

Der Einfluß der Spin-Kopplung auf die ESR-Spektren der Orthochromite $YCrO_3$ und $LuCrO_3$

K. Dräger

Institut für physikalische Chemie der Universität Hamburg

Z. Naturforsch. **38a**, 848–854 (1983); eingegangen am 30. 4. 1983

The Influence of Spin-coupling on the ESR-spectra of the Orthochromites $YCrO_3$ and $LuCrO_3$

Polycrystalline samples of stoichiometric $YCrO_3$ and $LuCrO_3$ were investigated by ESR in the temperature range between 140 K and 520 K. Although the orthochromites have a complicated spin structure, the line width shows the temperature dependence of simple antiferromagnetic systems. Up to a high degree the spectra have a Lorentzian line shape. The ESR intensity confirms the predictions of a cluster model. The coupling energy describing the gap between the bounded and the resonance state was found to be $\Delta E = 250 \text{ cm}^{-1}$ for $YCrO_3$ and $\Delta E = 210 \text{ cm}^{-1}$ for $LuCrO_3$. There is a distinct relation between the excitation energy ΔE and the volume V of the elementary cell. Further calculations concerning the isotropic exchange interaction result in a coupling constant of $J = 5.55 \text{ cm}^{-1}$ for $YCrO_3$ and $J = 4.67 \text{ cm}^{-1}$ for $LuCrO_3$.

Einleitung

Die Orthochromite stellen unter verschiedenen Aspekten eine sehr interessante Gruppe von Verbindungen dar. Hinsichtlich ihres Aufbaus stimmen sie weitgehend mit dem Perowskitgitter überein, Katz [1]. In dieser Näherung ergibt sich für das System der Cr^{3+} -Ionen ein einfach-kubisches Teilgitter. Eine solche Anordnung ist eine überaus günstige Voraussetzung, um die antiferromagnetische Kopplung der Cr^{3+} -Ionen, wie sie hier regelmäßig beobachtet wird, übersichtlich zu beschreiben. Im Rahmen dieser Darstellung ist jedes Cr^{3+} -Ion mit $S = 3/2$ von sechs weiteren koordiniert, deren Spins antiparallel zum jeweiligen Zentralspin angeordnet sind. Mit diesen Strukturmerkmalen lassen sich bereits wesentliche Eigenschaften dieser Verbindungsklasse quantitativ erfassen, Koehler und Wollan [2].

Genauere Untersuchungen zum Gitteraufbau, wie sie von Geller [2], Geller und Wood [3] sowie Bertaut [4] durchgeführt worden sind, weisen jedoch auf ein orthorhombisches Gitter, dessen Elementarzelle aus vier leicht deformierten Perowskit-Einheiten besteht. Im Gefolge dieser leichten Verzerrung gegenüber der idealen Struktur treten zusätzliche Wechselwirkungen auf, von denen besonders die antisymmetrische Austausch-Wechselwirkung

[4] zu nennen ist. Unter ihrem Einfluß drehen alle antiferromagnetisch gekoppelten Spins in eine gemeinsame Richtung (c-Achse) und erzeugen ein – wenn auch nur geringes – ferromagnetisches Moment. Eine weitere Folge geringfügiger Änderungen bei Winkeln und Abständen ist das Auftreten zweier Austausch-Konstanten J_1 und J_2 , die die Stärke der Wechselwirkung zwischen benachbarten Cr^{3+} -Spins beschreiben. Dabei kennzeichnet J_2 die Kopplung zu den vier nächsten Cr^{3+} -Nachbarn in der (a, b) -Ebene und J_1 die Kopplung zu den beiden längs der c-Richtung des orthorhombischen Gitters.

Im Detail bedeutet das Ineinandergreifen mehrerer Wechselwirkungen eine erhebliche Erschwerung beim Auswerten der experimentellen Ergebnisse. In dieser Hinsicht sind auch noch Anisotropiefelder der 2. Ordnung zu beachten, weil sie die „leichten“ Richtungen der Untergittermagnetisierung entscheidend beeinflussen, Yamaguchi [5].

Mit dieser Problematik sind alle Messungen zum statischen wie zum dynamischen Verhalten der Spinkopplung in den Orthochromiten behaftet; ebenso auch das Absorptions- und Emissionsverhalten im Bereich der optischen Wellenlängen, Tushima, Aoyagi und Sugano [6]. Eine unterschiedliche Gewichtung der Wechselwirkungen ist, abgesehen von der Größenordnung, nur durch Experimente in unterschiedlichen Temperaturbereichen zu erzielen.

So ist z. B. der Einfluß von Spinwellen auf das optische Spektrum solcher Verbindungen lediglich bei sehr tiefen Temperaturen nachzuweisen [6, 7].

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

0340-4811 / 83 / 0800-0848 \$ 01.3 0/0. – 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 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.

d. h. im magnetisch geordneten Zustand. Andererseits lassen statische Messungen oberhalb des Néel-Punktes T_N erwarten, daß nur noch die vom Ordnungszustand unabhängigen Wechselwirkungen erfaßt werden. Das Anliegen dieser Arbeit ist es, die im Bereich $T > T_N$ noch wirksamen Kopplungen der Cr^{3+} -Ionen in Experimenten zur ESR quantitativ nachzuweisen und eine Zuordnung ihres Bindungstyps zu erreichen. Eine Untersuchung mit diesem Ziel ist bislang noch nicht durchgeführt worden, obwohl ESR-Messungen an den Seltenerd-Chromiten von Vasilega et al. [8] sowie von Weinberg und Larsson [9] durchaus schon beschrieben und diskutiert worden sind.

Die gleichzeitige Behandlung der beiden Verbindungen YCrO_3 und LuCrO_3 , die sich durch große Übereinstimmung in den Gitterabmessungen auszeichnen [10], soll dabei ein Kriterium schaffen, um die Verlässlichkeit der angewandten Methode beurteilen zu können.

Experimentelles

Die Verbindungen YCrO_3 und LuCrO_3 sind aus den wasserhaltigen Nitraten $M(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit $M = (\text{Y}, \text{Lu})$ und $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ hergestellt worden. Dazu wurden die Salze im vorausberechneten Massenverhältnis in HNO_3 gelöst. Nach guter Durchmischung der Komponenten wurde die Lösung eingedampft, der Rückstand gemörser und im Platintiegel bei 1100°C für 24 Stunden geglüht.

Die Endprodukte waren polykristalline Materialien. Zur Absicherung der Stöchiometrie sind Debye-Scherrer-Aufnahmen durchgeführt worden. Röntgenographische Reflexe der Einzeloxide M_2O_3 bzw. Cr_2O_3 , durch die sich ein gestörter Aufbau bemerkbar macht, wurden nicht beobachtet.

Die ESR-Messungen sind dann an einem X-Band-Spektrometer (BRUKER) im Temperaturbereich zwischen 140 K und 520 K durchgeführt worden. Die Temperaturmessung erfolgte unabhängig von der Regelung durch ein zusätzliches Thermoelement im Probenröhrenchen.

Für beide Verbindungen wurde im ganzen Temperaturbereich eine symmetrische Resonanzlinie von beträchtlicher Breite beobachtet. Stellvertretend für alle Messungen zeigt Abb. 1 am Beispiel von YCrO_3 den Feldstärkeverlauf eines Absorptions-Signals. Es ist formal mit großer Genauigkeit durch

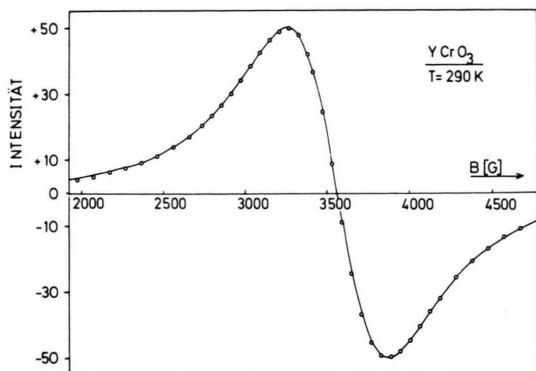


Abb. 1. Linienform des experimentellen ESR-Signals (Punkte) für YCrO_3 . Die Kurve beschreibt ein Lorentz-Profil nach optimaler Anpassung gemäß (2).

ein Lorentz-Profil zu beschreiben:

$$L(B) = L_0 / [1 + (B - B_0/\Delta B)^2 \alpha^2]. \quad (1)$$

Hier steht B_0 für das Feld bei maximaler Absorption, ΔB repräsentiert die differentielle Halbwertsbreite und $\alpha = 2/\sqrt{3}$. Da im Experiment die 1. Ableitung der Absorption gegeben durch Wertepaare (B_i, L'_i) aufgezeichnet wird, erfolgte die Prüfung und Optimierung auf $L'(B)$ von (1) mit Hilfe der folgenden Fehlerfunktion

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

Die systematische Analyse der Linienform führte zu dem Ergebnis, daß im untersuchten Temperaturbereich das Lorentz-Profil ohne Ausnahme realisiert wird. Der mittlere Einzelfehler nach (2) überstieg in keinem Fall 0,33%. Damit ist sichergestellt, daß die Gesamtintensität I der Cr^{3+} -Resonanz – wenn auch nur mittelbar, so doch mit großer Genauigkeit – durch den Ausdruck

$$I = k S (\Delta B)^2 \quad (3)$$

beschrieben werden kann, Bljumenfeld et al. [11]. Hier stellt k eine für das Linienprofil vorgegebene Konstante dar, während S den Spitz/Spitze-Abstand des differenzierten Resonanzsignals wieder gibt. Die Gültigkeit von (3) ist im folgenden entscheidend.

Alle für die beiden Systeme sonst noch zu ermittelnden ESR-Parameter belegen das Bild von quasi-freien Cr^{3+} -Spins. Denn bei YCrO_3 findet man für

den g -Faktor den Wert $g = 1,973$, für LuCrO_3 nicht weit daneben $g = 1,968$. Im untersuchten Temperaturbereich erweisen sich diese Größen als praktisch konstant. Die Linienbreiten dagegen sind temperaturabhängig. Bei Zimmertemperatur findet man die Werte $\Delta B = 625 \text{ G}$ für YCrO_3 bzw. $\Delta B = 705 \text{ G}$ für LuCrO_3 . Von diesen Beträgen wie von der Linienform her bestätigen sie das von Van Vleck [12] und Anderson und Weiss [13] sowie Mori und Kawasaki [14] entwickelte Modell der Linienverbreiterung. Danach wird die Linienbreite in magnetisch dichten Systemen von zwei gegenüberliegenden Effekten bestimmt. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung vergrößert ΔB , während die Austausch-Wechselwirkung sie herabsetzt.

Vor diesem Hintergrund ist nun festzustellen, daß gerade in YCrO_3 – als der Verbindung mit den größeren Abmessungen [10] der Elementarzelle – die kleineren Linienbreiten beobachtet werden. Dieser Sachverhalt ist formal aus dem Abstandsgesetz von Dipolfeldern zu erklären. Ausgangspunkt einer solchen Überlegung ist die Relation $\Delta B \sim 1/r^3$. Alsdann gilt es abzuschätzen, mit welchen Folgen die vorgegebene Elementarzelle auf den Einbau des kleineren Lu^{3+} -Ions anstelle von Y^{3+} reagiert. Hier erscheint die Annahme naheliegend, daß sich die Abstandsgröße r^3 übereinstimmend mit dem Volumen V der Elementarzelle ändert. Diese Deutung wird durch die röntgenographischen Daten [10] bestätigt; denn mit

$$[\Delta B(\text{Y}) \cdot V(\text{Y})] : [\Delta B(\text{Lu}) \cdot V(\text{Lu})] = 0,92$$

ergibt sich ein Wert, der nur um 8% von der Vorhersage abweicht. Die Aussage bezieht sich auf Daten bei Zimmertemperatur.

Ausführlich ist das Temperaturverhalten der Linienbreiten in zwei Graphiken dargestellt worden. Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse für YCrO_3 . Der starke Abfall bei 150 K ist noch als Folge der magnetischen Phasenumwandlung bei $T_N = 140,6 \text{ K}$ anzusehen [15]. Bei $T_1 = 250 \text{ K}$ setzt ein nahezu linearer Verlauf von ΔB ein, der mit

$$\Delta B(T) = \Delta B(T_1) [1 - \alpha^*(T - T_1)] \quad (4)$$

und $\alpha^* \sim 3,3 \cdot 10^{-4}/\text{K}$ zu beschreiben ist. Dieses Verhalten folgt jedoch nicht den thermischen Abstandsänderungen des Gitters. Der Ausdehnungskoeffizient ist mit $\alpha \sim 2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ um etwa zwei Größenordnungen zu klein, um die Abnahme von ΔB gemäß (4) richtig zu beschreiben. Die im

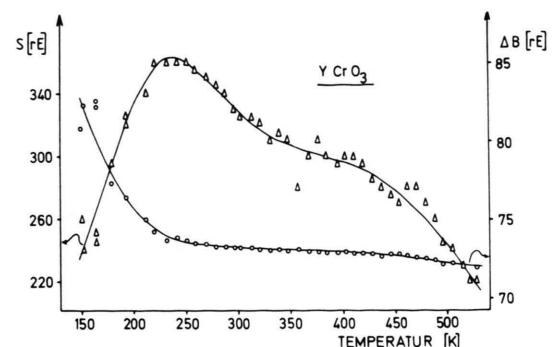


Abb. 2. Die Signalhöhe S und die differentielle Linienbreite ΔB des Resonanzsignals von YCrO_3 in Abhängigkeit von der Temperatur. Angaben in relativen Einheiten (rE). Normierung der Linienbreite: $\Delta B = 625 \text{ G}$ für $T = 290 \text{ K}$.

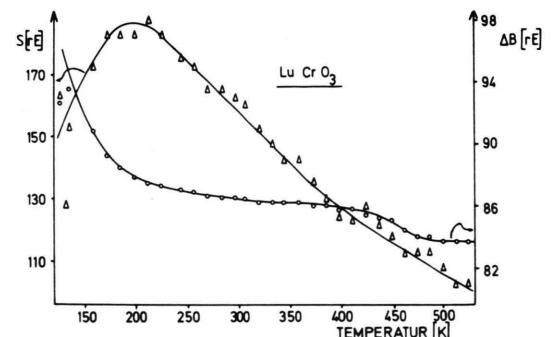


Abb. 3. Die Signalhöhe S und die differentielle Linienbreite ΔB des Resonanzsignals von LuCrO_3 in Abhängigkeit von der Temperatur. Angaben in relativen Einheiten (rE). Normierung der Linienbreite: $\Delta B = 705 \text{ G}$ für $T = 290 \text{ K}$.

gleichen Diagramm ausgewiesene Signalhöhe S der ESR zeigt gegenüber ΔB einen komplizierteren Verlauf. Sie stellt bei variabler Linienbreite, wie hier, jedoch keine charakteristische Größe dar, sondern wirkt erst mittelbar über (3) auf das Verhalten der integralen Intensität ein.

Das Temperaturverhalten der entsprechenden ESR-Parameter für LuCrO_3 ist der Abb. 3 zu entnehmennen. In ihren wesentlichen Zügen stimmen die Kurven für beide Verbindungen überein. In Übereinstimmung mit der geringeren Néel-Temperatur [15] von $T_N = 112,4 \text{ K}$ ist für LuCrO_3 eine allgemeine Verschiebung zu niederen Temperaturen hin zu berücksichtigen. Im Rahmen der vorliegenden Messungen ist nicht zu entscheiden, ob die bei $T = 450 \text{ K}$ zu beobachtende Stufe für ΔB das System in besonderer Weise kennzeichnet. Die zum

Vergleich herangezogenen Messungen von Vasilega et al. [8] sind in diesem Punkt nicht hinreichend genau. Von den Autoren ist auch YCrO_3 ESR-spektroskopisch untersucht worden. Allerdings sind die Resonanzparameter keiner weiteren Auswertung unterworfen worden.

Wir werden im folgenden zeigen, daß die in den Abb. 2 und 3 dargestellten ESR-Parameter sehr wohl geeignet sind, die Frage der magnetischen Kopplungsenergie für den Bereich hoher Temperaturen quantitativ zu beantworten.

Spin-Kopplung für $T > T_N$

Der Intensitätsverlauf der ESR bei einer Verbindung mit starker antiferromagnetischer Kopplung ist vom Autor in früheren Arbeiten [16] bereits ausführlich behandelt worden. Ausgangspunkt eines dort diskutierten Modells ist – vereinfachend gesprochen – die Annahme, daß der Spin eines bestimmten Ions zunächst durch thermische Anregung aus dem Zustand starker Kopplung in den eines freien paramagnetischen Systems gehoben werden muß, bevor er aus dem Mikrowellenfeld die Energie $h\nu$ absorbieren kann.

Für die Besetzungszahldifferenz ΔN der an der Resonanz beteiligten Niveaus ergibt die Theorie [16] den Ausdruck

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

wobei N_0 die Gesamtzahl aller Spins mit der Quantenzahl S beschreibt und ΔE die Anregungsenergie für den Übergang in den paramagnetischen Zustand kennzeichnet. Die Temperaturabhängigkeit der Größe ΔN und ihr unmittelbarer Zusammenhang mit der ESR-Intensität I gemäß

$$I = q P_{MM'} \Delta N \quad (6)$$

schafft die Voraussetzungen, um die Energie ΔE der Spin-Kopplung den Experimenten direkt zu entnehmen. Da nach Abragam und Bleaney [17] die Größen q = apparative Konstante und $P_{MM'} =$ Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Zuständen $|M\rangle$ und $|M'\rangle$ von T unabhängig sind, reichen bereits die relativen Intensitäten aus, um ΔE eindeutig zu bestimmen. Für die graphische Darstellung empfiehlt es sich, den rein paramagnetischen Einfluß abzutrennen. Dies gelingt durch

den Übergang zur reduzierten Intensität Q gemäß

$$Q(T, T_1) = \frac{I(T)T}{I(T_1)T_1}. \quad (7)$$

Die Temperatur T_1 ist dabei als frei wählbare Vergleichstemperatur im Meßbereich zu verstehen. Auch hinsichtlich der experimentellen Werte, die die Intensität gemäß (3) festlegen, bedeutet der mit (7) vereinbarte Übergang eine Vereinfachung: Der Linienformfaktor k fällt heraus, solange das Linienprofil konstant bleibt.

Eine Gegenüberstellung von Theorie und Experiment für YCrO_3 ist der Abb. 4 zu entnehmen. Der Verlauf der experimentellen Werte ist danach in guter Näherung durch die Kopplungsenergie $\Delta E = 250 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ zu beschreiben. Hervorzuheben ist die Übereinstimmung bei den unteren Temperaturen. Denn wie der Abb. 2 zu entnehmen ist, sind dort bereits beträchtliche Änderungen für Signalhöhe und Linienbreite zu verzeichnen, mit denen sich der magnetische Phasenübergang bei T_N ankündigt. Abbildung 4 weist andererseits zwischen 400 K und 500 K merkliche Abweichungen der experimentellen Werte aus. Für diesen Befund machen wir thermische Instabilitäten des Meßaufbaus verantwortlich, die unmittelbar die Signalhöhe S und dann über (3) und (7) auch Q beeinflussen.

Einen in dieser Hinsicht ungestörten Verlauf zeigt die Auswertung für LuCrO_3 in Abbildung 5. Dort ist im gesamten Temperaturbereich eine gleichmäßig gute Anpassung erreicht worden. Der Wert

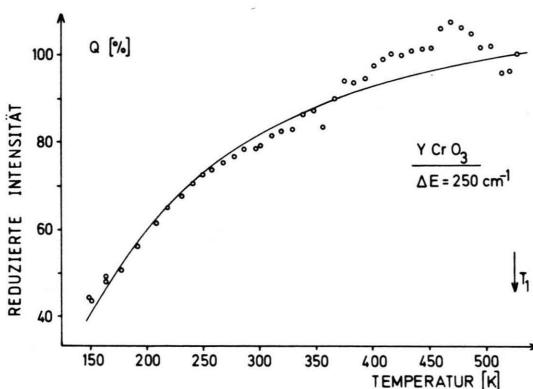


Abb. 4. Temperaturverlauf der gemäß (7) normierten ESR-Intensität Q für das System YCrO_3 . Die Kurve gibt den Verlauf nach dem Modell der Spin-Kopplung für $T > T_N$ wieder.

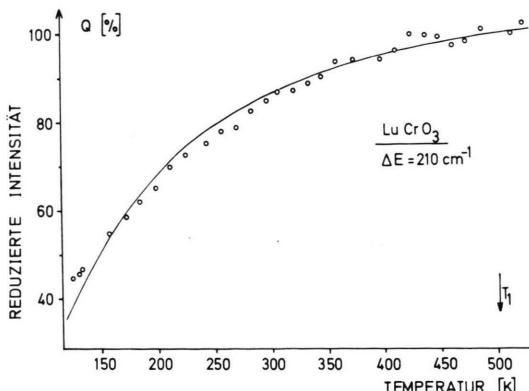


Abb. 5. Temperaturverlauf der gemäß (7) normierten ESR-Intensität Q für das System LuCrO_3 . Die Kurve gibt den Verlauf nach dem Modell der Spin-Kopplung für $T > T_N$ wieder.

der Kopplungsenergie ergab sich dabei zu

$$\Delta E = 210 \pm 10 \text{ cm}^{-1}.$$

Damit ist zunächst gezeigt worden, daß das Modell der Spinkopplung für den Bereich hoher Temperaturen auch dann anwendbar ist, wenn die untersuchten Systeme nicht einfach sind, sondern neben der antiferromagnetischen auch noch weitere Wechselwirkungen besitzen, die sowohl für die magnetische Struktur als auch für die Spindynamik von großer Bedeutung sind.

Diskussion

Die erfolgreiche Anwendung des Modells der Spinkopplung für $T > T_N$ auf die Systeme YCrO_3 und LuCrO_3 leitet auf die Frage über nach angemessenen Vergleichsgrößen für ΔE . Zunächst bietet es sich an, eine Relation zur mittleren thermischen Energie $k T_N$ herzustellen, durch die die magnetische Fernordnung aufgehoben wird. Denn für den Fall, daß ΔE den überwiegenden Teil der statischen Wechselwirkung erfaßt, sollte sich dies auch in der Größenordnung widerspiegeln.

Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der kritischen Daten. Für einen erweiterten Vergleich sind auch die Angaben [18] für das isostrukturelle LaCrO_3 mit aufgeführt. Die 4. Spalte, schließlich, gibt das jeweilige Volumen der orthorhombischen Elementarzelle [10] wieder. Danach wird deutlich, daß die magnetische Kopplung der Cr^{3+} -Ionen – soweit sie sich in T_N und ΔE repräsentiert – ein

gleichmäßiges Verhalten zeigt. Beide Parameter wachsen im übrigen monoton mit dem Volumen V . Bemerkenswert in dieser Hinsicht ist vor allem das Verhalten des dimensionslosen Quotienten

$$\vartheta = \Delta E h c / k T_N. \quad (8)$$

Er bewegt sich – gemessen an den Ausgangswerten – in den relativ engen Grenzen von $2 < \vartheta < 3$. Die Größenordnung der beiden Energien kann damit als übereinstimmend betrachtet werden. Ein gemeinsamer Ursprung erscheint durchaus plausibel. Eine graphische Darstellung von ϑ gegen V würde darüber hinaus ergeben, daß die verfügbaren Werte aus Tab. 1 sogar einen linearen Zusammenhang begründen.

Für eine Vertiefung der Betrachtungen ist es notwendig, von der Kopplungsenergie ΔE weitere Systemparameter abzuleiten, um sie mit Werten vergleichen zu können, die mit anderen Methoden als der ESR ermittelt worden sind. Eine Möglichkeit besteht in der Einführung eines effektiven Feldes B_{eff} . Dazu verknüpfen wir den Betrag des magnetischen Moments

$$|\mathbf{m}| = g \sqrt{S(S+1)} \mu_B, \quad (9)$$

den jedes Cr^{3+} -Ion besitzt, unmittelbar durch B_{eff} mit der Kopplungsenergie ΔE gemäß

$$g \sqrt{S(S+1)} \mu_B B_{\text{eff}} = \Delta E. \quad (10)$$

Die numerische Auswertung ergibt effektive Felder von ganz erheblichen Beträgen. Danach kommt nur noch der Vergleich mit den Austauschfeldern ernsthaft in Betracht.

Beginnen wir zunächst beim YCrO_3 . Hier stehen einem Wert von $B_{\text{eff}} = 1,40 \cdot 10^6 \text{ G}$, der sich nach (10) errechnet, Austauschfelder von $B_{\text{ex}} = 1,60 \cdot 10^6 \text{ G}$ gegenüber. Diesen Wert haben Judin und Sherma [19] aus statischen Messungen zur Suszeptibilität im Bereich zwischen $T = 77 \text{ K}$ und 200 K abgeleitet.

Tab. 1. Charakteristische Daten verschiedener Orthochromite mit diamagnetischer Komponente. Hier beschreibt ϑ den Quotienten gemäß (8); die Volumina V der Elementarzellen sind nach [10] zitiert.

	$T_N [\text{K}]$	$\Delta E [\text{cm}^{-1}]$	ϑ	$V [10^{30} \text{ m}^3]$
LuCrO_3	112.4	210	2.69	212.6
YCrO_3	140.6	250	2.56	217.9
LaCrO_3	282.0	400	2.04	243.6

Ihr Ergebnis ist später von Jacobs et al. [20] mit $B_{\text{ex}} = 2,3 \cdot 10^6 \text{ G}$ bestätigt worden. Auch diese Messungen galten den statischen Größen; allerdings lag die Meßtemperatur mit $T = 4,2 \text{ K}$ in einem Bereich sehr hoher magnetischer Ordnung.

Für beide Arbeiten ist anzumerken, daß alle anderen Wechselwirkungen, wie sie eingangs erwähnt worden sind, weniger als 4% der antiferromagnetischen Kopplung ausmachen.

Dieser Sachverhalt legt die folgende Einschätzung nahe. Um Rahmen der Genauigkeit, die für ΔE im ESR-Experiment erreicht wird, stimmen die an Pulvern ermittelten effektiven Felder (10) mit den wirksamen Austauschfeldern überein.

Diese Annahme wird auch durch die Verhältnisse bei LuCrO_3 bestätigt. Für das effektive Feld gemäß (10) findet man $B_{\text{eff}} = 1,18 \cdot 10^6 \text{ G}$, während Hornreich et al. [21] aus Suszeptibilitätsmessungen an Einkristallen das Austauschfeld zu $B_{\text{ex}} = 1,28 \cdot 10^6 \text{ G}$ ermittelt haben. (Wegen einer abweichenden Definition von B_{ex} ist der Faktor $\sqrt{(S+1)/S}$ zu berücksichtigen.)

Die Ursache der hier diskutierten effektiven Felder B_{eff} ist damit die isotrope Austausch-Wechselwirkung zwischen den Spins S_i und S_j , die durch den Heisenberg-Operator

$$\hat{H} = 2J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad (11)$$

beschrieben wird. Bereits an anderer Stelle [16] ist gezeigt worden, daß für einen reinen Antiferromagneten die Kopplungsenergie ΔE weitgehend auf die Paar-Wechselwirkung zwischen einem zentralen Spin und seinen z nächsten Nachbarn zurückgeführt werden kann. Danach gilt

$$\Delta E = 2S(S+1)zJ, \quad (12)$$

vorausgesetzt, die nächsten Nachbarn sind in ihrer Bindung äquivalent oder lassen sich als nahezu äquivalent behandeln. Die letzte Näherung wird in der Literatur [6, 7, 21] auch für die Orthochromite noch als zulässig angenommen.

Einen Vergleich zwischen den mit (12) ermittelten Werten für J und solchen, die auf methodisch völlig anderem Wege erhalten worden sind, erlauben die Angaben der Tabelle 2.

Zunächst ist festzustellen, daß die Konstante J der Austausch-Wechselwirkung um so größer ausfällt, je niedriger die Temperatur ist, bei der die jeweiligen Meßparameter gewonnen wurden. Unter diesem Aspekt liefert das ESR-Verfahren ($T > T_N$)

Tab. 2. Einfluß der Untersuchungsmethode und der jeweiligen Meßgröße auf den Wert der Konstanten J für die isotrope Austausch-Wechselwirkung. Zitate im Text.

		$\exists [\text{cm}^{-1}]$ aus:		
Methode	ESR	MF	BPW	OPTIK
Meßgröße	ΔE	T_N	T_N	$E(k)$ Spinwellen
LuCrO_3	4.67	5.19	6.54	8.80
YCrO_3	5.55	6.53	8.23	11.05

die untere Grenze für J , während durch die optischen Methoden die obere Grenze dargestellt wird. Diese Zuordnung ergibt sich, weil im letzten Fall die nur für $T \ll T_N$ auftretenden Seitenbänder der Absorptions- bzw. Emissionslinien ausgewertet werden.

Mit diesem formalen Argument sollen jedoch inhaltliche Besonderheiten nicht übergangen werden. Denn die Angaben der Tab. 2 sind u. a. auch von den Vereinfachungen des jeweiligen theoretischen Modells abhängig. Dies zeigt schon ein Vergleich der J -Werte aus der Molekularfeldnäherung (MF) von Vlecks und der etwas allgemeineren Bethe-Peierls-Williams-Näherung (BPW). Die Ergebnisse für J sind verschieden, obwohl beide Verfahren nur einen Parameter, nämlich den gleichen Wert T_N der Néel-Temperatur verwenden, Smart [22]. Eine Zusammenstellung weiterer J -Werte für LuCrO_3 , die mit anderen Näherungsverfahren ermittelt worden sind, enthält die Arbeit von Hornreich et al. [21]. Auch diese Werte liegen im Intervall der Grenzdaten aus Tabelle 2.

Damit erscheint gesichert, daß die ESR-Intensität der Orthochromite YCrO_3 und LuCrO_3 nur durch die antiferromagnetische Austausch-Wechselwirkung beeinflußt wird. Aus dem Temperaturverlauf der Intensität bzw. aus der Kopplungsenergie ΔE ergibt sich dabei mit (9) eine Konstante J der Austausch-Wechselwirkung, die für den Temperaturbereich $T > T_N$ das Konzept des Molekularfeldes favorisiert (Tabelle 2).

Dieser Umstand erzeugt einen besonders einfachen Zusammenhang. Dazu betrachten wir die Relation

$$k T_N = \frac{2S(S+1)}{3} z J, \quad (13)$$

die – im Rahmen der Theorie des Molekularfeldes [22] – den Zerfall der antiferromagnetischen Ordnung beschreibt. Aus der Kombination von (12) und (13) folgt dann für ϱ gemäß (8) die einfache

Aussage, daß unter den einschränkenden Bedingungen des Molekularfeldes gelten muß: $g = 3$. Von den Orthochromiten der Tab. 1 erfüllt danach die Verbindung LuCrO_3 am besten alle Bedingungen, die von einem einfachen antiferromagnetischen System erwartet werden.

Schlußbetrachtung

Die ESR-Messungen an den Orthochromiten YCrO_3 und LuCrO_3 erfassen im wesentlichen nur

die isotrope Austausch-Wechselwirkung. Alle anderen Wechselwirkungen, die die komplizierteren Details der magnetischen Struktur bestimmen, spielen im Temperaturbereich $T > T_N$ keine Rolle. Da andere Verfahren zur J -Bestimmung von Ein-kristallmessungen ausgehen, stellt die ESR, bei der bereits polykristalline Proben ausreichen, eine optimale Möglichkeit dar, um die antiferromagnetische Wechselwirkung ohne wesentliche Überlagerung durch andere zu beschreiben.

- [1] L. Katz, Acta Cryst. **8**, 121 (1955).
- [2] S. Geller, Acta Cryst. **10**, 243 (1957).
- [3] S. Geller u. E. A. Wood, Acta Cryst. **9**, 563 (1956).
- [4] E. F. Bertaut in: Magnetism III, S. 149, Rado/Suhl (eds.), Academic Press, London 1963.
- [5] T. Yamaguchi, J. Phys. Chem. Sol. **35**, 479 (1974).
- [6] K. Tsushima, K. Aoyagi u. S. Sugano, J. Appl. Phys. **41**, 1238 (1970); Sol. State Commun. **7**, 229 (1969).
- [7] J. P. van der Ziel u. L. G. van Uitert, J. Appl. Phys. **40**, 997 (1969); Phys. Rev. **179**, 343 (1969).
- [8] N. D. Vasilega, M. V. Vlasowa, V. N. Pavlikow u. N. G. Kakazel, Dopov. Akad. Nauk. Ukr. RSR, Ser. **B4**, 318 (1977); Ser. **B1**, 45 (1981).
- [9] I. Weinberg u. P. Larsson, Nature London **192**, 445 (1961).
- [10] Z. A. Zaitseva, A. L. Litvin u. A. V. Shevchenko, Dopov. Akad. Nauk. Ukr. RSR, Ser. **B35**, 1099 (1973).
- [11] L. A. Bljumenfeld, W. W. Wojewodski u. A. G. Semjonow, Die Anwendungen der paramagnetischen Elektronenresonanz in der Chemie, S. 111, Akadem. Verlags-Gesellsch., Leipzig 1966.
- [12] J. H. van Vleck, Phys. Rev. **74**, 1168 (1948).
- [13] P. W. Anderson u. P. R. Weiss, Rev. Mod. Phys. **25**, 269 (1953).
- [14] H. Mori u. K. Kawasaki, Progr. Theor. Phys. **28**, 971 (1962).
- [15] A. Aléonard, J. Mareschal, J. P. Rebouillat u. V. Zarubica, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. **B262**, 799 (1966).
- [16] K. Dräger, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **79**, 996 (1975).
- [17] A. Abragam u. B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, S. 119, Clarendon Press, London 1970.
- [18] K. Dräger, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **84**, 701 (1980).
- [19] V. M. Judin u. A. B. Sherman, Sol. State Commun. **4**, 661 (1966).
- [20] I. S. Jacobs, H. F. Burne u. L. M. Livinson, J. Appl. Phys. **42**, 1631 (1971).
- [21] R. M. Hornreich, S. Shtrikman, B. M. Wanklyn, I. Yaeger, Phys. Rev. **B13**, 4046 (1976).
- [22] J. S. Smart, Phys. Chem. Sol. **11**, 97 (1959).