

Nachweis einer antiparallelen Spinkopplung in paramagnetischem Manganoxid

K. Dräger und G. Kratz

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. 31 a, 1630–1637 [1976]; eingegangen am 5. November 1976)

Proof of Antiparallel Spin-Coupling in Paramagnetic Manganese Oxid

For temperatures above the Néel-point it is shown that there are severe deviations from pure paramagnetism in the ESR-behaviour of stoichiometric MnO. The experimental results in the temperature range between 130 K and 480 K are interpreted by a model of local order. The excitation energy necessary to decouple the antiferromagnetic bonding is computed to be about $\Delta E = 250 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$. For a temperature of $T = T_N + 10$ we derive that according to this theory 73% of all spins in MnO still remain in antiparallel order.

Further calculations show that the bonding is compatible with an isotropic exchange interaction of next nearest neighbours having a coupling constant of $J_2 = 3.42 \text{ K}$. Finally, an interesting aspect is discussed connecting the formation of antiferromagnetic clusters and the absorption behaviour of MnO in the far infrared.

Einleitung

Manganoxid zählt zu den antiferromagnetischen Substanzen, die in vielen ihrer physikalischen Eigenschaften als einfach und übersichtlich gelten. Von der Struktur her gehört MnO zu den kubisch flächenzentrierten Systemen, die im NaCl-Gitter auskristallisieren¹. Die Kationen besetzen die hochsymmetrischen Oktaederlücken des Sauerstoff-Teilgitters. Da das Mn^{2+} -Ion in einer solchen Umgebung nahezu den reinen Bahnsingulettzustand ${}^6S_{5/2}$ einnimmt², spielen Anisotropien, die sich aus den Kristallfeldern des Einzelions herleiten, eine untergeordnete Rolle. Das magnetische Verhalten des MnO kann daher weitgehend aus der Tatsache erklärt werden, daß wir es mit einem reinen $S = 5/2$ -Spinsystem zu tun haben.

Im geordneten Zustand ist der Periodizitätsabstand der magnetischen Elementarzelle dabei genau doppelt so groß wie jener der chemischen³. Unterhalb der Temperatur T_N des Néel-Punktes treten daher bei der elastischen Neutronenbeugung noch zusätzliche Reflexe auf⁴. Abbildung 1 zeigt einen Teilausschnitt der magnetischen Struktur.

Der magnetische Ordnungszustand wird auch durch andere Meßverfahren mit großen Effekten nachgewiesen. Die spezifische Wärme $c_p(T)$ durchläuft bei T_N eine sehr scharfe Spitze⁵, die Suszeptibilität $\chi(T)$ beschreibt im Bereich der Phasenumwandlung das von der van Vleck'schen Theorie⁶ er-

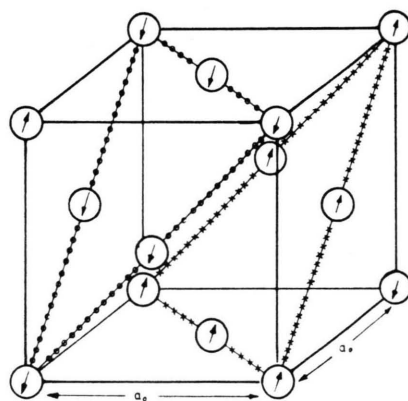


Abb. 1. Die magnetische Struktur von MnO. Herausgestellt worden ist die antiferromagnetische Schichtfolge längs einer $\langle 111 \rangle$ -Richtung.

wartete Maximum^{7,8} sehr deutlich und auch die elastische Konstante C_{11} zeigt in einem engen Temperaturbereich von nur 0,3 K Änderungen ihres Wertes von 20%⁹. So gesehen, ist es also relativ leicht, den Antiferromagnetismus des Manganoxids experimentell nachzuweisen und die Phasenumwandlung als Übergang zum Paramagnetismus zu interpretieren.

Problematisch werden die Verhältnisse erst durch den Umstand, daß jedes Meßverfahren den Zusammenbruch der magnetischen Struktur bei einer etwas anderen Temperatur vollzogen sieht. Über den Gesamtbereich der experimentellen Néel-Temperaturen lassen sich die folgenden Angaben machen:

Als untere Grenze erweisen sich die Werte aus Messungen zur antiferromagnetischen Resonanz mit

Sonderdruckanforderungen an Dr. K. Dräger, Institut für Physikalische Chemie, 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 digitalized 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.

$T_N = 116,9 \pm 0,2$ K nach Siegarth¹⁰, während der Wert $T_N = 125$ K — von Kroo und Bata¹¹ aus elastischen Streuexperimenten mit Neutronen gewonnen — die obere Begrenzung darstellt. Innerhalb dieses Bereiches sind alle sonstigen Bestimmungen für T_N zu finden, wobei die Fehlerintervalle um die jeweiligen Werte einander nicht notwendig überlappen.

Problemstellung

Im allgemeinen wird diese Situation mehr als bedauerlich denn als charakteristisch gewertet, weil nur jeweils für einen Einzelfall nicht klar zu sein scheint, wie die mathematischen Bedingungen zu formulieren sind, mit denen der genaue Punkt des Phasenüberganges aus dem Temperaturverhalten einer Meßgröße abzuleiten ist. Diese Auffassung über den eindeutigen Charakter des Néel-Punktes können wir nicht teilen. Wir halten die beobachteten Abweichungen δT_N in ihrer Ursache für prinzipiell. Uns erscheint als Erklärung naheliegender, daß die einzelnen Meßverfahren unterschiedlich stark auf Nah- und Fernordnungsvorgänge ansprechen, wobei für beide mit einem unterschiedlichen Temperaturverlauf zu rechnen ist. Unter diesen Bedingungen wird der Phasenübergang stets als gleitend bzw. als abgestuft nach dem Grad der abgelösten Nachbarschaftssphäre zu beobachten sein. Statt also von einem scharfen Umwandlungspunkt zu sprechen, halten wir es für angemessener, einen endlichen Temperaturbereich für die magnetischen Ordnungsvorgänge zugrunde zu legen.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir diese Auffassung erhärten, indem wir zeigen, daß die Nahordnung sogar noch weit über den eigentlichen Umwandlungsbereich hinaus voll wirksam ist. Wir haben dazu MnO ESR-spektroskopisch bei Temperaturen oberhalb des Néel-Punktes untersucht und können die Abweichungen der Absorptionsintensität vom Fall des reinen Paramagnetismus sowohl messen als auch deuten. Für die quantitative Auswertung benutzen wir ein Clustermodell, das entscheidend nur die Verhältnisse in der Nahzone berücksichtigt.

Probendarstellung

MnO ist ein oxidisches System mit einer starken Tendenz zur Nicht-Stöchiometrie¹². In der Regel wird ein Kationendefizit beobachtet, das sich für

Raumtemperatur bei $\text{Mn}_{0,95}\text{O}$ einstellt. Die Ladungsneutralität kann dann nur durch den verstärkten Einbau von Fremdionen¹³ bzw. durch Wertigkeitsverschiebungen gemäß



erreicht werden¹⁴. Da Vorgänge dieser Art die magnetischen Eigenschaften nachhaltig beeinflussen, haben wir weitgehend stöchiometrisches MnO durch Carbonat-Zersetzung nach Dyrek¹⁵ hergestellt. Dazu wurde MnCO_3 aus einer wäßrigen $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ gefällt, abfiltriert und getrocknet. Danach wurde die Substanz für 4 Stunden bei Raumtemperatur und einem Druck von $p = 10^{-5}$ Torr entgast. Es folgte eine Periode von 3 Stunden bei 70°C , an die sich der eigentliche Zersetzungs-vorgang bei 570°C über 17 Stunden hin anschloß. Das Reaktionsprodukt war schwarzbraun. Der mittlere Korndurchmesser des polykristallinen MnO aus einer solchen Zersetzung beträgt nach Trömel und Urmann¹⁶ mindestens 1000 \AA . Teilchengrößeneffekte sind daher im folgenden nicht mehr zu erwarten¹⁵.

In Abwandlung des geschilderten Verfahrens haben wir auch Proben hergestellt und untersucht, für die das MnCO_3 bei 1000°C im H_2 -Strom für 5 Stunden getempert worden war (Kroo und Bata¹¹). Diese Proben waren grün und zeigten später eine geringfügig geschwächte, antiferromagnetische Kopplung.

Spektroskopische Messungen

Wir haben die Temperaturabhängigkeit des ESR-Spektrums von polykristallinem MnO im Bereich von 130 K bis 480 K untersucht. Die Verwendung von polykristallinem Material an Stelle von Einkristallen erscheint durch die hohe Symmetrie des Gitters gerechtfertigt. Die von Roth¹⁷ und Morosin¹⁸ beschriebene rhomboedrische Verzerrung längs einer der vier äquivalenten $\langle 111 \rangle$ -Richtungen ist nur auf den antiferromagnetischen Zustand beschränkt und kann daher für $T > T_N$ nicht mehr zu axialen Kristallfeldern der 2. Ordnung führen.

Darüber hinaus können aber auch die Kristallfelder der 4. Ordnung keine markante Anisotropie des Resonanzfeldes erzeugen. Zwar werden in isomorphen Strukturen wie MgO ¹⁹ und CaO ²⁰ für das Mn^{2+} -Ion auch kubische Kristallfelder nachgewiesen; ihr Betrag von ca. 20 G wird aber im MnO von den Dipolfeldern der benachbarten paramagnetischen Ionen, die die Linienverbreiterung beim ESR-Spektrum auslösen, um ein Vielfaches über-
troffen.

Unser Interesse muß zunächst der Linienform gelten. Der von uns benutzte experimentelle Aufbau (AEG-Standard-Spektrometer) zeichnet aus Gründen einer besseren Nachweistchnik die erste Ableitung des Absorptionssignals auf. Im allgemeinen bedarf es dann einer zweifachen Integration, um die Intensität zu ermitteln. Da aber für einen Antiferromagneten im Grenzfall hoher Temperaturen die Theorie²¹ ein Lorentz-Profil voraussagt, sollte dies die Aufgabenstellung vereinfachen. Denn für Linien mit Lorentz- bzw. auch mit Gauß-Profil²² errechnet sich die Intensität zu

$$I = k_f \cdot H (\Delta B)^2, \quad (1)$$

wo H den Spitze/Spitze-Abstand und ΔB die differentielle Linienbreite darstellen; k_f ist eine von der speziellen Linienform abhängige Konstante.

Wir haben bei vier Temperaturen, verteilt über den untersuchten Bereich, eine Linienformanalyse durchgeführt, um sicherzustellen, daß kein Linienformwechsel auftritt. Dazu haben wir die ersten Ableitungen des Lorentz-Profils gemäß

$$L'(B) = -I_0 \frac{8(B-B_0)}{3(\Delta B)^2} \cdot \left[1 + \left(\frac{B-B_0}{\Delta B} \right)^2 \cdot \frac{4}{3} \right]^{-2} \quad (2)$$

und des Gauß-Profils gemäß

$$G'(B) = -I_0 \frac{4(B-B_0)}{(\Delta B)^2} \cdot \exp \left[- \left(\frac{B-B_0}{\Delta B} \right)^2 \cdot 2 \right] \quad (3)$$

eingesetzt. Für das Gauß-Profil konnte keine zufriedenstellende Übereinstimmung erreicht werden. Das Lorentz-Profil erwies sich als zutreffendere Beschreibung des Absorptionssignals. Um diese Aussage zu präzisieren, haben wir mit der Superposition

$$F'(B) = x \cdot G'(B) + (1-x) \cdot L'(B) \quad (4)$$

eine zweiparametrische Anpassung an die gemessenen Resonanzkurven durchgeführt, indem wir mit etwa 50 Wertepaaren (B_i, F'_i) der experimentellen Kurve für das mittlere Streumaß

$$S(\Delta B, x) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [F'_i - F'(B_i)]^2} \quad (5)$$

das absolute Minimum nach den Variablen ΔB und x aufgesucht haben. Tabelle 1 zeigt das Ergebnis dieser Auswertung. Danach liegt das minimale mittlere Streumaß S_{MIN} im ganzen T -Bereich sicher unter 1% und zeigt keinen Temperaturgang (2. Spalte). Den Angaben der 3. Spalte ist zu entnehmen, daß bei gleicher Gewichtung der Anteile gemäß (4) das Lorentz-Profil gegenüber dem Gauß-Profil in jedem Fall 99,4% der Linienform ausmacht. Interessant ist allerdings, daß bei Annäherung an den Néel-

| T (K) | $S_{\text{MIN}} [\%]$ | $x [\%]$ |
|---------|-----------------------|----------|
| 173 | 0,78 | 0,62 |
| 273 | 0,57 | 0,50 |
| 373 | 0,47 | 0,46 |
| 473 | 0,78 | 0,43 |

Tab. 1. Der Temperaturgang des mittleren Streumaßes S_{MIN} und des Gauß-Anteiles $x [\%]$ für gemessene ESR-Linienprofile.

Punkt T_N der Gauß-Anteil gleichmäßig zu wachsen beginnt. Das Ergebnis einer solchen Anpassung ist in Abb. 2 für $T = 173$ K wiedergegeben. Abweichungen beschränken sich auf die Ausläufer des Profils. Bei dieser Sachlage kann zu Recht von einem Lorentz-Profil und einem temperaturunabhängigen Faktor k_f in (1) ausgegangen werden.

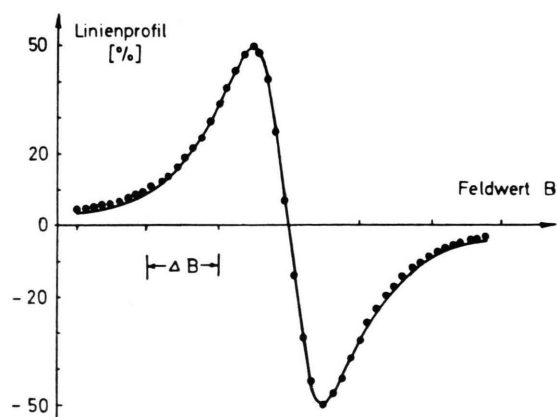


Abb. 2. Linienform des gemessenen ESR-Signals (Punkte) von MnO bei $T = 173$ K. Die eingezeichnete Kurve stellt eine Überlagerung aus Gauß- und Lorentz-Profil nach optimaler Anpassung gemäß (5) dar.

Die Untersuchung der ESR-Intensität kann daher auf den genauen Temperaturverlauf der Signalhöhe $H(T)$ und der differentiellen Linienbreite $\Delta B(T)$ beschränkt werden. Abbildung 3 gibt den Verlauf der Signalhöhe wieder und zeigt mit abnehmender Temperatur einen stetigen Abfall. Im Bereich des Néel-Punktes ist eine Absorption nicht mehr nachweisbar. Abbildung 4 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite. Der starke Anstieg von ΔB in der Nähe des Néel-Punktes T_N ist von Mori und Kawasaki²¹ theoretisch vorhergesagt worden. Für $T = T_N$ mündet er in einer Singularität, die auch von anderen Autoren^{23, 24} angegeben wird und von Dorman et al.²⁵ sowie von Mandel et al.²⁶ experimentell belegt worden ist.

Die Ergebnisse der Abb. 4 stimmen weitgehend mit den Messungen von Maxwell und McGuire²⁷ überein; Abweichungen sind gegenüber Okamura et al.²⁸ festzustellen, die jedoch weniger aus der

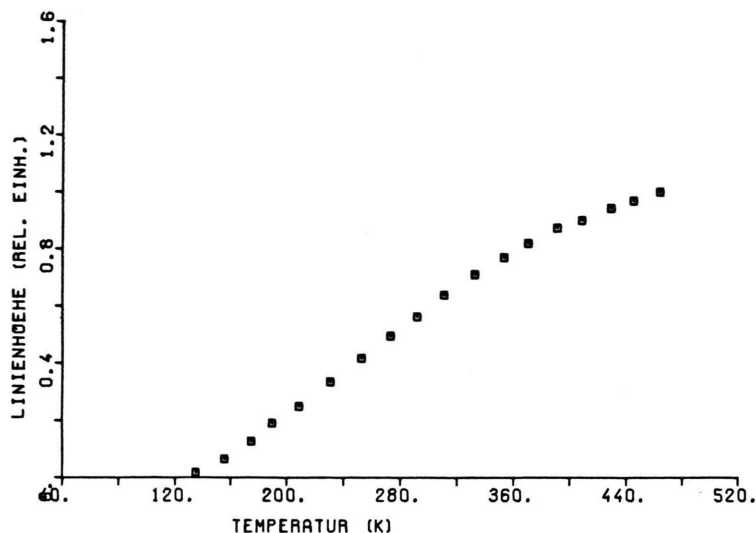


Abb. 3. Der Temperaturverlauf der Signalhöhe $H(T)$ des differenzierten ESR-Signals.

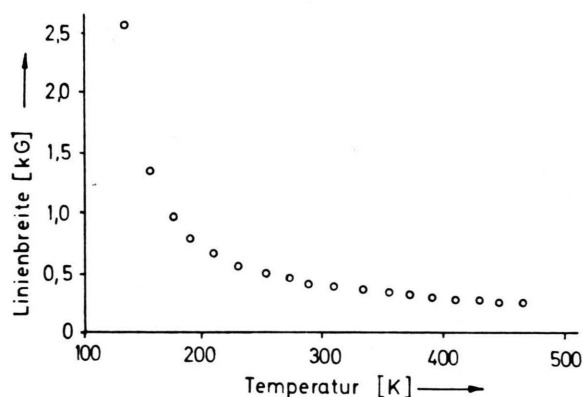


Abb. 4. Der Temperaturverlauf der Linienbreite $\Delta B(T)$ des differenzierten ESR-Signals.

Probe als auch der heute verbesserten Meßtechnik zu erklären sind.

Bereits den Einzelgrößen H und ΔB ist zu entnehmen, daß der Temperaturverlauf der Intensität keinen reinen Paramagnetismus wiedergibt, wie er für freibewegliche Spins erwartet wird. Im folgenden wollen wir ein Modell beschreiben, das den schrittweisen Abbau der antiferromagnetischen Kopplung zur Voraussetzung hat.

Das Nahordnungsmodell

Der erwähnte Abbau der magnetischen Ordnung mit wachsender Temperatur erfaßt auch nach Überschreiten des Umwandlungsbereiches um T_N noch nicht jene Kopplungen, die die antiferromagnetische Nahordnung erzeugen. Diese Vorstellung wider-

spricht dabei keineswegs den Experimenten zur Neutronenbeugung^{3,4}. Denn auch für $T > T_N$ sind beim MnO immer noch einzelne magnetische Reflexe zu beobachten. Renninger et al.²⁹ schätzen aus den Satellitenlinien von regulären Neutronenbeugungsreflexen die Größenordnung dieser magnetisch geordneten Bereiche ab und geben für MnO einen mittleren Durchmesser von $d = 45 \text{ \AA}$ an.

Vor diesem experimentell gesicherten Hintergrund wollen wir die magnetische Kopplung im Nahordnungsbereich untersuchen. Gegenüber der Situation mit intakter Fernordnung, die keine ESR-Absorption zuläßt, ist für $T > T_N$ ein entscheidender Unterschied herauszustellen. Neben den austauschgekoppelten Spins der Mn^{2+} -Ionen, die zu einem der verschiedenen und voneinander unabhängigen Cluster gehören, gibt es auch solche, die paramagnetisch frei sind und daher HF-Energie absorbieren können.

Diese Einteilung für $T > T_N$ kennzeichnet den Antiferromagneten praktisch als ein Zwei-Niveau-System, wo jedes Mn^{2+} -Ion entweder einem Nahbereich mit starker Kopplung oder dem freien paramagnetischen Zustand zugerechnet werden kann. Da kein Gitterplatz gegenüber einem anderen ausgezeichnet ist, muß jedes Mn^{2+} -Ion prinzipiell in beiden Zuständen auftreten können.

Für die weitere Untersuchung vereinbaren wir die Annahme, daß die Kopplungsenergie in einem Cluster für alle Mn^{2+} -Ionen gleich groß ist. Es wird also kein Unterschied zwischen den Verhältnissen im Inneren eines Nahordnungsbereichs und auf seinen Randzonen postuliert. Auf Grund dieser Ver-

einbarung befindet sich dann der paramagnetisch freie Zustand um einen festen Energiebetrag ΔE über dem antiferromagnetischen Grundniveau. Abbildung 5 verdeutlicht die Verhältnisse für Mn^{2+} -Ionen und gibt den Einfluß eines äußeren Magnetfeldes auf das Termschema wieder.

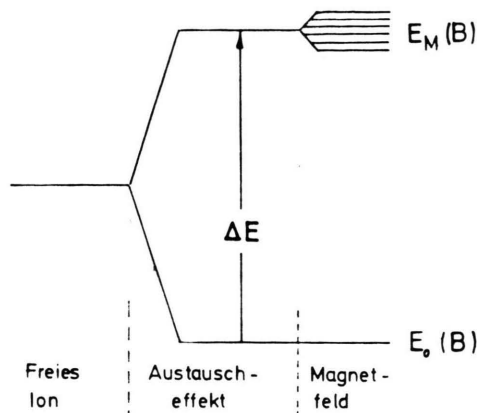


Abb. 5. Energieniveau-System für das Mn^{2+} -Ion mit $S=5/2$ in einem antiferromagnetischen Cluster.

Für die im ESR-Experiment (X-Band) erreichten Resonanzfelder von 3,3 kG ist für MnO dabei noch die Näherung

$$E_0(B) = E_0 \quad (6)$$

zulässig; denn gemessen am Betrag der kritischen Feldstärke mit $B_c = 21$ kG werden nach Keffer und O'Sullivan³⁰ nur 16% der für Spin-Flop-Vorgänge notwendigen Feldstärke erreicht. Die Energie des paramagnetischen Zustandes wird dagegen durch

$$E_M(B) = E_0 + \Delta E + g \mu_B B M + K_M \quad (7)$$

beschrieben, wobei K_M den Anteil des kubischen Kristallfeldes berücksichtigt und $-S \leq M \leq +S$ gilt. Der geringe Beitrag des Kristallfeldes in isomorphen Strukturen^{19, 20} erlaubt dann die Abschätzung

$$g \mu_B B M + K_M \ll \Delta E. \quad (8)$$

Mit diesen Vereinbarungen ergibt sich die Zahl der paramagnetisch freien Ionen nach den Gesetzen der statistischen Thermodynamik zu

$$N_p(M, B) = N_0 \frac{\exp \{ -E_M(B)/kT \}}{\exp \{ -E_0(B)/kT \} + \sum_{L=-S}^{L=+S} \exp \{ E_L(B)/kT \}} \quad (9)$$

Da die Besetzungsdifferenz zweier Zustände M und M'

$$\Delta N(T) = N_p(M, B) - N_p(M', B) \quad (10)$$

zwischen denen ein Resonanzübergang gemäß

$$E_M(B) - E_{M'}(B) = h \nu \quad (11)$$

stattfindet, nach³¹ der ESR-Intensität

$$I_{MM'} = Q \cdot P_{MM'} \cdot \Delta N \quad (12)$$

direkt proportional ist, haben wir ihren Wert explizit bestimmt. Für Temperaturen T , die der Ungleichung

$$g \mu_B B M + K_M \ll kT \quad (13)$$

genügen, erhalten wir danach

$$\Delta N(T) = N_0 \frac{h \nu}{kT} \cdot \frac{\exp \{ -\Delta E/kT \}}{1 + (2S+1) \exp \{ -\Delta E/kT \}} \quad (14)$$

Die Bedingung (13) ist im Fall des MnO für $T > T_N$ immer erfüllt. Durch den Übergang von (14) nach

$$Q^*(T) = T \cdot \Delta N(T) / T_1 \cdot \Delta N(T_1) \quad (15)$$

bzw. von (7) nach

$$Q(T) = T \cdot I(T) / T_1 \cdot I(T_1) \quad (16)$$

erreichen wir eine Form, die von apparativen Größen befreit ist und die sich für reinen Paramagnetismus zu einer Geraden parallel zur T -Achse vereinfacht.

Für MnO haben wir in Abb. 6 die experimentellen Ergebnisse nach (1) und (16) dem theoretischen Verlauf nach (14) und (15) gegenübergestellt. Danach ergeben sich gegenüber dem Zustand des reinen Paramagnetismus Abweichungen bis zu

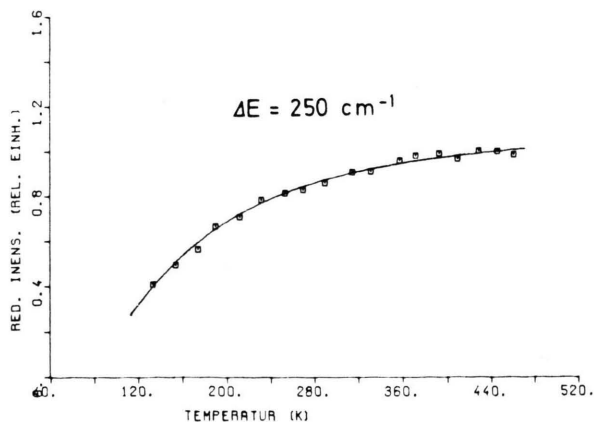


Abb. 6. Die normierte ESR-Intensität $Q(T)$ gemäß (16) für MnO. Die eingezeichnete Kurve gibt den Temperaturverlauf nach dem Nahordnungs-Modell wieder.

60%, die von dem hier diskutierten Modell der Nahordnung quantitativ richtig beschrieben werden. Mit dem optimalen Wert der Anregungsenergie zu

$$\Delta E = 250 \pm 15 \text{ cm}^{-1} \quad (17)$$

können wir den Temperaturverlauf der Intensität über ein Intervall von 340 K bis auf einen mittleren Fehler von 2,7% sicher wiedergeben.

Bei dieser geringen Streuung läßt sich auch in anderen Punkten eine gute Übereinstimmung nachweisen. Die ESR-Intensität und entsprechend die Besetzungszahldifferenz nach (14) durchläuft in Abhängigkeit von der Temperatur ein Maximum. Für ein $S=5/2$ -System ermittelten wir aus der Extremalbedingung $dI/dT=0$ die explizite Verknüpfung

$$\Delta E [\text{cm}^{-1}] = 1,90 (k/hc) T_{\text{MAX}}. \quad (18)$$

Während nun dem experimentellen Verlauf die Lage des Maximums zu $T_{\text{MAX}} = 176 \pm 18 \text{ K}$ entnommen wird, liefert das Nahordnungsmodell über (17) und (18) den theoretischen Wert $T_{\text{MAX}} = 189 \pm 11 \text{ K}$; d. h. beide Aussagen stimmen im Rahmen ihrer Toleranzgrenzen überein.

Nach diesen Resultaten wollen wir nunmehr zeigen, zu welchen auch anschaulichen Aussagen das Clustermodell in der Beschreibung eines Antiferromagneten verhelfen kann. Aus der Zahl $N_p(M, B)$ aller paramagnetisch freien Ionen ergibt sich für die Zahl N_A jener Ionen, die auch für $T > T_N$ noch in einen Nahordnungsbereich einbezogen sind,

$$N_A = N_0 - \sum_{M=-S}^{M=+S} N_p(M, B). \quad (19)$$

Daraus folgt mit (9) und (13)

$$N_A = N_0 \frac{1}{1 + (2S+1) \exp \{ -\Delta E/kT \}}. \quad (20)$$

Bei einer Temperatur von $T = T_N + 10 \text{ K}$, für die das Clustermodell die Verhältnisse des MnO ja bereits zutreffend beschreibt, befinden sich danach noch 73% der Mn^{2+} -Ionen in einem Zustand mit antiferromagnetischer Kopplung. Selbst bei $T = 2T_N$ sind es noch immer 43%. Erst an der oberen Grenze des von uns untersuchten Bereiches von $T = 450 \text{ K}$ hat der Anteil der gepaarten Spins auf 27% abgenommen. Die weitere Diskussion wird nun zeigen, daß das Nahordnungsmodell in guter Näherung aus einer Teilsumme des isotropen Heisenberg-Austauschoperators für den Gesamtkristall zu entwickeln ist.

Die Paarwechselwirkung

Unterhalb des Néel-Punktes T_N können die statische antiferromagnetische Fernordnung wie auch die kollektiven Anregungen dieses Systems durch den isotropen Operator der Austauschwechselwirkung

$$\hat{H}_{\text{ex}} = \sum_{i,j}^N J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (21)$$

der sich als Summen von einzelnen Paarwechselwirkungen ergibt, mit großer Genauigkeit beschrieben werden^{32, 33}. Für den Operator der Paarwechselwirkung zwischen den beiden Spins $\mathbf{S}_i = \mathbf{S}(\mathbf{r}_i)$ und $\mathbf{S}_j = \mathbf{S}(\mathbf{r}_j)$ gemäß

$$\hat{H}_{\text{ex}}^{ij} = 2J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (22)$$

lassen sich die Energieeigenwerte explizit angeben und lauten nach Smart³⁴

$$E_{ij}(S) = J_{ij} [S(S+1) - 2S_j(S_j+1)]. \quad (23)$$

Dabei ist hier bereits die Gleichheit der beiden Spins berücksichtigt, die zum Gesamtspin

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_i + \mathbf{S}_j \quad (24)$$

mit den möglichen Quantenzahlen $S = 0, 1, 2, \dots, 2S_j$ koppeln. Bei intakter Nahordnung kann nun erwartet werden, daß der Gesamtspin eines antiferromagnetisch gekoppelten Zweierpaares verschwindet; d. h. es sollte gelten $S = 0$.

Im vorliegenden Fall ergeben sich für einen beliebigen Spin \mathbf{S}_i die wirksamen Kopplungen aus der magnetischen Struktur, wie sie von Anderson³⁵ und Shull et al.³ beschrieben worden ist (Abbildung 1). Folgen wir der Deutung von Smart³⁴, so kompensieren sich die sechs $\uparrow\uparrow$ - und die sechs $\downarrow\downarrow$ -Spins aus der nächsten Nachbarschaft in ihrer Wirkung auf den zentralen Spin \mathbf{S}_i , der damit zur Hauptsache nur dem Superaustausch mit den sechs übernächsten Nachbarn unterworfen ist. Die Gesamtenergie der antiferromagnetischen Kopplung für den zentralen Spin beträgt daher

$$E^i(S) = \sum_{j=1}^Z J_{ij} [S(S+1) - 2S_j(S_j+1)]. \quad (25)$$

Aus Forderungen der Symmetrie folgt zunächst für die Kopplungskonstanten: $J_{ij} = J_2$ für $j = 1, 2, \dots, Z$. Mit $S = 0$ und der Vereinbarung, daß der freie Spin formal durch $J_2 = 0$ charakterisiert werden kann³⁶,

folgt dann für den Energieabstand ΔE zwischen dem antiferromagnetischen Grundniveau und dem freien paramagnetischen Zustand

$$\Delta E = 2zJ_2S_1(S_1 + 1). \quad (26)$$

Mit $z=6$, $S_1=5/2$ und ΔE nach (18) ergibt sich dann $J_2 = 3,42 \pm 0,21$ K ($\cong 2,38$ cm⁻¹).

Zunächst fällt es nicht schwer, recht präzise zu belegen, daß unser Modell der Nahordnung mit der klassischen Molekularfeldtheorie des Antiferromagnetismus verträglich ist. Nach van Vleck⁶ ermittelt man aus der Zahl der Nachbarn und der Néel-Temperatur T_N für MnO eine Kopplungsstärke von $J=3,40$ K. Die Übereinstimmung ist in der Tat sehr gut. Auch die Anregung von Spinwellen bei 4,2 K mit Hilfe der inelastischen Neutronenstreuung liefert Werte, die das Bild einer antiparallelen Spinkopplung zwischen übernächsten Nachbarn für $T > T_N$ quantitativ auf jeden Fall bestätigen. Collins³⁷ gibt die Werte $J_1 = 3,8 \pm 0,5$ K und $J_2 = 3,4 \pm 1,5$ K an. Hoffmann et al.³⁸ ermitteln aus Messungen der spezifischen Wärme im Bereich der magnetischen Phasenumwandlung ein $J=4,12$ K. Ebenso liefern Smarts Rechnungen³⁹ zur klassischen BPW-Näherung für MnO den etwas erhöhten Wert $J=4,20 \pm 0,02$ K.

Die Tendenz zu größeren Kopplungskonstanten ist nun sowohl bei detaillierteren Theorien wie auch bei neueren Messungen zu beobachten. Lines und Jones⁴⁰ ermitteln mit zwei Austauschkonstanten und jeweils einem biquadratischen Term im Wechselwirkungsoperator die Werte: $J_1=5,0$ K und $J_2=5,5$ K. Kohgi et al.⁴¹ bestimmten aus neueren Experimenten zur inelastischen Neutronenstreuung $J_1=4,44$ K und $J_2=5,31$ K.

Gegenüber dem von uns ermittelten Wert weisen diese Daten – wenn auch innerhalb derselben Größenordnung – beträchtliche Zunahmen auf. Wir führen diese Abweichungen darauf zurück, daß in MnO anders als in Cr₂O₃³⁶ die nächsten und übernächsten Nachbarn mit vergleichbarem Betrag der Austauschwechselwirkung gekoppelt werden. Diesem Sachverhalt liegt im wesentlichen ein geometrisches Argument zugrunde. Einige der nächsten Nachbarn eines beliebigen Zentralspins sind untereinander ebenfalls nächste Nachbarn. Daraus ergeben sich energetische Verhältnisse, die mit den Annahmen einer an der Molekularfeldtheorie orientierten Form der wirksamen Austauschwechselwirkung nicht abzuleiten sind.

Schlußbetrachtung

Die Ausführungen des letzten Abschnitts haben gezeigt, daß auch für MnO das vorgestellte Clustermodell verträglich ist mit einer isotropen Paarwechselwirkung zwischen den Spins von übernächsten Nachbarn. Da bei dieser Betrachtung die einzelnen Paarwechselwirkungen jedoch als unabhängig behandelt werden, was in dieser Strenge aber keineswegs zutrifft, so kann die nach (26) ermittelte Kopplungskonstante J_2 den richtigen Wert auch nur der Größenordnung nach wiedergeben. Die vorangegangene Diskussion erläutert und bestätigt diese eingeschränkte Erwartung. Herauszustellen ist dabei die Beobachtung, daß die wirksame Kopplungskonstante unseres Paarmodells für $T > T_N$ in jedem Fall kleiner ausfällt als jede der Konstanten J_1 und J_2 , wie sie der Theorie und dem Experiment für den geordneten antiferromagnetischen Zustand zu entnehmen sind^{40, 41}.

Allerdings berührt diese Tatsache nicht die Voraussetzungen des Clustermodells und erfordert daher keine Umdeutung der experimentellen Größe ΔE , die als Anregungsenergie vom antiferromagnetischen Grundzustand zum freien paramagnetischen Zustand – ohne Bezug zu speziellen Eigenschaften des Systems – definiert worden ist. Dies gilt um so mehr, als wir – unabhängig vom Typ der Wechselwirkung – für MnO gezeigt haben, daß die Intensität seines ESR-Spektrums einen Temperaturverlauf hat, der über einen weiten Bereich durch ein konstantes ΔE sehr gut beschrieben wird.

Dieser Umstand ermutigt denn auch zu der Frage, ob nicht auf einem anderen experimentellen Wege eine Bestätigung für den Betrag der Anregungsenergie ΔE zu erlangen ist. Hierzu bieten sich vor allem IR-spektroskopische Messungen an. Plendl et al.⁴² haben im fernen Infrarotbereich das Reststrahlenspektrum des MnO bei Zimmertemperatur gemessen und mit der klassischen Oszillatortheorie näher untersucht. Danach durchläuft der Extinktionskoeffizient $k(\bar{\nu})$ seinen maximalen Wert bei $\bar{\nu}=262$ cm⁻¹.

Die Lage dieses Maximums stimmt nun mit unserem Wert von $\Delta E=250$ cm⁻¹ so gut überein, daß die IR-Absorption des MnO bei dem angegebenen Wert von $\bar{\nu}$ zwanglos mit dem Wechsel eines Mn²⁺-Ions aus dem Verband antiferromagnetischer Cluster in den freien paramagnetischen Zustand in Zusammenhang gebracht werden kann. Bei einer solchen Deutung gewinnen daher IR-Messungen an Gewicht,

die in der unmittelbaren Umgebung des Néel-Punktes durchgeführt werden. Denn hier ergibt sich — im Unterschied zum ESR-Experiment — die Mög-

lichkeit, das Nahordnungsverhalten und die Stetigkeit von ΔE direkt am magnetischen Umwandlungspunkt zu prüfen.

- ¹ R. W. G. Wyckhoff, *Crystal Structures*, Vol. 1, S. 85, John Wiley & Sons, New York 1963.
- ² C. J. Ballhausen, *Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, London 1962.
- ³ C. G. Shull, W. A. Strauser u. E. O. Wollan, *Phys. Rev.* **83**, 333 [1951].
- ⁴ G. Will, *Angew. Chem.* **81**, 984 [1969].
- ⁵ S. S. Todd u. K. R. Bonnickson, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 3894 [1951].
- ⁶ J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.* **9**, 85 [1941].
- ⁷ H. Bizette, C. F. Squire u. B. Tsai, *C. R. Acad. Sci. Paris* **207**, 449 [1938].
- ⁸ R. Lindsay u. F. H. Michelson, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **11**, 108 [1966].
- ⁹ M. F. Cracknell u. R. G. Evans, *Solid State Commun.* **8**, 359 [1970].
- ¹⁰ J. D. Siegrwart, *Phys. Rev.* **155**, 285 [1967].
- ¹¹ N. Kroo u. L. Bata, *Neutron Inelastic Scattering*, Proc. 4th Symp., Wien 1968, **Bd. 2**, S. 111.
- ¹² A. Z. Hed u. D. S. Tannhauser, *J. Chem. Phys.* **47**, 2090 [1967].
- ¹³ M. O'Keefe u. M. Valigi, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 947 [1970].
- ¹⁴ J. P. Bocquet, M. Kawahara u. P. Lacombe, *Compt. Rend. C* **265**, 1318 [1967].
- ¹⁵ K. Dyrek, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Chemie* **17**, 567 [1969].
- ¹⁶ M. Trömel u. E. Urmann, *Ber. Bunsengesell.* **72**, 573 [1968].
- ¹⁷ W. L. Roth, *Phys. Rev.* **110**, 1333 [1958].
- ¹⁸ B. Morosin, *Phys. Rev. B* **1**, 236 [1970].
- ¹⁹ W. Low, *Phys. Rev.* **105**, 793 [1957].
- ²⁰ A. J. Shuskus, *Phys. Rev.* **127**, 1529 [1962].
- ²¹ H. Mori u. K. Kawasaki, *Prog. Theoret. Phys.* **28**, 971 [1962].
- ²² L. A. Bljumenfeld, W. W. Wojewodski u. A. G. Semjonow, *Die Anwendungen der paramagnetischen Elektronenresonanz in der Chemie*, S. 111, Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1966.
- ²³ J. W. Battles, *J. Appl. Phys.* **42**, 1286 [1971].
- ²⁴ D. L. Huber, *Phys. Rev.* **6 B**, 3180 [1972].
- ²⁵ E. Dormann u. V. Jaccarino, *Phys. Letters* **48 A**, 81 [1974].
- ²⁶ V. S. Mandel, V. D. Voronkow u. D. E. Gromzin, *Soviet Phys. JETP* **36**, 521 [1973].
- ²⁷ L. R. Maxwell u. T. R. McGuire, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 279 [1953].
- ²⁸ T. Okamura, Y. Torizuka u. Y. Kojima, *Phys. Rev.* **82**, 286 [1951].
- ²⁹ A. Renninger, S. C. Moss u. B. L. Averbach, *Phys. Rev.* **147**, 418 [1966].
- ³⁰ F. Keffer u. W. O'Sullivan, *Phys. Rev.* **108**, 637 [1957].
- ³¹ S. A. Altschuler u. B. M. Kosyrev, *Verlag Harry Deutsch* 1964, S. 10.
- ³² F. Keffer u. C. Kittel, *Phys. Rev.* **85**, 329 [1952].
- ³³ T. Nagamiya, K. Yosida u. R. Kubo, in *Advances in Physics* Vol. **3**, 1 [1955].
- ³⁴ J. S. Smart, in *Magnetism III*, Editor Rado/Suhl, S. 63, Academic Press 1963.
- ³⁵ P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **79**, 350 u. 705 [1950].
- ³⁶ K. Dräger, *Ber. Bunsengesell.* **79**, 996 [1975].
- ³⁷ M. E. Collins, *Proc. Intern. Conf. Magnetism*, Nottingham 1965, S. 319.
- ³⁸ J. A. Hofmann, A. Paskin, K. J. Tauer u. R. J. Weiss, *J. Phys. Chem. Solids* **1**, 45 [1956].
- ³⁹ J. S. Smart, *J. Phys. Chem. Sol.* **11**, 97 [1959].
- ⁴⁰ M. E. Lines u. E. D. Jones, *Phys. Rev.* **139**, A 1313 [1965].
- ⁴¹ M. Kohgi, Y. Ishikawa, I. Harada u. K. Motizuki, *J. Phys. Soc. Japan* **36**, 112 [1974].
- ⁴² J. N. Plendl, L. C. Mansur, S. S. Mitra u. I. F. Chang, *Sol. State Commun.* **7**, 109 [1969].