

# Der Einfluß unmagnetischer Dotierungen auf die ESR-Linienbreite von antiferromagnetischen Verbindungen

K. Dräger

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

und R. Gerling

Institut für Physik, GKSS-Forschungszentrum Geesthacht

Z. Naturforsch. **36a**, 1233–1238 (1981); eingegangen am 21. September 1981

## *The Influence of Non-Magnetic Dopants on the ESR Line Width of Antiferromagnetic Compounds*

ESR spectra of doped antiferromagnetic compounds exhibit a concentration-dependent line width  $\Delta B(x)$ . We have investigated polycrystalline samples of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  doped with  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . For temperatures  $T$  sufficiently high above the Néel point  $T_N$  and for concentrations  $x \leq 10\%$ , the experimental values of  $\Delta B$  show a linear dependence on  $x$ .

This behaviour deviates from theoretical predictions based on the method of second moments. Starting with other reasonable assumptions, we have developed a statistical model of resonance that describes  $\Delta B(x)$  as a linear function of  $x$ . Moreover this allows us to deduce that as far as antiferromagnetic  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  is concerned, the dopants  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  are distributed homogeneously throughout the lattice sites.

## Einleitung

Die ESR-Linienbreite paramagnetischer Ionen — hier insbesondere die von  $\text{Cr}^{3+}$  — ist vor allem in den Grenzfällen geringer [1–3] und hoher [4–6] Konzentration untersucht worden. Diese Beschränkungen dienen dem Ziel, die wirksamen Verbreiterungsmechanismen möglichst gesondert und nicht in gegenseitiger Überlagerung darzustellen. Als unerwünscht gelten unter diesem Aspekt auch jene Folgen, die durch eine strukturelle Unverträglichkeit der Ausgangskomponenten bedingt sind. Sie treten vorzugsweise dort auf, wo die Stabilitätsbereiche unterschiedlicher Strukturen aufeinanderstoßen, im allgemeinen also bei höheren Dotierungen. Die ESR-Linienbreite ist unter diesen Umständen, besonders bei polykristallinen Proben, keine eindeutig bestimmbare Größe mehr.

Die vorliegende Untersuchung beschreibt das Verhalten der ESR-Linienbreite von antiferromagnetischen Verbindungen, die mit einer diamagnetischen Komponente verdünnt worden sind. Aus den soeben genannten Gründen haben wir dabei nur Dotierungen bis 20% berücksichtigt. Qualitativ und als Folge der diamagnetischen Verdünnung

beobachtet man dann im ESR-Spektrum eine Abnahme der ESR-Linienbreite.

Ein solches Verhalten ist von Kittel und Abrahams [7] auf der Grundlage der von van Vleck [8] entwickelten Momentenmethode vorausgesagt worden. Sie konnten zeigen, daß — zumindest bei fehlender Austausch-Wechselwirkung — das 2. Moment einer Resonanzlinie linear mit wachsender Konzentration der unmagnetischen Komponente abnimmt. Für die Linienbreite folgt daraus ein Wurzelgesetz. Einen solchen Zusammenhang diskutieren auch Abragam und Bleaney [9].

Ein experimenteller und quantitativer Nachweis für diese Abhängigkeit in Festkörpern ist unseres Wissens aber noch nicht erreicht worden. Vordergrund spielen dabei auch präparative Einzelheiten eine Rolle, weil sie in der Lage sind, die Reproduzierbarkeit der Proben und Messungen durchaus zu beeinträchtigen. Als Beispiel kann  $\text{MnF}_2$  erwähnt werden. Bereits für die reine Verbindung werden Werte der ESR-Linienbreite gefunden, die — je nach Herstellungsverfahren [10] — um 17% voneinander abweichen.

Die vorliegende Arbeit ist in zwei Abschnitte gegliedert. Im ersten Teil stellen wir den gemessenen Konzentrationsverlauf der Linienbreite dar, wie er an der dotierten, chemisch sehr stabilen, antiferromagnetischen Verbindung  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  vorgefunden worden ist. Im zweiten Teil entwickeln wir ein

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

0340-4811 / 81 / 1100-1233 \$ 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.

einfaches statistisches Modell der Resonanzabsorption, das im Vergleich zum zitierten Wurzelgesetz eine verbesserte quantitative Beschreibung gestattet, soweit es um den Einfluß der Dotierung auf die Linienbreite der ESR geht.

### Experimentelles

Für die Untersuchung ist  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  wegen seiner hohen Stöchiometrie und seiner thermischen Stabilität ausgewählt worden. Als diamagnetische Dotierung eignen sich besonders  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , da die Wertigkeit der Kationen einen elektro-neutralen Einbau in das antiferromagnetische Grundgitter gestattet. Für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  spricht dabei besonders die übereinstimmende Raumgruppe ( $R\bar{3}c$ ), während von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  immerhin bekannt ist, daß es — bis zu einem Gehalt von 32% — noch isomorph in das Korundgitter von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  eingebaut wird [11].

Alle Proben sind polykristallin und aus den Nitraten hergestellt worden. Für die dotierten Proben wurden die jeweiligen Salze gemeinsam in Lösung gebracht, danach eingetrocknet und bei 250 °C zersetzt. Der Rückstand wurde gemörsert und bei 1100 °C für 24 Stunden getempert. Die so dargestellten Proben [12] zeigen bei weiterem Sintern keine Gewichtsverluste mehr; sie sind gut kristallin und haben einen mittleren Durchmesser von 2000 Å.

Die von uns vorgenommenen ESR-Messungen sind an einem X-Band-Spektrometer ER 200tt von Bruker durchgeführt worden. Für die notwendige Temperaturregelung wurde die  $T$ -Kontrolleinheit E 257 von Varian verwendet. Die Temperaturmessung erfolgte über ein Thermoelement, das zusätzlich in das Probenröhrchen (Quarz) eingeführt worden war.

Alle Proben zeigen ein relativ breites Absorptionssignal mit einer differentiellen Linienbreite  $\Delta B$  unter 500 G. Als bedeutsam ist anzumerken, daß für alle Dotierungen im Bereich  $x \leq 20\%$  und bei allen Temperaturen zwischen 310 K und 510 K die vermessenen Resonanzlinien sehr genau dem Lorentz-Profil entsprechen, Gerling [13].

### Einfluß der magnetischen Phasenumwandlung

Um verbindliche Aussagen über den Einfluß machen zu können, den eine diamagnetische Dotierung auf die ESR-Linienbreite von Antiferro-

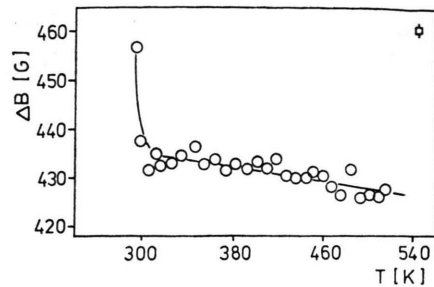


Abb. 1. ESR-Linienbreite einer dotierten  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Probe in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$ ; die Konzentration der  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Dotierung beträgt 6 at.-%.

magnetika nimmt, muß vor allem die magnetische Phasenumwandlung beachtet werden. Diese Notwendigkeit folgt aus der Tatsache, daß die Linienbreite  $\Delta B$  sowohl von der Temperatur als auch von der Konzentration abhängt.

Abb. 1 beschreibt am Beispiel einer mit  $x = 6$  at.-%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  dotierten  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Probe die hier angesprochene Problematik. Der dargestellte Temperatur-Verlauf der Linienbreite  $\Delta B$  ist gekennzeichnet durch einen steilen Abfall im Bereich der magnetischen Phasenumwandlung  $T_N(x) \sim 300$  K, an den sich ein asymptotischer Auslauf geringer Neigung von 3% auf  $\Delta T = 200$  K anschließt. Ein solcher Zusammenhang wird qualitativ bei allen Dotierungen angetroffen mit dem entscheidenden Unterschied, daß sich das Kurvenbild einer höheren Konzentration insgesamt nach links zu den tieferen Temperaturen verschiebt.

Um beide Effekte in ihrer Wirkung auf  $\Delta B$  voneinander zu trennen, reicht es daher nicht aus, die Messungen bei beliebiger, wenn auch konstanter Temperatur durchzuführen. Vielmehr muß sichergestellt sein, daß die für alle Proben einheitliche Bezugstemperatur in hinreichend großer Entfernung von der jeweiligen Néel-Temperatur  $T_N(x)$  gewählt wird. Im anderen Fall überlagert sich der schwächeren Konzentrationsabhängigkeit der sehr viel stärker ausgeprägte Vorgang der Phasenumwandlung. Dabei kommen erhebliche Verfälschungen zustande. Wir gehen darauf später ein.

### Konzentrationsabhängigkeit von $\Delta B$

Reines  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  hat eine Néel-Temperatur von  $T_N = 307$  K. Aus den soeben vorgetragenen Gründen kommt daher als Bezugstemperatur für die Messung

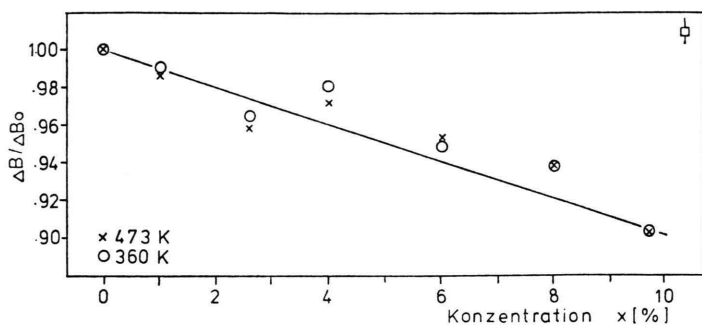


Abb. 2. ESR-Linienbreite von dotiertem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit von der  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Konzentration  $x$ . Als Meßtemperaturen treten auf  $T_1 = 360$  K und  $T_2 = 473$  K. Die relativen Angaben sind bezogen auf die zugehörigen Werte des reinen Materials mit  $\Delta B(0) = 455$  G für  $T_1$  bzw.  $\Delta B(0) = 449$  G für  $T_2$ . — Kurve gemäß Relation (1) des Modells.

der Linienbreite erst ein Wert oberhalb von 350 K in Frage. Das von uns gewählte System  $(1-x)\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$  haben wir unter dieser Nebenbedingung untersucht.

Unsere ESR-Messungen erfassen dabei Ga-Dotierungen im Bereich von  $0 \leq x \leq 10$  at.-%. Abbildung 2 stellt als Ergebnis die relativen Linienbreiten  $\Delta B(x)/\Delta B(0)$  in Abhängigkeit von der Konzentration  $x$  dar. Die Graphik enthält die Angaben für zwei verschiedene Temperaturen, nämlich  $T_1 = 360$  K und  $T_2 = 473$  K. In beiden Fällen wird der gleiche Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit für  $\Delta B$  gefunden. Dieses Resultat zeigt zunächst, daß die Bezugstemperaturen  $T_1$  und  $T_2$  hinreichend weit von den Punkten der magnetischen Phasenumwandlung entfernt liegen.

Die zu beobachtende Abnahme der Linienbreite  $\Delta B$  mit wachsender Konzentration  $x$  läßt sich darüber hinaus sehr gut durch den Ansatz

$$\Delta B(x) = (1-x)\Delta B(0) \quad (1)$$

beschreiben. Für ihn werden wir im folgenden eine theoretische Begründung liefern. In Abb. 2 wird dieser Zusammenhang durch den glatten Kurvenzug repräsentiert. Der Ansatz (1) erfaßt dabei den Einfluß der Ga-Dotierung in sehr allgemeiner Weise — nämlich nur durch die Tatsache, daß an einer relativ begrenzten Zahl von Kationengitterplätzen die  $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{Cr}^{3+}$ -Wechselwirkung unterbrochen wird. Die Fremdionen treten praktisch nur als harte, positiv geladene Kugeln in Erscheinung.

Für eine solche Vereinfachung sprechen gute Gründe. Gleichwohl soll hier aber geprüft werden, ob sie durch das Experiment auch gestützt wird. Wir haben dazu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dotiert und wie zuvor das Verhalten der Linienbreite mit wachsender Konzentration untersucht. Die Messungen sind

bei  $T = 450$  K durchgeführt worden. Der Konzentrationsbereich wurde auf  $0 \leq x \leq 20$  at.-% erweitert, um in den Vergleich von Theorie und Experiment auch die auftretenden Tendenzen mit einzubeziehen.

Abbildung 3 faßt alle Ergebnisse zusammen. Danach weisen die experimentellen Linienbreiten gegenüber dem Ansatz (1) tatsächlich Abweichungen auf, die einen individuellen Einfluß der unmagnetischen Komponente bzw. ihres Kations auf das Resonanzverhalten der  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen belegen. Andererseits wird aber deutlich, daß die Konzentrationsabhängigkeit der Linienbreite nach (1) den tatsächlichen Verlauf wesentlich zutreffender beschreibt als das von Kittel und Abrahams [7] mit der Momentenmethode abgeleitete Wurzelgesetz für  $\Delta B$  (gestrichelte Kurve). Wir werden uns daher zunächst mit den Voraussetzungen und zusätzlichen Annahmen beschäftigen, die auf die Relation (1) führen.

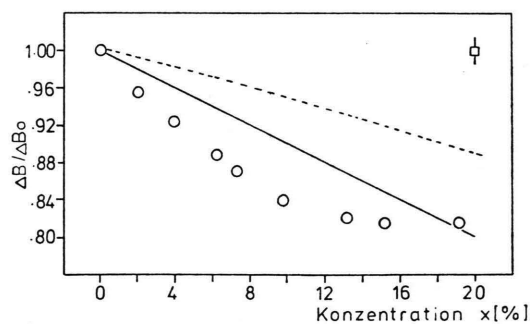


Abb. 3. ESR-Linienbreite von dotiertem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit von der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration  $x$ . Die relativen Angaben sind bezogen auf den Wert  $\Delta B(0) = 450$  G für  $T = 400$  K. — Ausgezogene Kurve gemäß Relation (1) des Modells, gestrichelte Kurve nach Theorie von Kittel und Abrahams [7].

### Modellbeschreibung

Ausgangspunkt unserer Überlegungen sind vereinfachende Annahmen über den Verbreiterungsmechanismus im undotierten antiferromagnetischen Material. Wir unterstellen, daß die gemessene Linienbreite  $\Delta B$  im wesentlichen aus einer nicht-trivialen Überlagerung von den Dipol- und Austauschfeldern resultiert, der jedes paramagnetische Ion im Zentrum seiner  $z$  nächsten Nachbarn ausgesetzt ist. Unter diesem Aspekt kann die Linienbreite als Ergebnis von insgesamt  $z$  Paar-Wechselwirkungen aufgefaßt werden. Der Anteil eines einzelnen Paares am Zustandekommen der Gesamtliniensbreite  $\Delta B$  läßt sich demzufolge durch  $(1/z)\Delta B$  beschreiben. Dieses Ergebnis setzt die Äquivalenz der nächsten Nachbarn im Raumgitter voraus.

Im Fall eines dotierten antiferromagnetischen Systems ist die Ausgangssituation insofern geändert, als um einen beliebigen, zentral gedachten Spin nicht mehr genau  $z$  weitere Spins in der nächsten Nachbarschaft auftreten. Denn von den  $z$  nächsten Kationenplätzen können prinzipiell  $j$  auch mit Ionen der diamagnetischen Komponente besetzt sein. Für  $j$  können die Zahlen von 0 bis  $z$  auftreten.

Durch die Besetzungszahl  $j$  — so meinen wir — ist für jedes paramagnetische Ion die Konfiguration seiner nächsten Umgebung ausreichend gekennzeichnet. Diese Modellvorstellung legt im folgenden den Rahmen fest, durch den wir das Verhalten der Linienbreite beschreiben wollen. Sie betont den überragenden Einfluß der nächsten Nachbarschaft.

Zunächst betrachten wir die Verhältnisse in einer beliebigen Konfiguration „ $j$ “. Hier tragen nicht mehr  $z$ , sondern nur noch  $(z-j)$  Paar-Wechselwirkungen zwischen paramagnetischen Ionen zur Linienverbreiterung bei. Die Linienbreite  $\Delta B(j)$  all jener Spins, die im Zentrum einer Konfiguration „ $j$ “ sitzen, beträgt demnach

$$\Delta B(j) = (z-j)(1/z)\Delta B(0). \quad (2)$$

Im folgenden verfahren wir so, wie wenn das Resonanzverhalten einer dotierten antiferromagnetischen Probe durch die Überlagerung der Absorptionen aus den verschiedenen Konfigurationen beschrieben werden kann. Dazu unterstellen wir, daß die Absorptionskurve von paramagnetischen Ionen im Zentrum der Konfiguration „ $j$ “ durch ein Lorentz-Profil gemäß

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

mit  $\alpha = 2/\sqrt{3}$  dargestellt werden kann. Die integrale Intensität unter einem solchen Absorptionsprofil beträgt dann

$$I(j) = \left( \frac{\pi}{\alpha} \right) \Delta B(j) L(j). \quad (4)$$

Für die Gesamtintensität aus allen Konfigurationen folgt mit (4) sowie aufgrund der Additivität der  $I(j)$

$$I_{\text{ges}} = \sum_{j=0}^z \left( \frac{\pi}{\alpha} \right) \Delta B(j) L(j). \quad (5)$$

Von diesem Ergebnis wird nun im Rahmen des Modells erwartet, daß es mit der integralen Intensität  $I(x)$  der tatsächlich gemessenen Absorptionskurve

$$L(x, B) = \frac{L(x)}{1 + \left( \frac{B - B_0}{\Delta B(x)} \right)^2 \alpha^2} \quad (6)$$

übereinstimmt, d. h. es soll gelten

$$I_{\text{ges}} = I(x). \quad (7)$$

Da nach Gerling [13] für  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Proben mit Dotierungen  $x \leq 20\%$  immer der Kurventyp (6) realisiert ist, folgt unter Beachtung von

$$I(x) = \left( \frac{\pi}{\alpha} \right) \Delta B(x) L(x) \quad (8)$$

aus dem Ansatz (7) das vorläufige Ergebnis

$$\Delta B(x) L(x) = \sum_{j=0}^z \Delta B(j) L(j). \quad (9)$$

Zur weiteren Ausführung bezeichnen wir mit  $N_0$  die Gesamtzahl aller Kationenplätze in einer vorgegebenen Probe, mit  $N_x$  die Zahl der von den diamagnetischen Ionen eingenommenen Gitterplätze und mit  $N_y$  die Zahl der mit paramagnetischen Ionen besetzten Gitterplätze. Dann gilt wegen

$$N_0 = N_x + N_y \quad (10)$$

für die jeweilige Dotierung

$$x = N_x/N_0 \quad \text{bzw.} \quad y = N_y/N_0. \quad (11)$$

In der Darstellung (11) beschreibt  $x$  die einfache Wahrscheinlichkeit, auf einem beliebigen Kationenplatz ein diamagnetisches Ion anzutreffen. Entsprechendes gilt für  $y$  und ein paramagnetisches Ion.



Mit den Einzelwahrscheinlichkeiten nach (11) errechnet sich dann die komplexere Wahrscheinlichkeit  $W(j)$ , in der Umgebung eines beliebigen paramagnetischen Ions die Konfiguration „ $j$ “ anzutreffen, zu

$$W(j) = \binom{z}{j} x^j y^{z-j}. \quad (12)$$

Der Binominalfaktor berücksichtigt dabei die Äquivalenz der  $z$  verschiedenen Gitterpositionen. Aus (12) folgt für die Zahl der statistisch möglichen paramagnetischen Konfigurationen  $N(j)$  in einer durch (10) vorgegebenen Probe

$$N(j) = N_y W(j). \quad (13)$$

Mit diesem Ergebnis lassen sich unsere bisherigen Aussagen zur Intensitätsverteilung weiter verschärfen. Denn es ist naheliegend, die Normierung  $L(j)$  der Absorptionskurve gemäß (3) in linearer Abhängigkeit von der Anzahl jener paramagnetischen Ionen zu sehen, die der durch „ $j$ “ gekennzeichneten Konfiguration angehören; also

$$L(j) = \rho N(j) \quad (14)$$

und  $\rho$  ist eine für alle gemeinsame apparative Konstante. Entsprechend verläuft die Argumentation für die dotierte Probe als Ganzes. Die Normierung  $L(x)$  in (6) wird als proportional zur Zahl aller an der Resonanz beteiligten paramagnetischen Ionen in der Probe angesehen; mithin

$$L(x) = \rho N_y. \quad (15)$$

Mit (13), (14) und (15) folgt dann aus (9) unmittelbar

$$\Delta B(x) = \sum_{j=0}^z \Delta B(j) W(j). \quad (16)$$

In dieser Form präsentiert sich die aktuelle Linienbreite als Mittelwert  $\overline{\Delta B}$  aus den Beträgen  $\Delta B(j)$  der beteiligten Konfigurationen und ihren statistischen Häufigkeiten  $W(j)$  im Kristallverband.

Mit (2), (10) und (12) sowie unter Beachtung der Identität

$$x(x+y)^{z-1} = \sum_{j=0}^z \binom{z-1}{j} x^j y^{z-1-j} \quad (17)$$

folgt dann aus (16) das bereits unter (1) diskutierte Resultat

$$\Delta B(x) = (1-x) \Delta B(0).$$

Eine ergänzende Bewertung werden wir im Rahmen der allgemeinen Diskussion vornehmen.

## Allgemeine Diskussion

Das hier vorgestellte Modell zum Verhalten der ESR-Linienbreite gegenüber Dotierungen ist in der Lage, die experimentellen Ergebnisse gut zu beschreiben. Während im Fall der  $\text{Ga}^{3+}$ -Dotierung nur statistische Abweichungen beobachtet werden, kommt für die  $\text{Al}^{3+}$ -Dotierung auch eine systematische Tendenz ins Spiel. Da beide Kationen die Ladungsneutralität des Wirtsgitters wahren und überdies eine abgeschlossene Schale aufweisen, ergeben sich zunächst nur Unterschiede in der Geometrie.

Nach Shannon und Prewitt [14] stimmen die Radien von  $\text{Cr}^{3+}$ - und  $\text{Ga}^{3+}$ -Ionen mit 0,63 Å bzw. 0,62 Å so gut überein, daß man bei ihnen von einer verzerrungsfreien Substitution sprechen kann.  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen haben dagegen mit  $r = 0,51$  Å einen um 19% geringeren Radius. Sie können daher das Raumangebot in den Lücken des Sauerstoffuntergitters nur begrenzt ausfüllen. Allerdings verschafft dieser Sachverhalt noch keinen Einblick in die Mechanismen, die bei einer  $\text{Al}^{3+}$ -Dotierung zu der verstärkten Abnahme von  $\Delta B$  führen.

Der hier diskutierte Effekt (Abb. 3) ist dabei deutlich zu unterscheiden von der stark überproportionalen Abnahme der Linienbreite, über die Gunßer et al. [4] für  $\text{Al}^{3+}$ -dotiertes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  berichtet haben. Sie finden bei Konzentrationen  $x \leq 10\%$  Werte für  $\Delta B$  vor, die zum Teil weit über 500 G liegen. Diese Ergebnisse führen wir zurück auf eine zu niedrige Proben temperatur während des Experimentes, durch die es zu Überschneidungen mit der antiferromagnetischen Phasenumwandlung gekommen ist. Aus diesem Grunde teilen wir auch nicht die Auffassung der Autoren, daß der Verlauf von  $\Delta B$  im Konzentrationsbereich  $x \leq 15\%$  das Resultat einer inhomogenen  $\text{Cr}^{3+}$ -Verteilung ist. Hier scheint uns ein anderer Schluß angebracht.

In dieser Auffassung sehen wir uns zunächst durch die Untersuchungen von Poole und Itzel [6] bestärkt, die bei  $T = 400$  K am gleichen System ESR-Messungen durchgeführt und kein singuläres Verhalten für  $\Delta B$  festgestellt haben. In dem für uns wichtigen Bereich  $x \leq 13\%$  stimmen ihre Ergebnisse nahezu quantitativ mit unseren überein.

Diese Bestätigung sichert zunächst die experimentellen Aspekte ab. Darüber hinaus aber erhärtet sie auch die teils weitreichenden Annahmen unseres Modells. Insbesondere werden unsere Aus-

sagen über die Verteilung der  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen im Gitter des Mischkristalls auf eine verbreiterte Basis gestellt. Diese Verteilung ist durch die Wahrscheinlichkeiten  $W(j)$  für das Auftreten bestimmter Konfigurationen festgelegt. Da der entscheidende Ansatz (12) rein statistischer Natur ist, folgt unmittelbar, daß nicht eine inhomogene, sondern nur eine homogene Verteilung der  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen das Resonanzverhalten der dotierten Proben beschreiben kann.

In einem Punkt haben wir übrigens die Annahmen des Modells enger gefaßt, als es hätte sein müssen. So sind wir von der Voraussetzung ausgegangen, daß für alle Konfigurationen „ $j$ “ das gleiche Resonanzfeld  $B_0$  gelten soll. Diese Annahme idealisiert ganz sicher die wahren Verhältnisse. Es ist aber hervorzuheben, daß selbst reale Abweichungen gegenüber  $B_0$  die Aussage (1) zur Linienbreite nicht beeinflussen, da wir für jede der auftretenden Konfigurationen von einem Lorentz-Profil gemäß (3) ausgegangen sind.

Für reine Antiferromagnetika ist diese Frage durch die theoretischen Arbeiten von Anderson und Weiss [15] sowie Mori und Kawasaki [16] positiv beantwortet worden. Hinsichtlich der hier eingeführten Konfigurationen kann dies aus zwei Grün-

den — wie wir meinen — auch noch postuliert werden.

Zunächst stellt der Einbau eines diamagnetischen Ions — für den realen Kristall — einen weniger krassen Eingriff in das System der antiferromagnetischen Wechselwirkung dar, als dies bei einem nur auf die nächste Nachbarschaft beschränkten Modell der Fall ist. Denn im räumlich ausgedehnten Gitter wird die an einem Fremdatom lokal unterbrochene Wechselwirkung durch die weitergreifende Kopplung an die übernächsten Nachbarn schließlich — wenn auch geschwächt — doch wiederhergestellt. Dieser Umstand wirkt stabilisierend auf das dynamische Verhalten der Spins.

Der andere Punkt betrifft den Aspekt, daß sich — statistisch gesehen — ein dotiertes System so verhält wie eine große Zahl von Konfigurationen der mittleren Besetzung  $\bar{j} = xz$ . Da, wie schon erwähnt, die gemessenen Absorptionskurven der dotierten Systeme sehr genau dem Lorentz-Profil entsprechen [13], verfügt man mithin auch über eine Aussage zum Resonanzverhalten der speziellen Konfiguration „ $j$ “. Wir sehen in diesem Ergebnis ein gutes Argument, um den Lorentz-Charakter auch bei allen sonst auftretenden Konfigurationen zu vermuten.

- [1] C. A. Whitmer, R. T. Weidner, J. S. Hsiang u. P. R. Weiss, *Phys. Rev.* **74**, 1478 (1948).
- [2] N. Laurance, E. C. McIrvine u. J. Lambe, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 515 (1962).
- [3] R. F. Wenzel, *Phys. Rev.* **B1**, 3109 (1970).
- [4] W. Gunßer, W. Hille u. A. Knappwost, *Z. Physikal. Chem. NF* **65**, 326 (1969); **21**, 305 (1959).
- [5] S. Foner, *J. Appl. Phys.* **S32**, 63 (1961).
- [6] C. P. Poole, Jr. u. J. F. Itzel, Jr., *J. Chem. Phys.* **41**, 287 (1964).
- [7] C. Kittel u. E. Abrahams, *Phys. Rev.* **90**, 238 (1953).
- [8] J. van Vleck, *Phys. Rev.* **74**, 1168 (1948).
- [9] A. Abragam u. B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford 1970, S. 529.
- [10] J. E. Davis, G. E. Devlin, V. Jaccarino u. A. L. Schawlow, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 106 (1959).
- [11] B. Stephan, Dissertation Universität Hamburg 1973.
- [12] R. Gerling u. K. Dräger, *Surface Science* **106**, 427 (1981).
- [13] R. Gerling, Dissertation Universität Hamburg 1978; GKSS 78/E/29.
- [14] R. D. Shannon u. D. T. Prewitt, *Acta Cryst.* **B25**, 925 (1969).
- [15] P. W. Anderson u. P. R. Weiss, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 269 (1953).
- [16] H. Mori u. K. Kawasaki, *Prog. Theor. Phys.* **28**, 971 (1962).