

# Die magnetische Nahordnung in Manganfluorid bei Temperaturen oberhalb des Néel-Punktes

K. Dräger

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **32a**, 163–170 [1977]; eingegangen am 15. Januar 1977)

*The Magnetic Local Ordering in Manganese Fluoride at Temperatures above the Néel-Point*

For temperatures above the Néel-point the existence of antiferromagnetic clusters in  $\text{MnF}_2$  is established by magnetic resonance. In the temperature range between 80 K and 440 K the ESR-intensity is quantitatively described by a cluster model. The excitation energy is computed to be about  $\Delta E = 170 \text{ cm}^{-1}$ . It is shown that the bonding within this antiferromagnetic cluster originates in isotropic exchange interaction between next nearest neighbours, as the model gives a coupling constant of  $J = 1.21 \pm 0.07 \text{ cm}^{-1}$ . The connection with exchange effects of exciton states is established.

## Einleitung

Kristalle mit antiferromagnetischer Struktur sind durch eine periodische Folge antiparalleler Spins gekennzeichnet. Dieser magnetische Ordnungszustand ist bis zu einer bestimmten Temperatur  $T_N$ , dem Néelpunkt, stabil und bricht danach zusammen. Für den experimentellen Nachweis dieses Vorganges ist in der Vergangenheit mit großem Gewinn die Elektronenspinresonanz eingesetzt worden<sup>1, 2</sup>, da sie den Umwandlungspunkt sehr genau erfaßt.

Dieser Vorteil wird nicht von allen Untersuchungsverfahren geteilt. So zeigen Suszeptibilitätsmessungen an Fluoriden in Abhängigkeit von der Temperatur nicht am Néelpunkt, sondern erst bei etwas höheren Temperaturen ein extremes Verhalten für  $\chi(T)$  an<sup>3</sup>. Umgekehrtes ist dagegen von der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme  $C_V(T)$  zu berichten; der Extremwert wird schon vor Erreichen des Néelpunktes durchlaufen. Nach Stout und Adams<sup>4</sup> liegt für  $\text{MnF}_2$  das relative Maximum bei 66,5 K, während Foner<sup>5</sup> sowie Burgiel et al.<sup>6</sup> den Néelpunkt mit  $T_N = 67,33 \pm 0,03$  K angeben.

Die letztgenannten Autoren untersuchten die antiferromagnetische Resonanz (AFMR) für  $T < T_N$ ; für  $T = T_N$  verschwindet das Signal vollständig. Unter diesem Aspekt stellt die Elektronenspinresonanz das experimentelle Gegenstück dar, weil sie geradezu den Verlust der Fernordnung voraussetzt und daher erst oberhalb des Néelpunktes beobachtet wird. Beide Verfahren liefern den gleichen Wert für  $T_N$ <sup>6</sup>. Da die ESR jedoch einfacher im Aufbau ist

und keine Einkristalle erforderlich macht, wird ihr im allgemeinen der Vorzug gegeben.

Es sind dabei zwei Eigenschaften des gemessenen ESR-Spektrums, die sehr empfindlich auf die magnetische Phasenumwandlung reagieren. Einmal ist es die Intensität, weil sie eine drastische Abnahme erleidet und am Néelpunkt verschwindet<sup>2</sup>. Zum andern ist es die Linienbreite, die als Funktion der Temperatur für  $T - T_N \rightarrow +0$  einem Pol zustrebt. Die Theorie des magnetischen Phasenüberganges, soweit sie diese Vorgänge betrifft, ist von Kittel<sup>7</sup>, Keffler<sup>8</sup> sowie von Mori und Kawasaki<sup>9</sup> entwickelt worden.

Ganz allgemein wird für das Resonanzverhalten bei Temperaturen  $T > T_N$  ein reiner Paramagnetismus angenommen. Dies trifft auch weitgehend zu. Eine genauere Bewertung des experimentellen Befundes zeigt aber, daß diese Beschreibung unvollständig ist. Bereits in einer früheren Arbeit des Autors<sup>10</sup> konnte für antiferromagnetisches  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nachgewiesen werden, daß der Verlust der Fernordnung nicht gleichzusetzen ist mit dem unabhängigen Verhalten der einzelnen Spins untereinander. Zumindest für den Nahbereich kann das Fortbestehen der antiferromagnetischen Struktur vermutet werden. Das auf diesen Ansatz gegründete Modell der Resonanzabsorption oberhalb des Néelpunktes führte dann auch folgerichtig auf eine Kopplungsstärke zwischen nächsten Nachbarn, die genau dieses Bild bestätigte.

Dabei ist als bemerkenswert herauszustellen, daß weder die phänomenologische Molekularfeldtheorie von Vlecks<sup>11</sup> noch die strukturgebundene BPW-Näherung, wie sie von Brown und Luttinger<sup>12</sup> benutzt wurde, im Fall des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  auch nur annähernd

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.

das richtige Ergebnis für die Kopplungsstärke wiedergeben können.

### Problemstellung

Der Erfolg des Clustermodells beim  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  schließt nun allerdings nicht aus, daß die Übertragung auf andere Systeme Schwierigkeiten bereitet. Der begünstigende Einfluß spezieller Eigenarten ist nicht zu unterschätzen. So weicht z. B. das Chromoxid in seinen magnetischen Strukturmerkmalen von einem einfachen Antiferromagneten wie  $\text{MnO}$ <sup>13</sup> schon durch die Zahl  $z_1$  der nächsten Nachbarn sehr stark ab;  $z_1(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 1$ ,  $z_1(\text{MnO}) = 6$ .

$\text{MnF}_2$  nimmt in dieser Hinsicht eine Zwischenstellung ein. Es hat tetragonale Symmetrie und kristallisiert im Rutilgitter aus<sup>14</sup>. Nach Griffel et al.<sup>15</sup> betragen die Abmessungen der Elementarzelle  $a_0 = 4,8734 \text{ \AA}$  und  $c_0 = 3,3103 \text{ \AA}$ . Es handelt sich also um einen Kubus, der in Achsenrichtung gestaucht worden ist. Diese Verkürzung hat zur Folge, daß es nur zwei nächste Nachbarn in Achsenrichtung gibt. Die Metallionen auf den Ecken des gestauchten Würfels, von ihrer Zahl her genau acht, sind dadurch in die Position der übernächsten Nachbarn gerückt.

Die Neutronenbeugungsexperimente von Erickson et al.<sup>16</sup> ergeben für  $\text{MnF}_2$  eine magnetische Struktur, bei der die Spins der nächsten Nachbarn parallel ausgerichtet sind, während die hier dominierende antiferromagnetische Kopplung erst zu den übernächsten Nachbarn hin erfolgt (Abbildung 1). Ge-

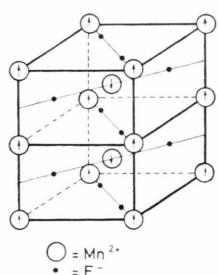


Abb. 1. Strukturaufbau des tetragonalen  $\text{MnF}_2$  unter Berücksichtigung der magnetischen Ordnung für  $T < T_N$ .

genüber dem Chromoxid ergeben sich damit beträchtliche Unterschiede. Da das Nahordnungsmodell aber nicht unmittelbar von den Details der jeweiligen Struktur abhängig ist, erscheint der Versuch lohnenswert, seine Anwendbarkeit auf das Absorptionsverhalten von  $\text{MnF}_2$  zu überprüfen.

### Das Nahordnungsmodell

Die Ausgangslage bildet der Zustand des  $\text{MnF}_2$  oberhalb seines Néel-Punktes  $T_N$ . Für  $T > T_N$  bestimmt erstmals die thermische Energie  $kT$  und nicht mehr die Austausch-Wechselwirkung entscheidend den Mittelwert der magnetischen Eigenschaften. Allerdings ist damit der Übergang zur magnetischen Unordnung noch nicht abgeschlossen. Nach Gulley et al.<sup>17</sup> wird zwar die Korrelationsfunktion  $\varphi(\mathbf{r}, t) = \langle S_z(\mathbf{r}, t) \cdot S_z(0, 0) \rangle$  für  $\text{MnN}_2$  sehr klein, aber sie bleibt auch für  $T > T_N$  noch endlich. Diese Aussage bezieht sich auf die Korrelation von Zweier-Paaren. Hier wird darüber hinaus erwartet, daß in der Regel auch der gesamte Nachbarschaftsbereich eines  $\text{Mn}^{2+}$ -Ions noch magnetisch korreliert ist. Von Ionen, die auf diese Art zu beschreiben sind, sagen wir, daß sie sich im Grundzustand des kollektiven Systems befinden; ihr magnetisches Moment ist fixiert. Demgegenüber können Ionen, die im Nahbereich keine Korrelation zeigen, ihren Spin frei einstellen. Sie befinden sich in einem hoch angeregten Zustand.

Es muß angenommen werden, daß es außer dem stark korrelierten Spin auf der einen und dem freien Spin auf der anderen Seite auch noch Zwischenzustände gibt, deren Anzahl durch Strukturmerkmale bestimmt wird. Dieser Aspekt wird um der Einfachheit des Modells willen nicht weiter verfolgt. Wir betrachten den Antiferromagneten für  $T > T_N$  als ein Zwei-Niveausystem, wo jedes Teilchen entweder einem Nahbereich mit starker Kopplung oder dem freien paramagnetischen Zustand zugerechnet werden kann.

Über die relative Lage der beiden Niveaus zueinander machen wir die Annahme, daß sie unabhängig von der Besetzung und der Temperatur  $T$  sei. Der paramagnetisch freie Zustand befindet sich dann um einen festen Energiebetrag  $\Delta E$  über dem antiferromagnetischen Grundniveau. Abbildung 2 gibt die

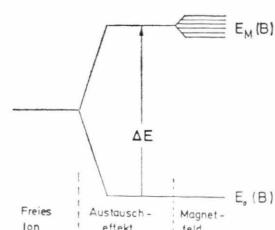


Abb. 2. Energieniveau-System für das  $\text{Mn}^{2+}$ -Ion mit  $S=5/2$  in einem antiferromagnetischen Cluster.

Verhältnisse für ein Spin-System mit  $S = 5/2$  wieder, wie es für  $\text{MnF}_2$  erwartet wird, und deutet den Einfluß eines äußeren Magnetfeldes  $B$  auf das Termschema an.

Beim Grundniveau  $E_0$  kann die Feldabhängigkeit mit Recht vernachlässigt werden

$$E_0(B) = E_0, \quad (1)$$

da die im ESR-Experiment (X-Band) erreichten Resonanzfelder mit 3,3 kG nur 4% der kritischen Feldstärke von  $B_c = 93$  kG ausmachen, bei der nach Jacobs<sup>18</sup> die Spin-Flop-Vorgänge in  $\text{MnF}_2$  einsetzen. Für die Energie des angeregten Niveaus wird dagegen die Annahme

$$E_M(B) = E_0 + \Delta E + g \mu_B B M + K_M \quad (2)$$

gemacht mit  $-5/2 \leq M \leq +5/2$ ;  $K_M$  berücksichtigt den Anteil des axialen Feldes. Dabei ist hier zu bedenken, daß im Unterschied zum  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit  $H_A = 500$  G das Anisotropiefeld des  $\text{MnF}_2$  mit  $H_A = 7300$  G<sup>19, 20</sup> eine wesentlich größere Rolle spielen wird. Dennoch läßt sich auch hier noch die Näherung

$$g \mu_B B M + K_M \ll \Delta E \quad (3)$$

rechtfertigen, wie die spätere Diskussion zeigen wird. Zunächst ergibt sich aus (1) und (2) die Besetzungshäufigkeit des paramagnetischen Zustandes zu

$$N_P(M, B) = N_0 \cdot \frac{\exp[-E_M(B)/kT]}{\exp[-E_0/kT] + \sum_{M'=-S}^{+S} \exp[-E_{M'}(B)/kT]} \quad (4)$$

Im ESR-Experiment entscheidet die Besetzungsdifferenz

$$\Delta N(T) = N_P(M, B) - N_P(M', B) \quad (5)$$

über die Intensität  $I_{MM'}$  des Absorptionssignals; denn nach Altschuler und Kosyrew<sup>21</sup> gilt

$$I_{MM'} = Q P_{MM'} \cdot \Delta N. \quad (6)$$

Mit  $Q$  wird der apparative Teil des Experiments erfaßt, während  $P_{MM'}$  die Übergangswahrscheinlichkeit der beteiligten Niveaus darstellt. Für Temperaturen  $T$ , die der Ungleichung

$$g \mu_B B \cdot M + K_M \ll kT \quad (7)$$

genügen, sowie unter Beachtung der Resonanzbedingung

$$E_M(B) - E_{M'}(B) = h\nu, \quad (8)$$

ergibt sich die für (6) geforderte Besetzungsdifferenz zu

$$\Delta N = N_0 \cdot \frac{h\nu}{kT} \frac{\exp[-\Delta E/kT]}{1 + (2S+1) \cdot \exp[-\Delta E/kT]}. \quad (9)$$

Die Ungleichung (7) ist dabei für Temperaturen oberhalb des Néel-Punktes sicher erfüllt, da bereits  $kT_N$  für  $\text{MnF}_2$  einem Feld von 500 kG entspricht. Für die Prüfung des Clustermodells empfiehlt sich der Übergang von (9) zu der normierten Funktion

$$Q^*(T) = \frac{T \Delta N(T)}{T_1 \Delta N(T_1)}, \quad (10)$$

da sie mit der aus Meßdaten bestimmten Größe

$$Q(T) = \frac{T I(T)}{T_1 I(T_1)} \quad (11)$$

direkt verglichen werden kann.  $T_1$  stellt eine frei zu wählende Bezugstemperatur dar. Physikalisch hat  $Q(T)$  die Bedeutung einer relativen Besetzungshäufigkeit und entartet für reinen Paramagnetismus zu einer Geraden parallel zur  $T$ -Achse.

## Probenherstellung

Der Probenzubereitung kommt für das Resonanzverhalten des  $\text{MnF}_2$  eine besondere Bedeutung zu<sup>22</sup>.

Die hier untersuchten Proben sind aus Mangan(II)-Carbonat dargestellt worden. Unter Stickstoffatmosphäre wurde  $\text{MnCO}_3$  in 40%ige Flußsäure gegeben. Das ausgefallene  $\text{MnF}_2$  wurde zweimal mit Methanol gewaschen. Danach wurde die Probe unter einem Druck von  $p = 10^{-3}$  Torr für 24 Stunden zunächst bei Raumtemperatur und anschließend für nochmals 24 Stunden unter  $p = 10^{-1}$  Torr bei  $150^\circ\text{C}$  getrocknet.

Zur Prüfung des so gewonnenen Materials auf mögliche Nebenprodukte der Reaktion wurden Debye-Scherrer-Diagramme aufgenommen. Außer den Reflexen des reinen  $\text{MnF}_2$  konnten keine weiteren Linien beobachtet werden.

## Linienformanalyse

Da die ESR-Untersuchung an polykristallinem Material durchgeführt wurde und nicht an einem Einkristall, sind einige Erläuterungen angebracht.  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen in  $\text{MnF}_2$  zeigen für alle Neigungswinkel  $\vartheta$ , die die  $c$ -Achse mit der Richtung des homogenen Magnetfeldes einschließen, nur den  $| -1/2 \rangle \rightarrow$

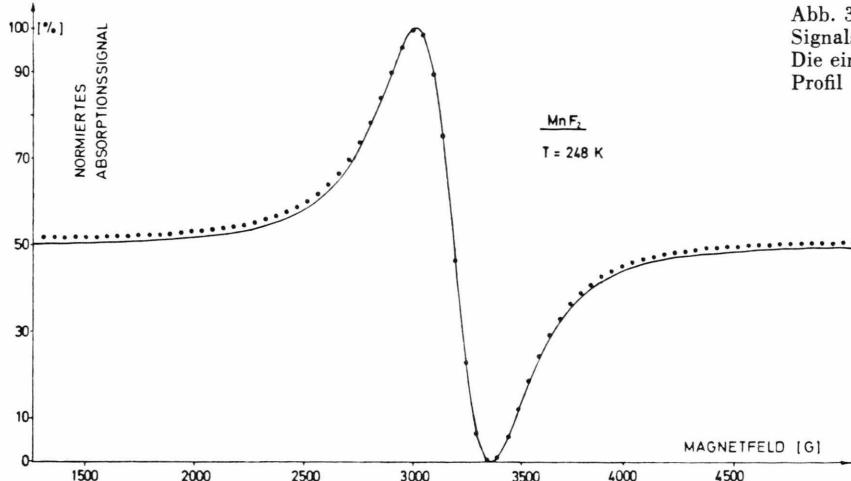


Abb. 3. Linienform des gemessenen ESR-Signals (Punkte) von MnF<sub>2</sub> bei T = 248 K. Die eingezeichnete Kurve stellt ein Lorentz-Profil nach optimaler Anpassung gemäß (14) dar.

$|+1/2\rangle$ -Übergang, dessen Resonanzlage  $B(\vartheta)$  isotrop ist:  $B(\vartheta) = B_0$ . Dieser Tatbestand ist wichtig. Denn da die von Seehra<sup>23</sup> beobachtete Anisotropie der differentiellen Linienbreite  $\Delta B$  sich nur auf den Bereich  $T_N < T < T_N + 40$  beschränkt, können zumindest für höhere Temperaturen die Messungen an Einkristallen gleichwertig durch solche an polykristallinem Material ersetzt werden.

In der vorliegenden Arbeit stellt die Intensität der ESR-Linie die kritische Meßgröße dar. Da aus meßtechnischen Gründen das differenzierte Signal aufgezeichnet wird, muß die integrale Intensität  $I$  aus den Kenndaten der ersten Ableitung ermittelt werden. Für Linien mit Lorentz- oder Gauß-Profil<sup>24</sup> gilt

$$I = k_f H (\Delta B)^2, \quad (12)$$

wo  $H$  den Spitz/Spitze-Abstand darstellt;  $k_f$  ist eine von der Linienform abhängige Konstante. Da diese Größe über (11) direkt in die Auswertung eingeht, muß zunächst das Temperaturverhalten der Linienform über  $k_f = k_f(T)$  ermittelt werden.

Die Theorie der Austauschverschmälerung<sup>9</sup> läßt für Antiferromagneten im Grenzfall hoher Temperaturen ein Lorentz-Profil erwarten. Da aber nach Guley et al.<sup>25</sup> die Vorhersagen für MnF<sub>2</sub> um einen Faktor 2,3 vom Experiment abweichen, soll hier das Temperaturverhalten der Linienform durch den mittleren Fehler bei optimaler Anpassung an ein vorgegebenes Profil beschrieben werden. Ausgangspunkt ist dazu mit  $\alpha = 2/\sqrt{3}$  die 1. Ableitung des Lorentz-Profils

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

Mit etwa 80 Wertpaaren  $(B_i, L'_i)$  der experimentellen Kurve als Bezugswerte wurde für ein variables  $\Delta B$  diejenige Lorentz-Funktion ausgewählt, die das mittlere Streumaß

$$S(\Delta B) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [L'_i - L'(B_i)]^2} \quad (14)$$

zum Minimum macht. Abbildung 3 zeigt das Ergebnis einer solchen Optimierung für T = 248 K. Das minimale Streumaß beträgt hier  $S(\Delta B_{\text{MIN}}) = 1,1\%$ . Die Abweichung von  $\Delta B_{\text{MIN}}$  gegenüber dem experimentellen Wert  $\Delta B_{\text{ex}}$  macht sogar nur 0,4% aus. Die Anpassung ist also gut. Unterschiede im Kurvenbild sind nur in den Ausläufern zu beobachten. Sie treten gleichmäßig im Temperaturintervall von 80 K bis 440 K auf, für das Meßergebnisse vorliegen. Zu tiefen Temperaturen hin nimmt das Streumaß zu. Es bleibt jedoch immer unter 2,2%, so daß die Intensität der ESR-Linie mit dieser Einschränkung im untersuchten T-Bereich durch (12) und  $k_f(T) = \text{konstant}$  zutreffend beschrieben wird. Die Anpassung an ein Gauß-Profil über (14) ist in vernünftigen Grenzen für  $\Delta B$  dagegen nicht zu erreichen.

### Temperaturverhalten der ESR-Intensität

Der Einfluß der antiferromagnetischen Kopplung oberhalb des Néel-Punktes  $T_N$  wird durch die Temperaturabhängigkeit der ESR-Intensität wiedergegeben. Die Zahl der resonanzfähigen Mn<sup>2+</sup>-Ionen in MnF<sub>2</sub> erfährt gemäß (11) eine stetige Zunahme mit wachsender Temperatur. Abbildung 4 zeigt die experimentellen Werte der normierten Intensität  $Q(T)$ . Die eingezeichnete Kurve gibt den theoretischen Ver-

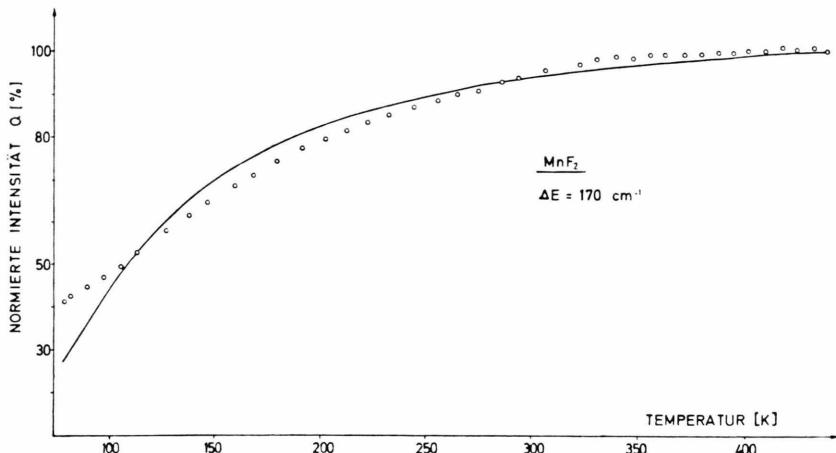


Abb. 4. ESR-Intensität  $Q(T)$  normiert gemäß (11) für  $\text{MnF}_2$ . Die eingezzeichnete Kurve gibt den Temperaturverlauf nach dem Nahordnungs-Modell wieder.

lauf für  $Q^*(T)$  wieder, wie er vom Clustermodell (9) erwartet wird. Dabei kann ein Effekt von 60% gegenüber dem Zustand eines reinen Paramagneten mit  $Q(T) = 1$  quantitativ richtig wiedergegeben werden.

Die beste Anpassung an die Meßergebnisse ist mit einer Anregungsenergie von

$$\Delta E = 170 \pm 10 \text{ cm}^{-1} \quad (15)$$

zu erreichen. Der mittlere Fehler, um den die Theorie dabei vom Experiment abweicht, beträgt 4,1%. Gegenüber  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>10</sup>, wo ein Fehler von nur 1% auftritt, muß diese Zunahme näher begründet werden. Sie ist nach Abb. 4 im wesentlichen auf systematische Abweichungen zwischen 80 K und 105 K zurückzu-

führen. Da das Intervall gerade in den Temperaturbereich fällt, für den Sehra<sup>23</sup> eine auffällige Anisotropie der ESR-Linienbreite  $\Delta B$  beobachtet hat, können diese Diskrepanzen nicht überraschen. Die Anisotropie überträgt sich auf die Intensität. Das gemessene ESR-Signal von polykristallinem  $\text{MnF}_2$  ist daher nur die Einhüllende für die Überlagung von sehr vielen nicht gleichwertigen Einzellinien.

Es ist jedoch auch für höhere Temperaturen unverkennbar, daß die Linienbreite den Verlauf der Intensität entscheidend prägt. Dazu zeigt Abb. 5 in einer gemeinsamen Darstellung die gemessene Linienbreite  $\Delta B$  und die Signalhöhe  $H$  als Funktion der Temperatur. Bereits weit vor dem Néelpunkt setzt für  $\Delta B$  eine starke Zunahme ein. Dieser Bei-

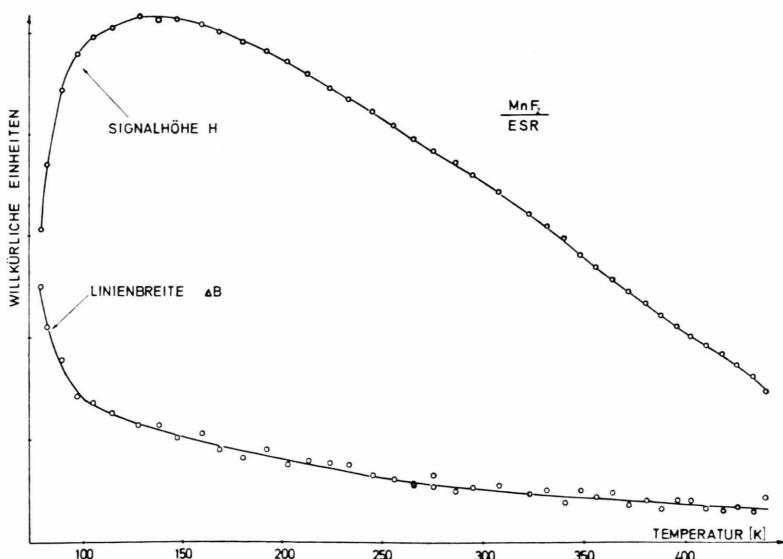


Abb. 5. Die gemessene Temperaturabhängigkeit der Signalhöhe  $H$  und der Linienbreite  $\Delta B$  für die differenzierte ESR-Absorptionslinie.

trag in (12) ist so groß, daß die Intensität zu kleineren Temperaturen hin nicht das erwartete Maximum<sup>10</sup> durchläuft sondern weiterhin monoton ansteigt. Für  $S=5/2$  ist dabei  $T_{\text{MAX}}$  nach (9) durch die folgende Verknüpfung festgelegt

$$\Delta E(\text{cm}^{-1}) = 1,90(k/h c)T_{\text{MAX}}. \quad (16)$$

Mit  $\Delta E$  aus (15) errechnet man  $T_{\text{MAX}} = 129 \pm 8$  K. In diesem Punkt kann das Clustermodell die experimentelle Situation nicht zutreffend beschreiben. Wie aber Abb. 5 zeigt, durchläuft bei dieser Temperatur auf jeden Fall die Signalhöhe  $H(T)$  ein Maximum. Es kann daher nur der überproportionale Anstieg von  $\Delta B$  sein, der diese wichtige Eigenschaft der Intensität verdeckt. Als Ursache kommen aller Voraussicht nach wiederum Anisotropien in Betracht. Nach Stout et al.<sup>3</sup> zeigt die Differenz  $\chi_{||} - \chi_{\perp}$  der anisotropen Suszeptibilitäten bis etwa 120 K einen sehr steilen Anstieg, der deutlich macht, daß selbst bei so hohen Temperaturen die statistischen Feldfluktuationen noch richtungsabhängig sind und so einen zusätzlichen Verbreiterungsmechanismus auslösen.

Überhaupt erweist sich die Linienbreite beim  $\text{MnF}_2$  als eine leicht beeinflußbare Meßgröße. Die vorliegenden Messungen ergeben bei Zimmertemperatur  $\Delta B = 284$  G. Geringfügige Änderungen im Darstellungsverfahren führen aber schon zu  $\Delta B = 238$  G. Davis et al.<sup>22</sup> geben für Pulver und Einkristalle den Wert  $\Delta B = 480$  G an, Burgiel et al.<sup>6</sup> für Einkristalle sogar 571 G; am ehesten stimmen noch die Angaben von Gulley et al.<sup>25</sup> mit  $\Delta B = 259$  G und jene von Seehra<sup>23</sup> mit 290 G – jeweils an Einkristallen gewonnen – mit den Werten dieser Arbeit überein.

Diese Aufstellung zeigt, daß die Linienbreite beim  $\text{MnF}_2$  instabil ist und daher leicht zu Anomalien führt, die den Nachweis bedeutsamer Vorgänge – wie die Bildung antiferromagnetischer Cluster oberhalb des Néel-Punktes – nachhaltig verfälschen können. Im folgenden wird das Modell auf anderem Wege bestätigt.

### Antiferromagnetische Kopplung

Das Termschema von Antiferromagneten wird in der Regel<sup>13</sup> durch einen isotropen Heisenberg-Operator

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{ex}} = \sum_{i,k}^N J_{ik} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_k \quad (17)$$

beschrieben, der nur lokale Spin-Operatoren enthält, wo  $\mathbf{S}_i$  den Spin am Gitterpunkt  $\mathbf{r}_i$  darstellt. Die Kopplungsparameter  $J_{ik}$  kennzeichnet das allgemeine Verhalten, daß sie für benachbarte Spins groß und für weiter entfernte sehr klein sind. Für die Clusterbildung oberhalb des Néel-Punktes  $T_N$  gehen wir davon aus, daß sie überwiegend durch die Austauschwechselwirkung zu den übernächsten Nachbarn zu stehen kommt.

Einem einzelnen Paar  $(i, j)$  dieser Art entspricht dabei der Teiloperator

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{ex}}^{ij} = 2 J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \quad (18)$$

dessen Energieniveaus ohne Schwierigkeit aus den Drehimpulseigenschaften abgeleitet werden. Da die Quantenzahlen übereinstimmen:  $S_i = S_j$ , findet man

$$E_{ij}(S) = J_{ij}[S(S+1) - 2 S_j(S_j+1)], \quad (19)$$

wobei  $S$  die Quantenzahl des Paardrehimpulses

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_i + \mathbf{S}_j \quad (20)$$

mit den möglichen Werten  $S = 0, 1, 2, 2 S_j$  ist.

Das Bild einer intakten Nahordnung schränkt dabei den Wertebereich von  $S$  drastisch ein. Da wir für  $T > T_N$  eine antiparallele Kopplung erwarten, muß für übernächste Nachbarn zumindest der Paardrehimpuls verschwinden. In (19) kann also nur der Fall  $S=0$  berücksichtigt werden.

Diese Überlegungen sind bei  $\text{MnF}_2$  für insgesamt  $z=8$  Paarbindungen zu übernächsten Nachbarn anzustellen. Die Gesamtenergie, durch die der Spin  $\mathbf{S}_i$  in seiner Orientierung fixiert wird, beträgt daher

$$E^i(S) = \sum_{j=1}^z J_{ij}[S(S+1) - 2 S_j(S_j+1)]. \quad (21)$$

Dabei stimmen aus Gründen der Symmetrie die Kopplungskonstanten überein:  $J_{ij} = J_2$ . Mit  $S=0$  und der Tatsache, daß der freie Spin formal durch  $J_2=0$  charakterisiert werden kann, folgt dann für den Energieabstand  $\Delta E$  zwischen dem Grundniveau und dem freien paramagnetischen Zustand

$$\Delta E = 2 z J_2 S_1 (S_1+1). \quad (22)$$

Die Konstante  $J_2$  ist beim  $\text{MnF}_2$  eine gut bekannte Größe. Insofern stellt (22) auch einen kritischen Test für das Clustermodell dar. Mit (15) findet man  $J_2 = 1,21 \pm 0,07 \text{ cm}^{-1}$ . Der Vergleich mit den Daten der inelastischen Neutronenbeugung ergibt eine sehr gute Übereinstimmung. Aus Messungen bei 4,2 K

ermittelten Okazaki et al.<sup>26</sup> den Wert  $J_2 = 1,22 \text{ cm}^{-1}$ . Messungen zur AFMR, von Johnson et al.<sup>27</sup> zwischen 4,2 K und 64 K durchgeführt, ergeben  $J_2 = 1,24 \text{ cm}^{-1}$ . Dabei setzen diese wie auch andere Messungen<sup>28</sup> bei tiefen Temperaturen stets eine Untergittermagnetisierung nahe der Sättigung voraus. Um so mehr überrascht es, wenn dieselbe Kopplungsstärke  $J_2$  auch den magnetischen Phasenübergang beim MnF<sub>2</sub> bestimmt. Smart<sup>29</sup> errechnet aus  $\chi(T_N)$  den Wert  $J_2 = 1,30 \text{ cm}^{-1}$ ; Hoffmann et al.<sup>30</sup> aus der Anomalie der spezifischen Wärme am Néel-Punkt den Wert  $J_2 = 1,20 \text{ cm}^{-1}$ .

Damit ist gezeigt, daß alle Meßverfahren zwischen  $T = 0 \text{ K}$  und dem Néel-Punkt  $T_N$  auf den gleichen Kopplungstyp ansprechen, der – wie unser Modell behauptet – auch die Nahordnung im paramagnetischen Zustand des MnF<sub>2</sub> erzeugt.

### Schlußbetrachtung

Es ist gezeigt worden, daß in MnF<sub>2</sub> oberhalb des Néel-Punktes neben paramagnetisch freien Mn<sup>2+</sup>-Ionen weiterhin auch Cluster mit wohlgeordneter antiferromagnetischer Struktur vorhanden sind.

Im Unterschied zum Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wo dies auch beobachtet worden ist<sup>10</sup>, zeigen sich hier aber Aspekte, die die spezifischen Strukturmerkmale des MnF<sub>2</sub> stärker betonen. So kann die Austausch-Wechselwirkung nicht mehr direkt als Folge eines effektiven Feldes  $B_{\text{eff}}$  mit

$$g \mu_B \cdot \sqrt{S(S+1)} \cdot B_{\text{eff}} = \Delta E \quad (23)$$

interpretiert werden, weil der mit  $g = 2,005$  errechnete Wert von  $B_{\text{eff}} = 614 \text{ kG}$  nicht mit dem makroskopischen Austauschfeld  $B_{\text{ex}} = 550 \text{ kG}$  zusammenfällt, wie es Foner<sup>19</sup> und Caird et al.<sup>31</sup> in hohen

Magnetfeldern ermittelt haben. Bildlich gesprochen wird das lokale Feld  $B_{\text{eff}}$  um 10% abgeschirmt.

Die Deutung hat eine naheliegende Parallele. In MnF<sub>2</sub> beträgt nach Jones et al.<sup>32</sup> das Hyperfeinfeld am Ort des <sup>55</sup>Mn-Kernes  $B_{\text{hyp}} = 650 \text{ kG}$ . Der Wert ist um 5% größer als  $B_{\text{eff}}$  und erlaubt die Rangordnung:  $B_{\text{hyp}} > B_{\text{eff}} > B_{\text{ex}}$ . Die Reihenfolge kennzeichnet dabei den Übergang: Atomkern → Nahbereich → Gitterverband. Und hier wird in der Tat der erste Übergang – vor allem in der engeren Fassung Kern/Hülle – von Abschirmungseffekten begleitet.

Es kann ein weiterer Aspekt diskutiert werden, der Nah- und Fernordnung miteinander verknüpft. Nach Freeman<sup>33</sup> sind die elektronisch angeregten Mn<sup>2+</sup>-Zustände in MnF<sub>2</sub> delokalisiert, d. h. sie stellen Frenkel-Excitonen dar. Dabei werden die Exciton-Niveaus aus einem Hamilton-Operator erzeugt, der auch die Austausch-Wechselwirkung enthält. Sell et al.<sup>34</sup> berücksichtigen sie in der Form eines Zeeman-Terms  $2 \mu_B \cdot H_E \cdot S_Z$  und geben den Wert  $2 \mu_B \cdot H_E = 67 \text{ cm}^{-1}$  an.

Diese Angabe kennzeichnet ausdrücklich den von Excitonen begleiteten elektronisch angeregten Zustand  $4T_{1g}(^4G)$  mit  $S = 3/2$ . Unterstellen wir – was in keiner Weise trivial ist – daß sich die Austausch-Wechselwirkung im Bahnganzzustand  $^6A_{1g}(^6S)$  nicht von jener im optisch angeregten Zustand unterscheidet, dann sollte für den von uns ermittelten Niveau-Abstand  $\Delta E$  gelten:  $\Delta E/S \approx 2 g \mu_B H_E$ . Und in der Tat mit  $S = 5/2$  findet man  $\Delta E/S = 68 \text{ cm}^{-1}$ .

Der Vergleich zeigt eindrucksvoll die Verknüpfungen in magnetisch dichten Strukturen und belegt mit experimentellen Daten das Bild einer Austausch-Wechselwirkung, die für den Bahnganzzustand wie für ein bestimmtes optisch anregbares Niveau auf fast 1% genau übereinstimmt.

- <sup>1</sup> E. P. Trounson, D. F. Bleil, R. K. Wangness u. L. R. Maxwell, Phys. Rev. **79**, 542 [1950].
- <sup>2</sup> L. R. Maxwell u. T. R. McGuire, Rev. Mod. Phys. **25**, 279 [1953]; L. R. Maxwell, Amer. J. Phys. **20**, 80 [1952].
- <sup>3</sup> J. W. Stout u. L. M. Matarrese, Rev. Mod. Phys. **25**, 338 [1953].
- <sup>4</sup> J. W. Stout u. E. H. Adams, J. Am. Chem. Soc. **61**, 1535 [1942].
- <sup>5</sup> S. Foner, Phys. Rev. **107**, 683 [1957].
- <sup>6</sup> J. C. Burgiel u. M. W. P. Strandberg, J. Phys. Chem. Solids **26**, 865 [1965].
- <sup>7</sup> C. Kittel, Phys. Rev. **82**, 565 [1951].
- <sup>8</sup> F. Keffer u. C. Kittel, Phys. Rev. **85**, 329 [1952].
- <sup>9</sup> H. Mori u. K. Kawasaki, Prog. Theoret. Phys. **28**, 971 [1962].
- <sup>10</sup> K. Dräger, Ber. Bunsengesell. **79**, 996 [1975].
- <sup>11</sup> J. H. van Vleck, J. Chem. Phys. **9**, 85 [1941].
- <sup>12</sup> H. A. Brown u. J. M. Luttinger, Phys. Rev. **100**, 685 [1955].
- <sup>13</sup> J. S. Smart, in: Magnetism III, Editor Rado/Suhl, S. 63, Academic Press 1963.
- <sup>14</sup> R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, Vol. 1, S. 250, John Wiley & Sons, Inc. 1963.
- <sup>15</sup> M. Griffel u. J. W. Stout, J. Am. Chem. Soc. **72**, 4351 [1950].
- <sup>16</sup> R. A. Erickson u. C. G. Shull, Phys. Rev. **83**, 208 [1951].
- <sup>17</sup> J. E. Gulley, D. Hone, D. J. Scalapino u. B. G. Silbernagel, Phys. Rev. B **1**, 1020 [1970].
- <sup>18</sup> I. S. Jacobs, Suppl. J. Appl. Phys. **32**, 61 [1961].
- <sup>19</sup> S. Foner, Phys. Rev. **130**, 183 [1963].
- <sup>20</sup> F. Keffer, Phys. Rev. **87**, 608 [1952].
- <sup>21</sup> S. A. Altschuler u. B. M. Kosyrew, Paramagnetische Elektronenresonanz, S. 10, Verlag H. Deutsch 1964.

- <sup>22</sup> J. E. Davis, G. E. Devlin, V. Jaccarino u. A. L. Schawlow, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 106 [1959].
- <sup>23</sup> M. S. Seehra, *J. Appl. Phys.* **42**, 1290 [1971].
- <sup>24</sup> L. A. Bljumenfeld, W. W. Wojewodski u. A. G. Semjonow, *Die Anwendungen der paramagnetischen Elektronenresonanz in der Chemie*, S. 111, Akadem. Verlagsgesell. 1966.
- <sup>25</sup> J. E. Gulley, B. G. Silbernagel u. V. Jaccarino, *J. Appl. Phys.* **40**, 1318 [1969].
- <sup>26</sup> A. Okazaki, K. C. Turberfield u. R. W. H. Stevenson, *Phys. Letters* **8**, 9 [1964].
- <sup>27</sup> F. M. Johnson u. A. H. Nethercot, Jr., *Phys. Rev.* **114**, 705 [1959].
- <sup>28</sup> C. Trapp u. J. W. Stout, *Phys. Rev. Letters* **10**, 157 [1963].
- <sup>29</sup> J. S. Smart, *J. Phys. Chem. Solids* **11**, 97 [1959].
- <sup>30</sup> J. A. Hofmann, A. Paskin, K. J. Tauer u. R. J. Weiss, *J. Phys. Chem. Solids* **1**, 45 [1956].
- <sup>31</sup> R. S. Caird, W. B. Garn, C. M. Fowler u. D. B. Thomson, *J. Appl. Phys.* **42**, 1651 [1971].
- <sup>32</sup> E. D. Jones u. K. Jefferts, *Phys. Rev.* **135**, A 1277 [1964].
- <sup>33</sup> S. Freeman, *J. Appl. Phys.* **42**, 1645 [1971].
- <sup>34</sup> D. D. Sell, R. L. Greene u. R. M. White, *Phys. Rev.* **158**, 489 [1967].