem Cluster als auch dem freien paramagnetischen Zustand angehören können. Der Wechsel zwischen beiden sollte allein über den thermischen Kontakt erfolgen, wobei das Cr³⁺-Ion aus einem gemischten Pseudomolekül nicht mit erhöhter Wahrscheinlichkeit im paramagnetischen Zustand angetroffen werden darf. Diese Forderung hat – so weitgehend sie ist – phänomenologisch ihre Berechtigung. Denn zunächst wird auch der Néel-Punkt beim Dotieren generell abgesenkt¹³; dies spricht für das kollektive Verhalten aller Spins.

Falls aber dennoch die magnetischen Ionen der gemischten Pseudomoleküle ein etwas abweichendes Verhalten zeigen sollten, dann wäre dies am ehesten auf spektroskopischem Wege nachweisbar. Im ESR-Experiment verschwindet aber bereits für Temperaturen kurz unterhalb des Néel-Punktes jedes Resonanzsignal. Diese Ionen können also keine ihrem Anteil am Gesamtgitter entsprechende Absorption auslösen; sie sind Teil des kollektiv gebundenen Spin-Systems, von dem hier angenommen wird, daß die Kopplungsenergie für alle Spins gleich groß ist.

Experimentelles

Bei der Probenzubereitung wurde großes Gewicht auf die gleichmäßige Verteilung der Dotierung im Antiferromagneten gelegt. Dazu wurden Chrom- und Galliumnitrat in vorausberechnetem Verhältnis in Salpetersäure gelöst, eingedampft und dann bei

350 °C getrocknet. Danach wurde das Trockengut für 24 Stunden im Platiniegel bei einer Temperatur von 1100 °C getempert. Diese Herstellungsart des Mischoxids sichert eine homogene Verteilung und führt – wie röntgenographische Aufnahmen zeigen – zu gut kristallinen Proben, die keine flüchtigen Bestandteile mehr enthalten¹⁴. Es sind Proben hergestellt worden mit den Dotierungen $x = 1$ at-% und 6 at-% Ga₂O₃.

Die ESR-Messungen erfolgen mit dem gleichen Aufbau, der an anderer Stelle⁸ schon beschrieben worden ist. Das Ziel des experimentellen Teiles der Arbeit wird sein, das Intensitätsverhalten der polykristallinen und dotierten Chromoxidproben in Abhängigkeit von der Temperatur zu ermitteln. Da Linienform und Linienbreite als Funktion der Temperatur aber nachhaltig den Verlauf der Intensität beeinflussen, sollen zunächst die damit zusammenhängenden Fragen – soweit sie vor allem durch die Nachweistechnik bedingt sind – geklärt werden.

Linienformanalyse

Die Untersuchung ist an Chromoxid-Pulver durchgeführt worden, das eine Dotierung von $x = 6$ at-% Ga₂O₃ enthielt. Für den Einsatz von polykristallinem Material gegenüber den ansonsten zu bevorzugenden Einkristallen spricht die beim reinen Cr₂O₃ beobachtete Isotropie des $|-1/2\rangle \rightarrow |+1/2\rangle$ -Überganges, die nach McGuire¹⁵ bereits dicht über dem Néel-Punkt gegeben ist. Da die gewählte Dotierung weit unter der Grenzkonzentration von $x_0 = 50\%$ liegt, bei der nach Smart¹⁶ und Sato et al.¹⁷ für Chromoxid der Zerfall des kollektiven Bindungszustandes einsetzt, darf die Isotropie des zentralen Überganges auch im vorliegenden Fall als gegeben vorausgesetzt werden.

Dieser Punkt ist wegen der großen Linienbreite von ca. 470 G des Hauptüberganges und der Gefahr möglicher anisotroper Überlagerungen als wichtig herauszustellen, denn axiale Kristallfelder, wie sie von Foner¹⁸ für das mit Al₂O₃ stark dotierte Chromoxid untersucht wurden, können durch ihr anisotropes Verhalten die Linienform von polykristallinen Proben nachhaltig beeinflussen.

Von der reinen Substanz ist bekannt⁸, daß ihre Resonanzkurve sehr gut durch ein Lorentz-Profil

$$L(B) = \frac{L_0}{1 + (B - B_0/\Delta B)^2 \alpha^2} \quad (11)$$

zu beschreiben ist. Hier kennzeichnet B_0 den zentralen Übergang, ΔB den Feldabstand der Wende-

punkte (= differentieller Linienbreite) und $\alpha = 2/\sqrt{3}$ eine dimensionslose Zahl. Für eine Absorptionskurve mit Lorentz-Profil errechnet sich aus (11) die integrale Intensität I des Resonanzvorganges zu

$$I = \pi (\Delta B / \alpha) L_0. \quad (12)$$

Diese Formel ist allerdings nicht unmittelbar anwendbar, denn aus Gründen der Nachweistechnik wird im Experiment nicht die Absorptionskurve, sondern ihre erste Ableitung aufgenommen. In der obigen Gleichung ist daher die Konstante L_0 , die die maximale Absorption beschreibt, durch einen charakteristischen Wert des differenzierten Signals

$$L'(B) = - \frac{2(B - B_0) \alpha^2}{(\Delta B)^2} \cdot \left[\frac{L_0}{1 + \left(\frac{B - B_0}{\Delta B} \right)^2 \alpha^2} \right]^2 \quad (13)$$

zu ersetzen. Bezeichnen wir mit H den Spitz/Spitzen-Abstand der Extrema in (13), so ergibt die Rechnung

$$H = \frac{3\sqrt{3}}{4} \frac{\alpha}{\Delta B} L_0. \quad (14)$$

Aus (12) und (14) folgt dann

$$I = \frac{\pi}{\sqrt{3}} H (\Delta B)^2. \quad (15)$$

Diese Beziehung kann auf ein gemessenes Signal aber nur dann angewendet werden, wenn die Linienform tatsächlich Lorentz-Charakter hat. Um dies für die mit Ga₂O₃ bis zu 6 at-% dotierten Proben zu prüfen, wurde eine Linienformanalyse durchgeführt, bei der etwa 80 Wertepaare (B_i, L'_i) der experi-

mentellen Kurve als Bezugspunkte eingesetzt wurden. Mit einem variablen Wert für ΔB wurde diejenige Lorentz-Funktion (13) ausgesucht, die die mittlere Streuung $S(\Delta B)$ gemäß

$$S^2(\Delta B) = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N [L'_i - L'(B_i)]^2 \quad (16)$$

zum Minimum macht. In Abb. 1 wird das Ergebnis einer solchen Optimierung dargestellt. Die Graphik zeigt die beste theoretische Lorentz-Kurve sowie die experimentellen Punkte der zugehörigen Absorptionslinie für die Temperatur $T = 303$ K. Für die mittlere Streuung ergibt die Rechnung $S(\Delta B_{\text{Min}}) = 0,4\%$; gleichzeitig stimmen ΔB_{ex} als gemessene und ΔB_{Min} als theoretische Linienbreite bis auf 2% überein. Die Güte dieses Ergebnisses wird am besten im Vergleich zu der entsprechenden Optimierung auf das Gauß-Profil deutlich. Der Minimalwert der Streuung für ein Gauß-Profil ist nicht unter 5,6% abzusenken, während die jeweiligen Linienbreiten sogar um 21% voneinander abweichen.

Dieses Ergebnis der Linienformanalyse ist auch unter einem anderen Aspekt bedeutsam. Die Temperatur von $T = 303$ K, bei der das Spektrum aufgenommen worden ist, liegt um einige Grade unter dem Néel-Punkt $T_N = 308$ K des reinen Chromoxids. Bei einem unterschiedlichen Resonanzverhalten der Spins aus den reinen und gemischten Pseudomolekülen würde die Überlagerung im Spektrum mit Sicherheit zu Unregelmäßigkeiten in der Linienform geführt haben. Da jedoch die mittlere Streuung von reinem Cr₂O₃ mit $S_{\text{Min}} = 0,6\%$ bei einer Temperatur von $T = 325$ K den Wert des dotierten Materials

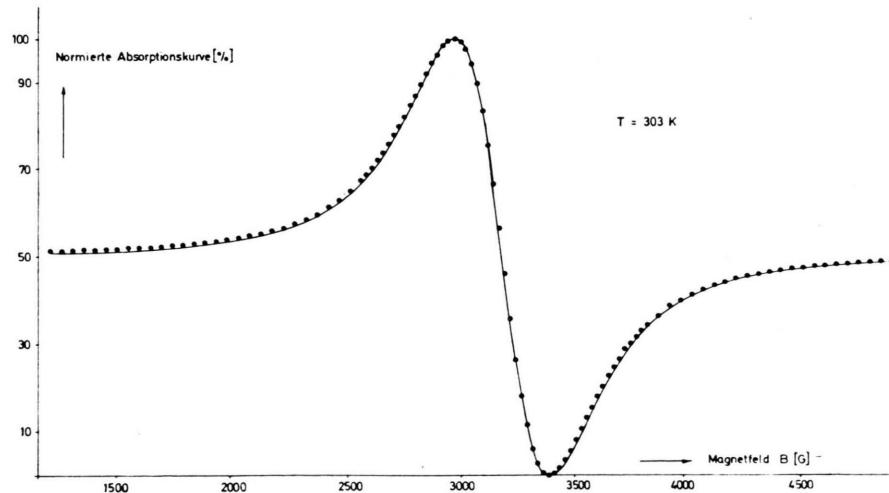


Abb. 1. Linienform des experimentellen ESR-Signals (Punkte) für das System $(1-x)\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$ bei einer Dotierung von 6 at%. Die eingezeichnete Kurve stellt ein Lorentz-Profil nach optimaler Anpassung dar.

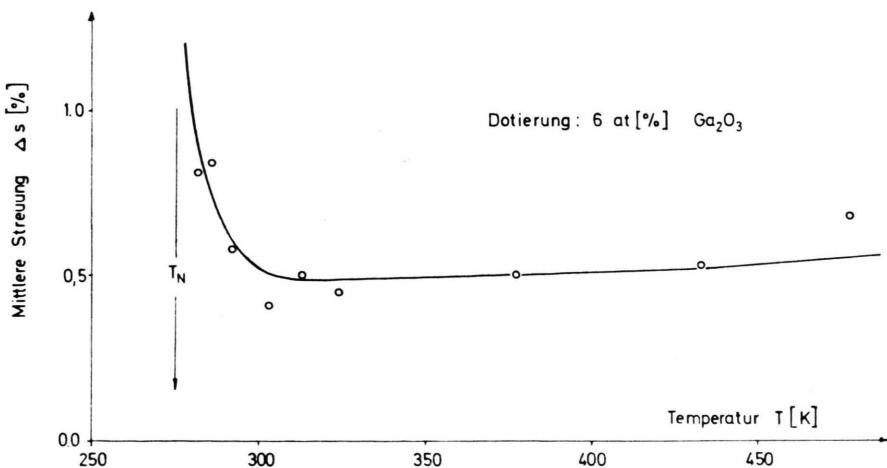


Abb. 2. Mittlere Streubreite um die das gemessene ESR-Signal vom Lorentz-Profil abweicht. Aufgetragen gegen die jeweilige Proben-temperatur.

nicht unterschreitet, ist zumindest die Wahrscheinlichkeit sehr groß, daß alle Spins auch unter geänderten Verhältnissen sich gleichartig verhalten.

Damit sind – zunächst für eine Temperatur – die Voraussetzungen hinsichtlich der Isotropie des ESR-Überganges auch für das Gallium-dotierte System bestätigt worden. Die genaue Untersuchung der Linienform im gesamten Temperaturintervall zwischen 280 K und 480 K zeigt dann, daß ein die Intensitätsbestimmung gemäß (15) erschwerender Linienformwechsel nicht eintritt. Abbildung 2 gibt die minimale Streuemaß S_{Min} für die jeweils herrschende Temperatur wieder. Dabei ist zu sehen, daß das mittlere Streuemaß praktisch konstant ist und sogar in der Nähe des Néel-Punktes T_N noch immer

unter 1% bleibt. Erst bei Annäherung auf weniger als 4 K an T_N setzt eine starke Zunahme des mittleren Streuemaßes ein. Sie macht deutlich, daß im Bereich der magnetischen Phasenumwandlung das Lorentz-Profil nicht mehr den Resonanzvorgang beschreibt. Für die folgende Betrachtung ist damit auch die untere Grenze des zulässigen Temperaturbereiches festgelegt.

Auswertung und Diskussion

Das Ergebnis des vorigen Abschnittes gestattet nunmehr den sicheren Gebrauch der Relation (15) auch für das Mischkristallsystem $(1-x)$ Cr₂O₃ · x Ga₂O₃, zumindest, solange die Konzentration un-

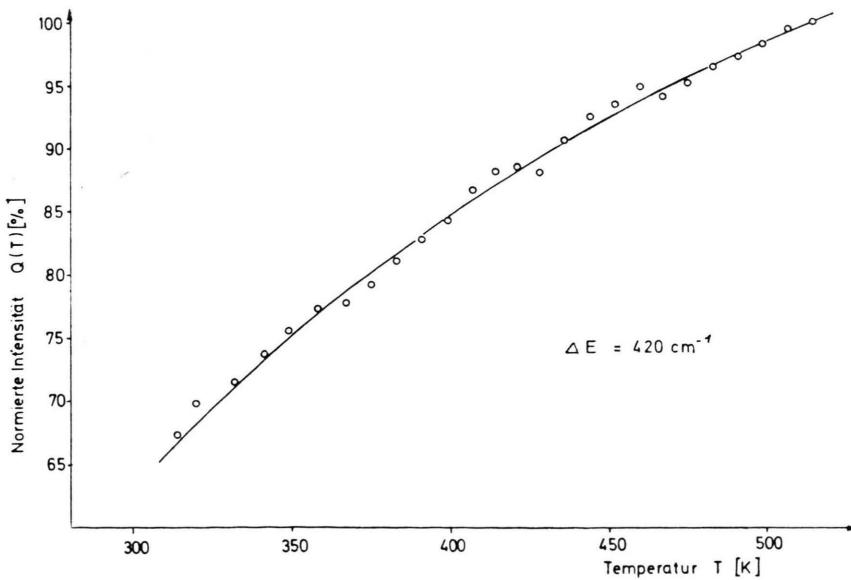


Abb. 3. ESR-Intensität $Q(T)$ normiert gemäß (8) für α -Cr₂O₃ mit einer 1%-Ga₂O₃-Dotierung. Die eingezzeichnete Kurve gibt den Temperaturverlauf nach dem Cluster-Modell wieder.

ter 6% bleibt. Eine direkte Auftragung der Intensität $I(T)$ gegen T ist wegen der Überlagerung von antiferromagnetischer Kopplung und paramagnetischem Verhalten nicht optimal. Wir benutzen daher die Darstellung (8) bzw. (9), die bereits um den paramagnetischen Anteil gekürzt sind.

Abbildung 3 zeigt für eine Konzentration von $x = 1\%$ den so ausgewerteten Temperaturverlauf der normierten Intensität. Bezugspunkt ist die Temperatur $T_1 = 515$ K. Die eingezeichnete Kurve gibt den theoretischen Verlauf an, der mit (10) für das Cluster-Modell erwartet wird. Parallel zur Abnahme des Néel-Punktes¹⁹ findet man für den dotierten Kristall auch eine Abnahme der Kopplungsstärke. Die Optimierung liefert bei einem mittleren Fehler der gemessenen Intensität von 0,7% auf die Theorie den Wert der Anregungsenergie zu

$$\Delta E(x=1\%) = 420 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$$

Gegenüber dem reinen Chromoxid⁸ bedeutet dies eine Schwächung der Kopplungsstärke um 2,3%. Wenn aber die Voraussetzungen des Cluster-Modells – kollektives Verhalten aller Spins unabhängig von der Galliumdotierung – hier erfüllt werden, dann sollte mit wachsender Dotierung die Stärke der antiferromagnetischen Kopplung weiter abnehmen. Diese Tendenz ist mit allen Ergebnissen der Molekularfeldtheorie¹⁶ verträglich. Corliss et al.²⁰ konnten so auch für das System $(1-x) \text{MnF}_2 \cdot x \text{ZnF}_2$ eine gleichmäßige Abnahme der paramagnetischen Curie-Temperatur experimentell nachweisen.

Abbildung 4 zeigt nun für die mit 6 at-% Ga₂O₃ dotierten Cr₂O₃-Proben den Temperaturverlauf der normierten Intensität $Q(T)$. Auch hier stimmen Theorie und Experiment bemerkenswert gut überein, und zwar selbst noch bei $T = 300$ K, wo für die undotierte Probe – bedingt durch die einsetzende Fernordnung am Néel-Punkt T_N – das Cluster-Modell seine Gültigkeit schon längst verloren hat. Dieser Punkt unterstreicht nochmals auch für $T > T_N$ das einheitliche Verhalten aller Spins im dotierten System. Die Anregungsenergie des gegenüber vorher stärker dotierten Systems hat erwartungsgemäß weiter abgenommen und beträgt

$$\Delta E(x=6\%) = 390 \pm 15 \text{ cm}^{-1}.$$

Der mittlere quadratische Fehler aus der zugehörigen Optimierung liegt mit 0,8% in der Größenordnung wie vorher. Die Abnahme der Kopplungsstärke gegenüber der reinen Substanz beträgt jetzt 9,3%. Gemessen an der jeweiligen Konzentration x ist also eine etwas überproportionale Abnahme zu beobachten. Dennoch liegt die Vermutung nahe, daß entsprechend dem Verhalten des Néel-Punktes T_N in Abhängigkeit von der Dotierung¹⁷

$$T_N(x) = (1-x)T_N(0) \quad (17)$$

auch bei der Kopplungsstärke eine Relation der Art besteht

$$\Delta E(x) = (1-x)\Delta E(0). \quad (18)$$

In diese Richtung weist auch eine Gegenrechnung, die den zu hohen Wert von 9,3% etwas korrigiert.

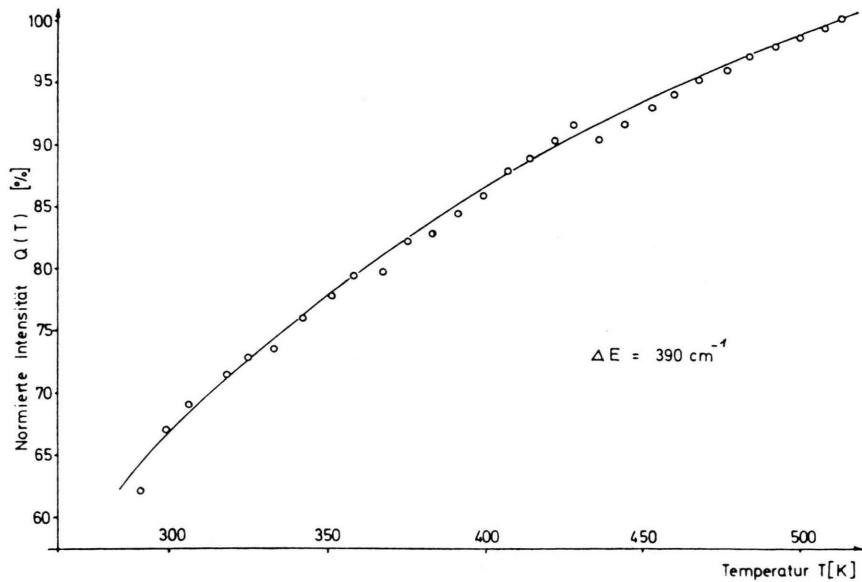


Abb. 4. ESR-Intensität $Q(T)$ normiert gemäß (8) für α -Cr₂O₃ mit einer 6%-Ga₂O₃-Dotierung. Die eingezeichnete Kurve gibt den Temperaturverlauf nach dem Cluster-Modell wieder.

Mit der Beziehung⁸

$$\Delta E = 1,72 \frac{k}{h c} T_{\text{Max}} [\text{cm}^{-1}], \quad (19)$$

wo T_{Max} die Lage des Intensitätsmaximums der Funktion $I(T)$ kennzeichnet, folgt für das experimentelle Ergebnis $T_{\text{Max}} = 310 \pm 10 \text{ K}$ ein Wert der Kopplungsenergie von $\Delta E = 408 \text{ cm}^{-1}$; dem entspricht eine Abnahme gegenüber der undotierten Probe von nur 5,1%.

Für den Zusammenhang (18) sprechen vor allem theoretische Überlegungen. Bezeichnen wir mit J_{12} die Austausch-Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn, dann folgt aus der Molekularfeldtheorie²¹ die Proportionalität von T_N und J_{12} . Da andererseits nach⁸ wegen

$$\Delta E = 2 J_{12} S_1 (S_1 + 1) \quad (20)$$

auch ΔE und J_{12} zueinander proportional sind, folgt aus der bekannten Konzentrationsabhängigkeit von T_N (19) über die gemeinsame Verknüpfung mit J_{12} schließlich auch die Konzentrationsabhängigkeit von ΔE . Der Einfluß der Dotierung auf die Konstante J_{12} der Austausch-Wechselwirkung ergibt sich mit $S_1 = 3/2$ aus (20). Im einzelnen errechnet man Werte, die in Tab. 1 aufgeführt worden sind.

$x[\text{at\%}]$	$J_{12}[\text{cm}^{-1}]$
0	57,3
1	56,0
6	52,0

Tab. 1. Konstante der Austausch-Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn in Abhängigkeit von der Konzentration.

Der Einbau von Ga³⁺-Ionen schwächt also die Austausch-Wechselwirkung zwischen den Cr³⁺-Ionen selbst dort, wo die nächste Nachbarschaft noch keine Fremdionen enthält.

Theoretische Untersuchungen von Dreyfus²² zum verwandten Problem der Leerstellen in magnetischen Gittern führen dabei zu ähnlich interpretierbaren Ergebnissen. So erweist sich die mittlere Reichweite ϱ der Feldstörung, die von einer einzelnen Leerstelle ausgeht, mit $\varrho = 30$ Gitterabständen als außerordentlich groß. Aber dieser Wert kann erklären, daß bereits bei Konzentrationen weit unter 1% eine gegenseitige Durchdringung der gestörten Bereiche auftritt, die dann das Erscheinungsbild kollektiver Verhaltensweisen vorbereitet. Zu höheren Konzentrationen hin ist wegen der mehrfachen Überlagerung mit

einem räumlichen Ausgleich des ansonsten exponentiellen Abfalls der punktförmigen Störung zu rechnen. Damit ist der Anschluß an das hier entwickelte Modell hergestellt, wonach die Fremddotierung den antiferromagnetischen Zustand als Ganzes schwächt.

Schlußbetrachtung

Die Voraussetzungen des Cluster-Modells beim dotierten Antiferromagneten sind sicher auf den Bereich kleiner Konzentrationen beschränkt, denn Messungen der antiferromagnetischen Resonanz von Foner¹⁸ zeigen, daß mit wachsender Konzentration der diamagnetischen Komponente das Kristallfeld und mit ihm die Anisotropie-Energie relativ zur Austauschenergie stark zu wachsen beginnt. Die Näherungen in den Gl. (2) und (3) sind dann nicht mehr zutreffend.

Eindeutige Verhältnisse — wenn auch gänzlich anderer Art — treten erst wieder im Grenzfall $x \approx 1$ des paramagnetisch schwach dotierten diamagnetischen Gitters auf. Der Regelfall ist dort das isolierte Cr³⁺-Ion, für das die Austausch-Wechselwirkung zu den weiter entfernten magnetischen Nachbarn bedeutungslos wird. Daneben aber treten statistisch auch Cr³⁺-Paare auf. Ihr Problem kann in axialen Kristallfeldern theoretisch sehr übersichtlich behandelt werden.

Die Paare stellen die kleinste Einheit für Austausch-Wechselwirkung dar. Trotz ihrer geringen relativen Häufigkeit, die proportional zu $(1-x)^2$ erwartet wird, sind sie experimentell schon verschiedentlich^{23–25} nachgewiesen worden. Im Galliumreichen Mischkristallsystem $(1-x) \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x \text{Ga}_2\text{O}_3$, das hier zu diskutieren wäre, ergeben sich aber durch die abweichende Struktur (monoklin) des Galliumoxids²⁶ zusätzliche bislang noch nicht gelöste Schwierigkeiten, u. a. treten die Metallionen in Tetraeder- und Oktaederkoordination auf.

Aus diesem Grund soll ein Vergleich zur Kopplungsenergie von Cr³⁺-Paaren in α -Al₂O₃ gezogen werden, das die gleiche Struktur wie α -Cr₂O₃ besitzt und mit diesem auch hinsichtlich der lokalen Symmetrie und der Liganden übereinstimmt. Für diese Paare haben Dräger und Knappwost²⁷ den Wert der Kopplungskonstanten zu $J_{12} = 40 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt. (Der Operator der Austausch-Wechselwirkung wird dazu in der Form $\mathcal{H} = 2 J_{12} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ vorausgesetzt.) Dieses Ergebnis stellt für die Werte der Tab. 1 den Grenzfall unendlicher Verdünnung dar.

Die Abnahme von J_{12} setzt sich wie erwartet fort. Gegenüber dem reinen Cr₂O₃ vermindert sich dabei die Austausch-Wechselwirkung um 30%.

Dieser Vergleich deckt auf, in welchen Grenzen die oft benutzte Vorstellung zuverlässig ist, daß die magnetische Kopplungsenergie von nächstbenachbarten Metall-Ionen konzentrationsunabhängig ist und daher ihr Wert von verdünnten auf magnetisch

dichte Systeme übertragen werden kann²³. Die Reduktion von J_{12} um 30% zeigt dabei deutlich die stabilisierende Wirkung der Kopplung innerhalb der ferromagnetischen Untergitter, die für Systeme mit großer Verdünnung aber entfällt. Die Austauschenergien für ferro- und antiferromagnetische Kopplung unterliegen daher wechselseitigem Einfluß.

- ¹ G. Foex u. M. Graff, C. R. Acad. Sci. Paris **209**, 160 [1939].
- ² J. Volger, Nature London **170**, 1027 [1952].
- ³ S. Foner, Phys. Rev. **130**, 183 [1963].
- ⁴ L. Pintschovius, Dissertation Hamburg 1971.
- ⁵ S. Foner, J. Physique Radium **20**, 336 [1959].
- ⁶ H. Bizette, C. F. Squire u. B. Tsai, C. R. Acad. Sci. Paris **207**, 449 [1939].
- ⁷ A. Knappwost, H. Lechert u. W. Gunßer, Z. Phys. Chem. NF **47**, 207 [1965].
- ⁸ K. Dräger, Ber. Bunsengesell. **79**, 996 [1975].
- ⁹ A. Renninger, S. C. Moss u. B. L. Aversbach, Phys. Rev. **147**, 418 [1966].
- ¹⁰ R. D. Shannon u. D. T. Prewitt, Acta Cryst. **B 25**, 925 [1969].
- ¹¹ B. N. Brockhouse, J. Chem. Phys. **21**, 961 [1953].
- ¹² S. A. Altschuler u. B. M. Kosyrew, Paramagnetische Elektronenresonanz, Zürich und Frankfurt/Main, Verlag Harry Deutsch, 1964, S. 10.
- ¹³ A. Knappwost u. W. Gunßer, Z. Phys. Chem. NF **21**, 21 [1959].
- ¹⁴ Gmelin, Handb. der anorgan. Chemie, Bd. Chrom, Teil B, S. 12.
- ¹⁵ T. R. McGuire, E. J. Scott u. F. H. Grannis, Phys. Rev. **102**, 1000 [1956].
- ¹⁶ J. S. Smart, J. Phys. Chem. Solids **16**, 169 [1960].
- ¹⁷ H. Sato, A. Arrott u. R. Kikuchi, J. Phys. Chem. Solids **10**, 19 [1959].
- ¹⁸ S. Foner, J. Appl. Phys. **S**, **32**, 63 [1961].
- ¹⁹ B. Stephan, Dissertation Hamburg 1973.
- ²⁰ L. Corliss, Y. Delabarre u. N. Elliot, J. Chem. Phys. **18**, 1256 [1950].
- ²¹ P. Anderson, Phys. Rev. **79**, 705 [1950].
- ²² B. Dreyfus, J. Appl. Phys. **34**, 1089 [1963].
- ²³ H. Statz, L. Rimai, M. J. Weber, G. A. De Mars u. G. F. Koster, J. Appl. Phys. **32**, 218 [1961].
- ²⁴ P. Kisliuk u. W. F. Krupke, J. Appl. Phys. **36**, 1025 [1965].
- ²⁵ L. F. Mollenauer u. A. L. Schawlow, Phys. Rev. **168**, 309 [1968].
- ²⁶ S. Geller, J. Chem. Phys. **33**, 676 [1960].
- ²⁷ K. Dräger u. A. Knappwost, Z. Phys. Chem. NF **81**, 31 [1972].