

# ESR-Untersuchungen an antiferromagnetischem CrN zum Einfluß der Temperatur auf die Austausch-Wechselwirkung

K. Dräger

Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg

und

R. Gerling

Institut für Physik, GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH.

Z. Naturforsch. **35a**, 475—482 (1980); eingegangen am 28. Februar 1980

*ESR-Investigation on Antiferromagnetic CrN Concerning the Influence of Temperature on the Exchange-Interaction*

The ESR-behaviour of antiferromagnetic and almost stoichiometric CrN is thoroughly investigated above its Néel-point. For polycrystalline samples a spectroscopic splitting factor  $g = 1.965$  and a differential line width  $\Delta B = 56.7$  mT is measured at room temperature. All resonance lines exhibit Lorentzian character to a high degree.

In the temperature range between 300 K and 520 K the ESR-intensity can satisfactorily be described by a model of local ordering. Its binding energy is computed to be about  $\Delta E = 500 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ . A more refined analysis shows a systematic change of  $\Delta E$  with temperature and a discrepancy between the Néel-point  $T_N$  and the temperature  $T_s$  characterizing a singular behaviour of the line width  $\Delta B$ . Apart from these deviations originating in a magnetic ordering of the fourth kind, the cluster-model gives an isotropic exchange between next nearest neighbours of  $J_2 = -33.2 \text{ cm}^{-1}$ . This result is confirmed by molecular field computations.

## Einleitung

Chromnitrid ist eine unpolare, nichtleitende Verbindung, die zu Abweichungen in der Stöchiometrie neigt. Viele seiner physikalischen Eigenschaften werden vom Molenbruch  $x$  der Fehlbesetzung im  $\text{CrN}_{1-x}$  beherrscht. Diese  $x$ -Abhängigkeit zeigt nach Aivazov et al. [1] das Temperaturverhalten der Thermospannung, des elektrischen Widerstandes und der Suszeptibilität. Der Molenbruch ist eine Variable, die die Untersuchungen am Chromnitrid, insbesondere seiner magnetischen Eigenschaften, sehr erschwert. CrN ist antiferromagnetisch und besitzt nach Mrozinska [2] optimale Voraussetzungen für einen magnetischen Phasenübergang der 1. Ordnung, wie er sonst nur selten zu beobachten ist.

Oberhalb der Zimmertemperatur ist Chromnitrid paramagnetisch und kristallisiert in der Struktur des NaCl-Gitters. Bei Abkühlung unter  $T_N = 286$  K treten nicht nur bei den magnetischen Eigenschaften sprunghafte Änderungen ein. Wie Corliss, Elliott und Hastings [3] durch elastische Neutronenstreuung erstmals feststellen konnten, erfolgt hier auch ein Wechsel von der kubischen zur orthorhombischen Struktur.

Sonderdruckanforderungen an Dr. K. Dräger, Universität  
Hamburg, Laufgraben 24, D-2000 Hamburg 13.

bischen Struktur (Pnma). Gleichzeitig wird unter den Spins der  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen eine spezielle antiferromagnetische Ordnung aufgebaut. Nach Anderson [4] und Van Vleck [5] spricht man von einer antiferromagnetischen Kopplung der 4. Art; Abb. 1 vermittelt einen Einblick in die Richtungsverteilung der Spins. Für den ausgedehnten Kristall findet man – vereinfachend gesprochen – eine im Vorzeichen alternierende Folge von Paaren aus je zwei ferromagnetisch gekoppelten (110)-Ebenen. Eddine,

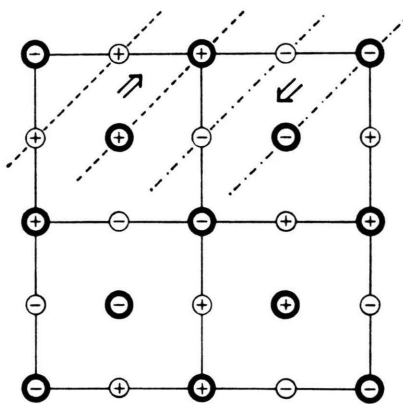


Abb. 1. Anordnung der  $\text{Cr}^{3+}$ -Spins in antiferromagnetischem  $\text{CrN}$ .

0340-4811 / 80 / 0500-0475 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

Sayetat und Bertaut [6] haben dieses Ergebnis später bestätigen können. Darüber hinaus konnten sie zeigen, daß der magnetische Phasenwechsel von einem negativen Volumensprung ( $\Delta V/V = -0.56\%$ ) begleitet wird. Periodische Temperaturprogramme, die den Néelpunkt  $T_N$  in wechselnden Richtungen überstreichen, machen zudem an den untersuchten Größen eine ansonsten unübliche Hysterese sichtbar. Phänomene dieser Art stellen in jedem Fall eine Ausnahme dar. Bean und Rodbell [7] haben den theoretischen Hintergrund dieser Erscheinung am Beispiel des ähnlich gelagerten Systems MnAs näher untersucht. Sie kommen dabei zu dem Schluß, daß ein solches Verhalten mit der Annahme erklärbar wird, daß die Austausch-Wechselwirkung linear vom relativen Volumenzuwachs abhängt.

Nun ist ein solcher Ansatz für MnAs nicht unmittelbar auf CrN zu übertragen, da hier der Übergang zu magnetischer Unordnung zusätzlich noch von einem Strukturwechsel begleitet wird. Allerdings bleibt auch für Chromnitrid der prinzipielle Zusammenhang von Bedeutung. Denn es stellt sich die Frage, ob nicht die Verknüpfung von Austausch-Wechselwirkung und thermischer Gitterexpansion auch für höhere Temperaturen Gewicht besitzt und daher zu Abweichungen von bewährten Modellvorstellungen führt.

Für diesen Aspekt sei daran erinnert, daß das magnetische Verhalten für  $T \gg T_N$  in der Regel aus der statistischen Besetzung von speziellen Termschemata abgeleitet wird, die ihrerseits – und das ist der entscheidende Punkt – als temperaturunabhängig angesehen werden, Martin [8]. Nach allem bisher Gesagten scheinen jedoch für CrN gerade diese Bedingungen nicht mehr in üblichem Umfang erfüllt zu sein.

Unsere Untersuchung gilt daher der Frage, ob und in welchem Ausmaß der paramagnetische Zustand des Chromnitrids Hinweise bietet, die unmittelbar auf eine Temperaturabhängigkeit der Austausch-Wechselwirkung schließen lassen.

### Problemstellung

Die Frage nach weiteren Folgen, die sich aus der Verknüpfung von Austausch-Wechselwirkung und Gitterexpansion gemäß Bean und Rodbell [7] ergeben, haben wir mit Hilfe der Elektronenspinresonanz untersucht. Den rein statischen Messungen ist ein dynamisches Verfahren wie die ESR schon deshalb vor-

zuziehen, weil es mehr als nur räumliche und zeitliche Mittelwerte liefert. Aus diesem Grunde erscheinen uns auch Suszeptibilitätsmessungen weniger erfolgversprechend, ganz abgesehen von ihrer geringeren Empfindlichkeit. Darüber hinaus wäre auch stets der Einfluß stöchiometrischer Abweichungen auf den Verlauf von  $\chi(T)$  zu berücksichtigen.

Nur der paramagnetische Zustand eines Antiferromagneten kann mit ESR untersucht werden, da unterhalb des Néelpunktes  $T_N$  die Austausch-Wechselwirkung zwischen den  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen so stark wird, daß nur eine kollektive Anregung des Spin-Systems möglich ist, und die Mikrowellenfrequenz der üblichen ESR-Spektrometer nicht ausreicht, um in einem geordneten Antiferromagneten die erforderlichen Spinwellen-Übergänge anzuregen [9]. Erst oberhalb der Néeltemperatur, wo die Spins thermisch entkoppelt sind, kann eine HF-Absorption am einzelnen Ion stattfinden.

Allerdings ist die Vorstellung von in jeder Hinsicht „freien“ Spins auch für Temperaturen  $T > T_N$  noch stark vereinfachend. Wie nämlich die Autoren [10, 11] u. a. am Beispiel von  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  zeigen konnten, bleibt selbst im paramagnetischen Zustand eine antiferromagnetische Restkopplung bestehen, die sich quantitativ überprüfbar im Temperaturverlauf der ESR-Intensität widerspiegelt.

Entsprechende Messungen haben wir jetzt an CrN durchgeführt mit dem Ziel, mögliche Abweichungen vom Modell der Restwechselwirkung auf den von Bean und Rodbell [7] postulierten Temperatureffekt der Austauschenergie hin zu überprüfen.

### Probendarstellung

Die beim CrN eingangs erwähnte Tendenz zu Abweichungen in der Stöchiometrie erweist sich nicht als das einzige Hindernis bei der Herstellung geeigneter Proben. Nicht minder groß ist die Gefahr, Sauerstoff in verschiedenen Stufen der Präparation einzubauen. So geben Bloch, Molland und Voiron [12] für ihre Proben einen Sauerstoffgehalt von 10% an.

Wir sind bei unserer Darstellung im wesentlichen dem von Cherezova und Kryzhanovskii [13] angegebenen Verfahren gefolgt. Metallisches Chrom wurde bei 950 °C in nachgereinigtem und über einer KOH-Kolonne getrocknetem Ammoniak für 4 Stunden getempert, das Produkt mechanisch zerkleinert und danach für 4 weitere Stunden bei gleicher Tem-

peratur behandelt. Vorsorglich war die verwendete Quarzapparatur zunächst mit Ammoniak gespült worden, um vorhandenen Sauerstoff abzuführen.

Wie dem Phasendiagramm des Systems Cr–Cr<sub>2</sub>N–CrN nach Luca und Leitnaker [14] zu entnehmen ist, sollte das von uns erstellte Produkt kaum noch Bestandteil der hexagonalen Cr<sub>2</sub>N-Phase enthalten. Mögliche Reste von Cr<sub>2</sub>N und metallischem Chrom wurden durch Lösen in 16-proz. HCl abgetrennt. Das so präparierte dunkelgraue Pulver wurde abschließend bei 100 °C getrocknet.

Die stoffliche Zusammensetzung der polykristallinen Probe wurde röntgenographisch geprüft. Im Debye-Scherrer-Diagramm konnten dabei weder die Reflexe von metallischem Chrom bzw. von Cr<sub>2</sub>N noch jene der sonst schwer zu vermeidenden, antiferromagnetischen Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Spuren nachgewiesen werden. Bei Zimmertemperatur lassen sich darüber hinaus alle Linien dem kubischen CrN-Gitter zuordnen. Die Elementarzellenabmessung beträgt  $a_0 = 4,147 \text{ \AA}$ . Die beobachteten Reflexe sind so schmal, daß bereits der (200)-Reflex bei  $2\theta = 43,6^\circ$  eine Aufspaltung durch die Kupfer-( $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$ )-Linien zeigt. Die Proben zeichnen sich demnach durch eine gute Homogenität aus. Eine Aktivierungsanalyse mit 14 MeV-Neutronen ergab einen Sauerstoffgehalt von maximal  $2 \pm 1,8\%$ .

## ESR-Messung

Die Untersuchung wurde mit einem X-Bandspektrometer der Firma Bruker durchgeführt. Bedingt durch den Quarzeinsatz einer Temperiereinheit verschiebt sich in der Regel die Arbeitsfrequenz des Gerätes geringfügig zu kleineren Werten. In unserem Fall lag sie bei 9.3 GHz.

Wie das Experiment zeigt, besteht das Resonanzspektrum bei allen untersuchten Temperaturen aus einer einzigen Linie mit dem Zentrum  $B_0$  bei 340 mT. Da die Linienbreite beträchtliche Werte erreicht, bei 300 K beobachtet man z.B.  $\Delta B = 56,7 \text{ mT}$ , ist der  $g$ -Faktor nur mit einem relativ großen Fehler festzulegen. Mit dieser Einschränkung findet man für den paramagnetischen Zustand des CrN den Wert  $g = 1,965 \pm 0,005$ . Diese Größenordnung entspricht der für das Cr<sup>3+</sup>-Ion gehegten Erwartung. Der von Chaussy, Georges *et al.* [15] aus Neutronenstreu-Experimenten abgeleitete Wert von  $g = 1,6$  konnte nicht bestätigt werden.

Im folgenden gilt unser Interesse zur Hauptsache dem Temperaturverhalten der Gesamtintensität. Dies setzt für das Resonanzsignal eine genaue Kenntnis seiner Linienführung voraus. Da nach Mori und Kawasaki [16] die paramagnetische Absorption eines Antiferromagneten im Grenzfall hoher Temperatur in ein Lorentz-Profil gemäß

$$L(B) = \frac{L_0}{1 + \frac{4}{3} \left( \frac{B - B_0}{\Delta B} \right)^2} \quad (1)$$

einmündet –  $\Delta B$  beschreibt hier die differentielle Linienbreite – haben wir alle gemessenen Resonanzsignale auf ihre Verträglichkeit mit diesem allgemeinen Profil hin geprüft.

Bezeichnet man mit  $L'(B)$  die 1. Ableitung von (1) nach dem Feld  $B$ , dann ist eine solche Aussage über das Minimum der Fehlerfunktion

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

bezüglich  $\Delta B$  zu erreichen. Hier bedeuten ( $B_i$ ,  $L'_i$ ) individuelle Wertepaare auf der real gemessenen Absorptionskurve, wie sie vom Spektrometer aufgezeichnet wird. Für die Bestimmung des mittleren Streumaßes  $S_{\min}$  nach (2) werden etwa 40 Wertepaare benutzt.

Abbildung 2 zeigt das Beispiel einer solchen Optimierung für die Temperatur  $T = 487 \text{ K}$ . Die Rechnung weist für das zugehörige Streumaß einen Wert von nur  $S_{\min} = 1,27\%$  aus. Dies ist, wenn auch zunächst nur formal, ein deutlicher Hinweis, daß das Lorentz-Profil eine gute Beschreibung für die experimentelle Resonanzkurve darstellt. Eine solche Ein-

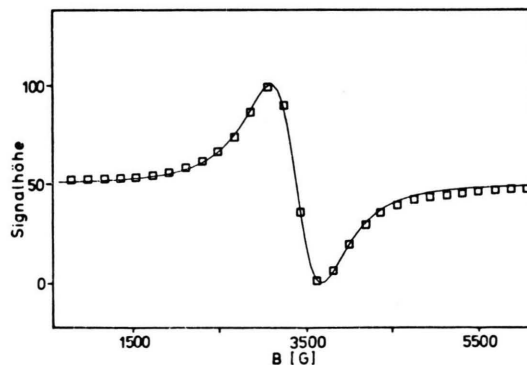


Abb. 2. Die experimentellen Werte einer CrN-Resonanzkurve für  $T = 487 \text{ K}$  im Vergleich mit dem optimalen Lorentz-Profil. Streumaß der Anpassung:  $1,3\%$ .

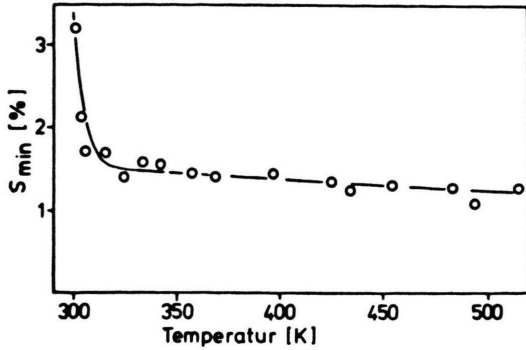


Abb. 3. Das mittlere Streumaß  $S_{\min}$  für die Lorentz-Anpassung über den vermessenen Temperaturbereich.

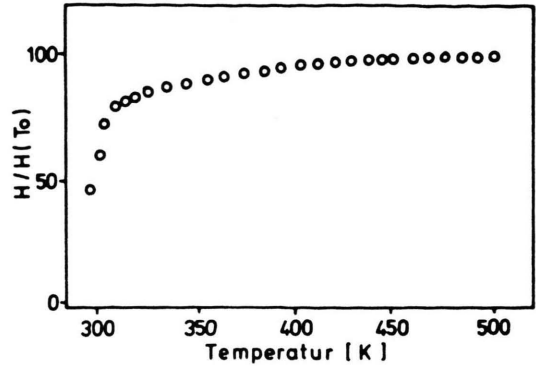


Abb. 4. Die Abhängigkeit der normierten Signalthöhe von der Temperatur für CrN.

schätzung wird auch durch andere Details bestätigt; so weicht die errechnete Linienbreite  $\Delta B_{\min}$  nur um 2,3% von dem gemessenen Wert  $\Delta B_{\text{ex}}$  ab. Insgesamt darf festgestellt werden, daß die theoretische und die experimentelle Kurve durch das Kriterium (2) sehr gut zur Deckung gebracht werden.

Die Zusammenfassung aller entsprechenden Linienformanalysen an CrN für den Temperaturbereich zwischen 300 K und 520 K haben wir in Abb. 3 dargestellt. Danach ist das mittlere Streumaß im gesamten Temperaturbereich nahezu konstant ( $S_{\min} \approx 1,5\%$ ). Erst bei 300 K schließt sich ein sehr steiler Anstieg an, der in einem späteren Abschnitt diskutiert werden soll. Abgesehen von dieser Anomalie ist die  $\text{Cr}^{3+}$ -Resonanz danach mit guter Genauigkeit durch ein Lorentz-Profil gemäß (1) dargestellt. Dieses Ergebnis erlaubt uns, für CrN die integrale Intensität  $I$  der ESR-Absorption durchgehend mit Hilfe von

$$I = k_t H (\Delta B)^2 \quad (3)$$

zu bestimmen, Blumenfeld *et al.* [17]. Hier bedeutet  $H$  die Signalthöhe der gemessenen Resonanz und  $k_t$  einen Linienformfaktor der – nach dem bisher Gesagten – als konstant angesehen werden darf.

Dieser Sachverhalt hat zur Folge, daß die ESR-Intensität im untersuchten Temperaturbereich bereits durch Angabe der Signalthöhe  $H(T)$  und der differentiellen Linienbreite  $\Delta B(T)$  vollständig beschrieben ist.

Nach Abb. 4 ist die Signalthöhe  $H$  bei hohen Temperaturen nahezu konstant. Von etwa 400 K abwärts folgt ein Bereich mit geringer Abnahme, an den sich bei 310 K das eigentliche Übergangsgebiet mit steilem Abfall anschließt.

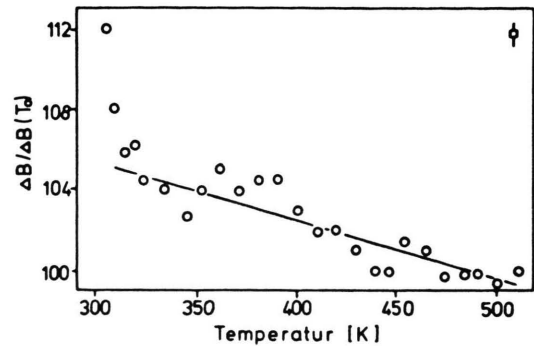


Abb. 5. Die Temperaturabhängigkeit der differentiellen Linienbreite für CrN.

Ein gegenläufiges Verhalten kennzeichnet den Temperaturverlauf der Linienbreite. Nach Abb. 5 steigt  $\Delta B$  mit fallenden Temperaturen zwischen 510 K und 320 K nahezu linear um etwa 3% an. Bei weiter abnehmender Temperatur setzt dann ein sehr steiler Anstieg ein.

Als Gemeinsamkeit mit anderen Antiferromagnetika sei hervorgehoben, daß auch für CrN die Einzelgrößen keineswegs ein Temperaturverhalten zeigen, das den Paramagnetismus von freien Spins wiedergibt. Insofern kennzeichnen Abb. 4 und Abb. 5 daher noch nicht die besonderen Eigenschaften eines Antiferromagneten der 4. Art. Ob und in welchem Umfang aber Besonderheiten auftreten, soll im folgenden an den Abweichungen gegenüber dem Clustermodell untersucht werden.

### Das Clustermodell

Das Verhalten eines Antiferromagneten in der Umgebung des Néel-Punktes läßt sich durch die Begriffe Nah- und Fernordnung charakterisieren. Die



Fernordnung wird dabei durch die Untergittermagnetisierung beschrieben und ist für  $T < T_N$  stabil. Bei Überschreiten von  $T_N$  löst sie sich spontan auf. Über die Art und Weise, wie dieser Zerfall vonstatten geht, macht nun das Clustermodell verschiedene Annahmen. So wird unterstellt, daß neben paramagnetisch freien Spins stets auch antiferromagnetisch geordnete Teilbereiche vorhanden sind. In ihnen ist noch die Nahordnung der stabilen Phase für  $T < T_N$  realisiert.

Da im ESR-Experiment nur die paramagnetisch freien Spins angesprochen werden, sollte die Intensität des Absorptionssignals ein Maß sein für die Verteilung, mit der die Spins auf den freien und den gebundenen Zustand entfallen. Bezeichnen wir mit  $\Delta E$  die Anregungsenergie, um die der freie Zustand der Spins über dem gebundenen liegt, so ergibt die genaue Rechnung [10] für den Temperaturverlauf der normierten ESR-Intensität den Ausdruck

$$Q^*(T) = \frac{T \Delta N(T)}{T_1 \Delta N(T_1)} \quad (4)$$

Hier bezeichnet  $T_1$  eine beliebige, aber feste Bezugstemperatur und  $\Delta N(T)$  die Besetzungszahldifferenz

$$\Delta N(T) = N_0 \frac{h\nu}{kT} \frac{\exp(-\Delta E/kT)}{1 + (2S+1) \cdot \exp(-\Delta E/kT)} \quad (5)$$

zwischen den an der Resonanz beteiligten Zeeman-Niveaus des Spins  $S$ .

Für einen geeigneten Wert von  $\Delta E$  kann das theoretische Ergebnis  $Q^*(T)$  dem experimentellen Intensitätsverlauf in der Form

$$Q(T) = \frac{T I(T)}{T_1 I(T_1)} \quad (6)$$

direkt gegenübergestellt werden; dabei kennzeichnet  $I(T)$  die integrale Intensität der gemessenen Resonanz nach (3). Im Fall von reinem Paramagnetismus entartet (6) zu einer horizontalen Geraden.

Für die so normierte Intensität  $Q(T)$  zeigt nun Abb. 6 die gemeinsame Darstellung von Theorie und Experiment. Im vorliegenden Fall findet man die beste Übereinstimmung mit einer Anregungsenergie von

$$\Delta E = 500 \pm 20 \text{ cm}^{-1}.$$

Der zugehörige mittlere Fehler über den gesamten Kurvenverlauf beträgt dabei 2,1%. Er kann – verglichen mit dem Gesamteffekt von ca. 45% – noch als klein angesehen werden.

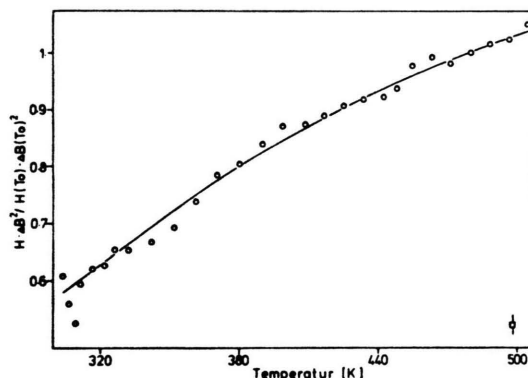


Abb. 6. Vergleich von Theorie und Experiment für die normierte ESR-Intensität  $Q$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  für CrN.

Im Rahmen dieser Wertung ist das Clustermodell somit in der Lage, das Resonanzverhalten des CrN im Temperaturbereich durchaus zufriedenstellend zu beschreiben. Gemessen an den eingangs eröffneten Erwartungen, die sich aus den von Bean und Rodbell [7] vorgestellten Überlegung ergeben, ist dieses Ergebnis aber eher überraschend. Denn der vorhergesagte Temperatureffekt bei der Kopplungsstärke ließ größere Abweichungen über den Gesamtverlauf der ESR-Intensität erwarten.

Um dennoch erste Hinweise auf die vermutete Temperaturabhängigkeit der Austausch-Wechselwirkung zu finden, ist die Auswertung der ESR-Daten erneut und in abgewandelter Weise vorgenommen worden. Einzelheiten dieses Verfahrens haben wir an anderer Stelle [18] näher beschrieben. Im Prinzip wird dabei das Clustermodell jeweils nur auf Teilbereiche der Temperatur angewandt.

Die auf diese Weise bestimmten Anregungsenergien sind in Abb. 7 gegen die Temperatur  $T$  in der Mitte des jeweiligen Teilbereiches aufgetragen wor-

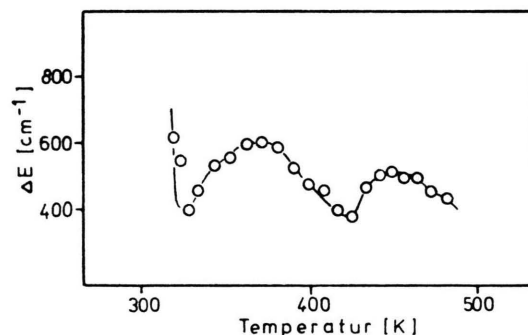


Abb. 7. Variation der Anregungsenergie  $\Delta E$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  für CrN.

den. Dabei wird – wenn auch in begrenztem Umfang – ein Einfluß der Temperatur sichtbar.

Aus der Darstellung geht hervor, daß  $\Delta E$  zwar nicht streng monoton mit fallender Temperatur zunimmt – wie dies plausible Annahmen erwarten lassen –, sondern mehr stufenförmig über Barrieren von wachsender Höhe hinweg. Diese Einschätzung trifft auch noch für den bei  $T = 320$  K gelegenen Anstieg zu und ist durch weitere Auswertungen gesichert.

Wir meinen daher auch, mit diesem Ergebnis einen Einfluß der Temperatur auf die antiferromagnetische Kopplungsstärke in CrN belegen zu können. Von großer Bedeutung ist dabei nach unserer Ansicht der Umstand, daß für diesen Schluß die spezifischen Vorgänge, die während des magnetischen Phasenwechsels stattfinden, noch keine Rolle spielen. Denn wie der Arbeit von Browne, Liddle *et al.* [19] zu entnehmen ist, laufen die verschiedenen Zweige der Hysteresekurve – und zwar sowohl für den Ausdehnungskoeffizienten  $\epsilon(T)$  wie für die Suszeptibilität  $\chi(T)$  – bereits bei  $T = 290$  K zusammen. Für höhere Temperaturen zeigen sie ein ganz reguläres Verhalten. Dieses Ergebnis scheint den Einfluß der Temperatur daher auf den engen Bereich der magnetischen Phasenumwandlung zu begrenzen.

ESR-spektroskopisch sind übrigens auch im Bereich des Phasenüberganges bemerkenswerte Beobachtungen zu verzeichnen. So ist das „Restsignal“ der CrN-Resonanz (Abb. 8) im interessierenden Intervall von  $280 \leq T \leq 290$  K nicht durch drastische Änderungen, sondern durch einen konstanten Verlauf gekennzeichnet. Ein solches Verhalten widerspricht recht allgemeinen Vorstellungen, Browne, Mills *et al.* [20], die von einfachen Antiferromagne-

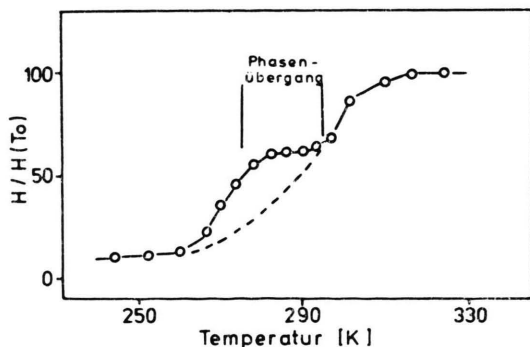


Abb. 8. Temperaturverlauf der Signalhöhe von CrN im Nahbereich des magnetischen Phasenüberganges.

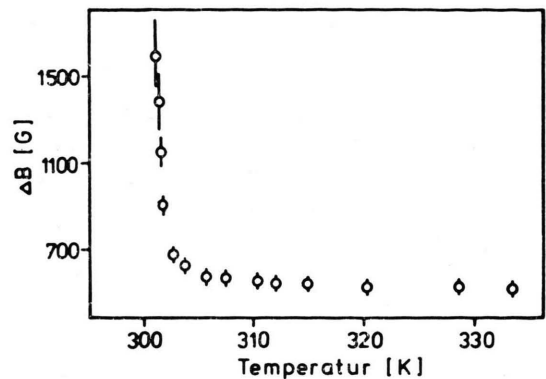


Abb. 9. Temperaturverlauf der differentiellen Linienbreite  $\Delta B$  in CrN bei Annäherung an den singulären Punkt  $T_s$ .

tika wie  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [21, 22] oder  $\text{MnF}_2$  [23, 24] ausnahmslos erfüllt werden.

In diese Feststellung kann auch das Temperaturverhalten der differentiellen Linienbreite für Chromnitrid eingeschlossen werden. Wie der Abb. 9 zu entnehmen ist, beginnt der steile Anstieg von  $\Delta B$  mit fallender Temperatur nicht erst, wie sonst üblich, kurz vor Erreichen der Néel-Temperatur, d. h. hier bei  $T_N = 286$  K. Vielmehr beobachtet man den singulären Anstieg bereits für die Temperatur  $T_s \approx 300$  K. Ein solches Resultat wird aber von keiner Theorie der Linienverbreiterung vorhergesagt, Mori und Kawasaki [16], Mori [25], Kawasaki [26].

Andererseits besteht über den singulären Charakter von  $\Delta B$  für  $T \rightarrow T_s$  wenig Zweifel, da die Linienbreite – soweit sie messend verfolgt werden kann – über ein Intervall von nur  $\Delta T = 4$  K um fast das 3-fache zunimmt und damit analytisch durch Ansätze der Form  $(T - T_s)^{-\beta}$  mit  $\beta > 0$  beschrieben werden kann, die u. a. von Burgiel und Strandberg [23] erfolgreich für  $\text{MnF}_2$  verwandt worden sind.

Die Einschätzung, daß die Temperatur  $T_s$  einen singulären Punkt für  $\Delta B$  darstellt, wird übrigens auch durch das Temperaturverhalten der Linienform unterstrichen. Wie der Abb. 3 zu entnehmen ist, erreicht nämlich auch hier das mittlere Streumaß  $S_{\min}$  den erwähnten steilen Anstieg mit fallender Temperatur, der gleichbedeutend ist mit einem Verlust an Lorentz-Charakter.

Um das Ungewöhnliche dieses Resultates nochmals zu verdeutlichen, sei daran erinnert, daß demgegenüber alle uns bekannten Suszeptibilitätsmessungen [1, 3, 12, 13, 27] – selbst jene überaus genauen von Brown, Liddle *et al.* [19] – im Be-

reich der Temperatur  $T_s$  nahezu Temperaturunabhängigkeit ergaben. Insofern legt die im ESR-Experiment gemessene Linienbreite  $\Delta B$  eine besondere Eigenschaft des Chromnitrids frei. Die Diskrepanz von 14 K zwischen der singulären Temperatur  $T_s$  und der Néel-Temperatur  $T_N$  kann als weitere Folge des Einflusses angesehen werden, den hier die Temperatur auf die Austausch-Wechselwirkung der Chrom-Ionen nimmt.

### Vergleichende Betrachtung

Im folgenden wird der Versuch unternommen, die verschiedenen Modellvorstellungen zur lokalen Kopplung in ihren Aussagen über die wirksame Austausch-Wechselwirkung wertend gegenüberzustellen. Wir betrachten zunächst die Molekularfeldnäherung. Von Néel [28] ist sie erstmals auf den Fall eines Antiferromagneten mit nur zwei Untergittern angewendet worden. Die Erweiterung auf kompliziertere Systeme mit mehreren Untergittern kommt aber dennoch mit den gleichen Formeln aus, wenn die auftretenden Begriffe etwas allgemeiner gefaßt werden, Keffer [29].

Bezeichnet man mit  $z_{ab}$  und  $J_{ab}$  die Anzahl und die Kopplungsstärke antiparalleler Spins, dagegen mit  $z_{aa}$  und  $J_{aa}$  die Anzahl und Kopplungsstärke paralleler Spins, so ergibt die Molekularfeldnäherung für die Néel-Temperatur  $T_N$  den Ausdruck

$$T_N = [2 S(S+1)/3 k] \cdot (-z_{ab} J_{ab} + z_{aa} J_{aa})$$

und gleichzeitig für die Curie-Temperatur  $\theta$  den Ausdruck

$$\theta = [2 S(S+1)/3 k] (-z_{ab} J_{ab} - z_{aa} J_{aa}).$$

Für einen kubischen f.c.c.-Antiferromagneten der 4. Art, wie ihn Chromnitrid darstellt, werden dabei die Kopplungen  $z_{ab} J_{ab}$  und  $z_{aa} J_{aa}$  eines beliebigen Spins  $S$  nach Keffer [29] durch

$$\begin{aligned} z_{ab} J_{ab} &= 6 J_{nn} + 4 J_{nnn}, \\ z_{aa} J_{aa} &= 6 J_{nn} + 2 J_{nnn} \end{aligned}$$

wiedergegeben, wobei  $J_{nn}$  die Konstante der Austausch-Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn und  $J_{nnn}$  jene zwischen übernächsten Nachbarn beschreibt. Die jeweilige Zahl dieser Nachbarn ist auch aus der in Abb. 1 wiedergegebenen Struktur des CrN abzuzählen.

Bei bekannten Werten für  $T_N$  und  $\theta$  erlauben diese Beziehungen,  $J_{nn}$  und  $J_{nnn}$  im Rahmen der Molekularfeldtheorie zu bestimmen. Mit der von

Bloch, Mollard und Voiron [12] angegebenen Curie-Temperatur  $\theta = -2600$  K sowie dem mehrfach bestätigten Wert [6, 15, 19, 20]  $T_N = 286$  K ermittelt man:

$$J_{nn} = -40,4 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad J_{nnn} = -39,8 \text{ cm}^{-1}.$$

Danach liegt die Wechselwirkung mit den Spins der nächsten und übernächsten Nachbarschaft in vergleichbarer Größenordnung vor. Diese Eigenschaft wird übrigens auch an antiferromagnetischem MnO beobachtet – Collins [30] sowie Lines und Jones [31] – und kann als Folge der gemeinsamen kristallographischen (fcc)-Struktur gewertet werden. Insofern entspricht auch Chromnitrid den allgemeinen Erwartungen.

Um in diesem Rahmen die Ergebnisse unserer ESR-Messung diskutieren zu können, müssen wir auf eine Arbeitshypothese zurückgreifen, die Smart [32] erfolgreich eingeführt hat, um das Nahordnungsverhalten in Antiferromagneten zu beschreiben. Sie besagt, daß sich – in 1. Näherung – die Wirkungen der nächsten Nachbarn genau dann kompensieren, wenn es gleich viele mit paralleler wie mit antiparalleler Orientierung bezogen auf den zentralen Spin gibt.

Wie aus der magnetischen Struktur (Abb. 1) abzulesen ist, wird diese Bedingung von CrN im geordneten Zustand erfüllt; es gibt sechs  $\oplus$ - und sechs  $\ominus$ -Spins. Nach Smart wird auf Grund dieser Tatsache die entscheidende antiferromagnetische Kopplung daher allein von den Spins der übernächsten Nachbarn aufrechterhalten. Betrachten wir deren Richtungsverteilung, so besitzt etwa ein zentraler  $\ominus$ -Spin neben vier  $\oplus$ -Spins noch zwei weitere  $\ominus$ -Spins um sich herum.

Wenn wir die obige Argumentation zur Wechselwirkung nunmehr auch auf die Spins der 2. Sphäre anwenden, so folgt, daß die antiferromagnetische Kopplung im Nahbereich letztlich nur von zwei Spins getragen wird, da sich die anderen vier in ihrer Wirkung auf den zentralen Spin gerade kompensieren.

Mit diesem Postulat wenden wir uns nunmehr der Frage zu, durch welche Paar-Wechselwirkung die nahezu konstante Anregungsenergie  $\Delta E = 500 \text{ cm}^{-1}$  im ESR-Experiment zustande kommt. Bereits für andere Verbindungen hatten wir nachweisen können [10, 33], daß zwischen der wirksamen Paar-Kopplung, gekennzeichnet durch  $J_2$ , der Zahl  $z_2$  äquivalenter Spins und der Anregungsenergie  $\Delta E$  die Be-

ziehung besteht

$$\Delta E = 2 z_2 S(S+1) J_2.$$

Für Chromnitrid ergibt sich aus diesem Ansatz die effektive, antiferromagnetische Kopplung zu  $J_2 = -33,2 \pm 1,3 \text{ cm}^{-1}$ . Der Vergleich von  $J_2$  und  $J_{\text{nnn}}$  zeigt in der Größenordnung weitgehend Übereinstimmung. Damit erscheint zumindest unsere An-

nahme über die Zahl der Spins, die auch für  $T > T_N$  den Zustand der Nahordnung stabilisieren, weitgehend gesichert. Im Detail sind allerdings Abweichungen von 20% zu konstatieren, die neben den Vereinfachungen der Molekularfeldnäherung sicher auch die besonderen Eigenschaften eines Antiferromagneten widerspiegeln, der kubisch und von 4. Art ist.

- [1] M. I. Aivazov, I. A. Domashnev, S. V. Gurov u. T. V. Rezhikova, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy* **9**, 600 (1973).
- [2] A. Mrozińska, J. Przystawa u. J. Solyom, *Phys. Rev. B* **19**, 331 (1979).
- [3] L. M. Corliss, N. Elliott u. J. M. Hastings, *Phys. Rev.* **117**, 929 (1959).
- [4] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **79**, 705 (1950).
- [5] J. E. Van Vleck, *J. Phys. Rad.* **12**, 262 (1951).
- [6] M. N. Eddine, F. Sayetat u. E. F. Bertaut, *C.R. Acad. Sci. Paris B* **269**, 574 (1969).
- [7] C. P. Bean u. D. S. Rodbell, *Phys. Rev.* **126**, 104 (1962).
- [8] D. H. Martin, *Magnetism in Solids*, The M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts 1967.
- [9] C. Kittel, *Phys. Rev.* **82**, 565 (1951).
- [10] K. Dräger, *Ber. Bunsengesell.* **79**, 996 (1975).
- [11] K. Dräger u. R. Gerling, *Phys. Stat. Sol. (a)* **38**, 547 (1976).
- [12] D. Bloch, P. Mollard u. J. Voiron, *Comptes Rendus* **269 B**, 553 (1969).
- [13] L. A. Cherezova u. B. P. Kryzhanovskii, *Opt. Spektrosk.* **34**, 414 (1973).
- [14] J. P. De Luca u. J. M. Leitnaker, *J. Amer. Ceram. Soc.* **56**, 126 (1973).
- [15] J. Chaussy, R. Georges, P. Mollard u. J. Voiron, *J. Physique (C 1)* **32**, 977 (1971).
- [16] H. Mori u. K. Kawasaki, *Prog. Theoret. Phys.* **28**, 971 (1962).
- [17] L. A. Bljumenfeld, W. W. Wojewodski u. A. G. Semjonov, *Die Anwendungen der paramagnetischen Elektronenresonanz in der Chemie*, Akadem. Verlagsgesell. 1966, S. 111.
- [18] K. Dräger u. R. Gerling, *Z. Naturforsch.* **32a**, 1186 (1977).
- [19] J. D. Browne, P. R. Liddell, R. Street u. T. Mills, *Phys. Stat. Sol.* **1a**, 715 (1970).
- [20] J. D. Browne, T. Mills, A. J. Dempster u. R. Street, *J. Physique (C 1)*, **32**, 974 (1971).
- [21] T. R. Mc Guire, E. J. Scott u. F. M. Grannis, *Phys. Rev.* **102**, 1000 (1956).
- [22] L. Pintschovius u. W. Gunsser, *Z. Phys. Chem. N.F.* **100**, 83 (1976).
- [23] J. C. Burgiel u. M. W. P. Strandberg, *J. Phys. Chem. Sol.* **26**, 865 (1965).
- [24] M. S. Seehra, *J. Appl. Phys.* **42**, 1290 (1971).
- [25] H. Mori, *Progr. Theor. Phys.* **30**, 576 (1963).
- [26] K. Kawasaki, *Progr. Theor. Phys.* **39**, 285 (1968).
- [27] M. Mekata, H. Yoshimura u. H. Takaki, *J. Phys. Soc. Japan* **33**, 62 (1972).
- [28] L. Néel, *Ann. Phys.* **18**, 5 (1932).
- [29] F. Keffer, *Handbuch der Physik*, Bd. 18/2, Springer-Verlag, Berlin 1966, S. 95.
- [30] M. E. Collins, *Proc. Intern. Conf. Magnetism Nottingham 1965*, S. 319.
- [31] M. E. Lines u. E. D. Jones, *Phys. Rev.* **139**, A 1313 (1965).
- [32] J. S. Smart, in: *Magnetism III*, Editor Rado/Suhl, Academic Press 1963, S. 63.
- [33] K. Dräger, *Z. Naturforsch.* **32a**, 163 (1977).