

Das Modell der magnetischen Nahbereichs-Kopplung in seiner Erweiterung und Anwendung auf Gallium-Dotiertes α -Cr₂O₃

K. Dräger

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

Z. Naturforsch. **38a**, 1223–1230 (1983); eingegangen am 12. August 1983

The Extension of the Magnetic Cluster-Model and its Application to Gallium-doped α -Cr₂O₃

The cluster model, developed for the ESR-absorption of a pure antiferromagnetic compound, has been modified to take into account the magnetic dilution. As bonding in a cluster is sensitive to its local geometry, the consideration is confined to the specific structure of α -Cr₂O₃. In this case, the incorporation of diamagnetic Ga³⁺ ions sets up eight local configurations with different coupling energies and distinct probabilities. It is assumed that the ESR-absorption of a doped crystal can be explained by the absorption within these configurations. The theory is able to predict the dependence on temperature and concentration for the ESR-intensity of gallium-doped Cr₂O₃ with an accuracy of about 3%. Numerical results of this fit are the magnetic coupling energies $K_1 = 183 \text{ cm}^{-1}$ between nearest Cr³⁺ neighbours and $K_2 = 82.3 \text{ cm}^{-1}$ between next-nearest Cr³⁺ neighbours.

Einleitung

Cr₂O₃ ist eine antiferromagnetische Verbindung, die in ihren magnetischen Eigenschaften bereits vielfältig untersucht worden ist [1–5]. Das Interesse läßt sich dabei zum Teil aus dem Umstand erklären, daß wichtige Vorgänge, wie der magnetische Phasenwechsel am Néel-Punkt, hier in exemplarischer Weise ablaufen und daher gut zu beobachten sind. Als besonders geeignet für solche Untersuchungen hat sich dabei das Verfahren der Elektronenspinresonanz (ESR) herausgestellt, weil es erlaubt, selbst schwach ausgeprägte Effekte mit hoher Genauigkeit nachzuweisen.

Zu solchen Besonderheiten, die an Cr₂O₃ erstmals von Trounson et al. [6] beobachtet wurden, zählt auch das Phänomen der „Restkopplung“. Unter diesem Begriff lassen sich für Temperaturen oberhalb des Néel-Punktes T_N summarisch alle Abweichungen erfassen, die gegenüber den Voraussagen eines reinen Paramagnetismus auftreten. Im Hinblick auf den Vorgang der magnetischen Resonanz macht sich die Restkopplung durch einen gegenüber $1/T$ geänderten Temperaturverlauf der ESR-Intensität $I(T)$ bemerkbar.

Eine quantitative Beschreibung für dieses Verhalten ist vom Autor in einer früheren Arbeit [7] vorgelegt worden. Als entscheidend für die Behandlung des Problems erwies sich dabei die Hypothese einer Kopplungsenergie ΔE , durch die jeder Spin, und zwar auch noch für $T > T_N$, an die Spins seiner näheren Umgebung gebunden bleibt. Im Rahmen dieses Modells wird ein einzelner Spin erst dann als resonanzfähig angesehen, wenn er durch thermische Anregung auf ein um die Energie ΔE höher gelegenes Niveau gehoben worden ist, auf dem er sich nahezu frei gegenüber äußeren Feldern einstellen kann. Dieser Ansatz ist außer für Cr₂O₃ auch noch an den Verbindungen MnO [8] und MnF₂ [9] geprüft und mit gutem Erfolg bestätigt worden. In diesen Fällen handelt es sich ausnahmslos um reine Antiferromagnetika.

Weitere Untersuchungen [10] an nunmehr dotiertem Cr₂O₃ haben dann gezeigt, daß das Modell der Nahbereichs-Kopplung auch auf die Verhältnisse eines verdünnten Antiferromagneten übertragen werden kann. Dieses Ergebnis ist zunächst überraschend, weil in einem Mischkristall die Besetzung benachbarter Gitterpositionen nicht mehr in jedem Fall identisch erfolgen kann. Für das obige Modell sind Abweichungen in diesem Punkt aber als wesentlich anzusehen, da sie die Voraussetzung einer allen Kationen gemeinsamen Kopplungsenergie ΔE berühren. Entgegen solchen Bedenken ließ sich der

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

0340-4811 / 83 / 1100-1223 \$ 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 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.

Temperaturverlauf der ESR-Intensität an Proben des Systems $(1-x)\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ sehr wohl durch nur einen Wert der Kopplungsenergie ΔE beschreiben. Dabei bewirkt der Einbau des diamagnetischen Kations eine Abnahme von ΔE , die um so stärker ausfällt, je höher die Konzentration x gewählt wird; d.h. Verdünnung des Antiferromagneten und Abnahme von ΔE entsprechen einander.

Ungeachtet des Erfolges, den das Nahordnungs-Modell damit erfahren hat, machen jedoch die zum Teil starken Vereinfachungen eine differenziertere Betrachtungsweise wünschenswert. In der vorliegenden Arbeit behandeln wir die Resonanzabsorption im Mischkristall-System $(1-x)\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$ und unternehmen dabei den Versuch, die einschneidenden Näherungen des bisherigen Modells abzumildern und darüber hinaus die Eigenarten der Struktur stärker zu berücksichtigen.

Experimentelles

Für die Untersuchung sind polykristalline Proben nach einem von Gerling [11] beschriebenen Verfahren hergestellt worden. Die Gallium-Dotierung liegt zwischen 1 und 6 Atomprozent. An diesen Proben sind ESR-Messungen vorgenommen worden, und zwar im Temperaturbereich zwischen 300 K und 500 K. Über Einzelheiten des Meßaufbaus haben wir bereits an anderer Stelle [7, 11] berichtet. Gegenstand der Untersuchung ist die Gesamtintensität des Resonanzüberganges, für den die Spins der Cr³⁺-Ionen mit $S = 3/2$ verantwortlich sind.

Da im Experiment die 1. Ableitung der eigentlichen Resonanz in Abhängigkeit vom äußeren Feld B aufgezeichnet wird, ergibt sich die Gesamtintensität I nicht direkt, sondern nach Bljumenfeld et al. [12] erst mittelbar durch die Linienparameter S und ΔB gemäß

$$I = k \cdot S [\Delta B]^2. \quad (1)$$

Hier beschreibt S den Spitze/Spitze-Abstand des gemessenen Signals und ΔB die differentielle Linienbreite; k ist bei vorgegebener Linienform ein konstanter Faktor.

Nach Gerling [11] kann dabei für alle Proben im untersuchten Temperaturbereich von einem Resonanzsignal ausgegangen werden, welches sehr genau dem Lorentzprofil entspricht. Hinsichtlich der Parameter S und ΔB ist allerdings anzumerken, daß sie sowohl von der Konzentration x als auch von der Temperatur T abhängen; d.h. $S = S(x, T)$ und $\Delta B =$

$\Delta B(x, T)$. Im untersuchten Temperaturbereich findet man dabei $\Delta B(x, T) \leq 500 \text{ G}$. Aus Gründen der Darstellung empfiehlt es sich, die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Intensität $I(\exp/x, T)$ zu normieren und ihren Verlauf an der Größe

$$Q(\exp/x, T) = \frac{TI(\exp/x, T)}{T_1 I(\exp/x, T_1)} \quad (2)$$

zu verfolgen. T_1 stellt hier die Temperatur eines frei gewählten Meßpunktes aus einer Serie dar. Mit der Form (2) erfolgt später auch die Gegenüberstellung von Theorie und Experiment.

Modellerweiterung

Ausgangspunkt der folgenden Betrachtung ist ein Zusammenhang, der zwischen der ESR-Intensität I einerseits und der Zahl und den Eigenschaften von paramagnetischen Ionen andererseits besteht. Nach Abragam und Bleaney [13] erwartet man für einen Resonanzübergang die Intensität

$$I = q P_{MM'} \Delta N. \quad (3)$$

Hier beschreibt q eine apparative Konstante; $P_{MM'}$ ist die Übergangswahrscheinlichkeit der beteiligten Spinzustände, und ΔN kennzeichnet die Differenz der Besetzungszahlen für die Zustände $|M\rangle$ und $|M'\rangle$, wie sie sich in einem homogenen Magnetfeld B einstellt.

Für ein System aus N von einander unabhängigen Spins, das in einem Strahlungsfeld der Frequenz ν gerade die Resonanzbedingung erfüllt, ergibt sich für ΔN eine einfache Relation. Mit Hilfe der statistischen Thermodynamik findet man [13]

$$\Delta N = N (h\nu/kT). \quad (4)$$

Für antiferromagnetische Verbindungen, um die es hier geht, ist die Relation (4) allerdings nicht mehr erfüllt, da das Gebot der Unabhängigkeit zwischen den Resonanzzentren verletzt ist. Dieser Vorbehalt gilt dabei nicht nur für Temperaturen T unterhalb des Néel-Punktes, sondern wegen der weiterhin wirksamen Nahbereichs-Kopplung auch oberhalb von T_N . Für diese Konstellation bietet das vom Autor diskutierte Modell eine Erklärung an. Die für (3) wichtige Aussage zur Differenz der Besetzungszahlen lautet danach [7]

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

Der Zusammenhang gilt für reine antiferromagnetische Verbindungen, denn er setzt voraus, daß die

Anregungsenergie ΔE allen Resonanzzentren einer Probe gemein ist. Für dotierte Systeme ergeben sich in diesem Punkt zwangsläufig Abweichungen, weil die Kopplung im Nahbereich von der wechselnden Platzbesetzung beeinflusst wird. Diese Problematik kann auf verschiedene Weise behandelt und berücksichtigt werden. So läßt sich zeigen [14], daß für den dotierten Kristall eine von der Konzentration x abhängige mittlere Kopplungsenergie $\overline{\Delta E}$ existiert, mit

$$\overline{\Delta E}(x) = (1-x) \Delta E(0), \quad (6)$$

für die das Modell in der bisherigen Form noch anwendbar bleibt. Die Behandlung hat allerdings den Nachteil, die sehr unterschiedlichen Verhältnisse und Größen jeweils durch Mittelwerte zu ersetzen. Sie stellt daher, ungeachtet des Erfolges, nur einen ersten Schritt dar bei dem Versuch, die individuellen Verhältnisse stärker zur Geltung zu bringen.

Für den anstehenden Fall erweist es sich als vorteilhaft, die Anregungsenergie ΔE als Summe aller wirksamen Paarbindungen aufzufassen, denen ein Spin in seinem Nahbereich unterworfen ist. Diese Bewertung hat den Vorteil, auch auf die Verhältnisse von dotierten, antiferromagnetischen Verbindungen übertragbar zu sein. Die tatsächliche Kopplungsenergie eines bestimmten Spins ergibt sich dann aus der Zahl der diamagnetischen Ionen in seinem Nahbereich und aus ihrer Verteilung auf die dort verfügbaren Gitterplätze.

Der letzte Aspekt ist besonders für die Korund-Struktur von α -Cr₂O₃ von Bedeutung, weil nach Samuelsen et al. [15] bereits im Nahbereich eines jeden Spins Paarbindungen mit unterschiedlicher Stärke auftreten. Aus diesem Grund wird im folgenden zwischen den Nachbarn 1. und 2. Ordnung unterschieden. Als Nachbar der 1. Ordnung ist dabei nur das nächstgelegene Cr³⁺-Ion in axialer Position zu zählen, dessen Energie der Spin-Paarbindung im weiteren mit K_1 bezeichnet wird. Die Nachbarschaft der 2. Ordnung erfaßt insgesamt 3 Cr³⁺-Ionen, die hinsichtlich ihrer Gitterpositionen äquivalent sind. Der Betrag K_2 , der ihre Paarbindung an den zentralen Spin erfaßt, ist daher allen gemeinsam. Für das reine α -Cr₂O₃ ergibt sich aus diesen Annahmen dann als Kopplungsenergie ΔE eines Spins an seinen Nahbereich der Ausdruck

$$\Delta E = K_1 + 3 K_2. \quad (7)$$

Diese Bilanz wird durch eine Dotierung nun entscheidend verändert, weil die im Nahbereich auf-

tretenden diamagnetischen Ionen die Zahl der Paarbindungen und damit auch ΔE reduzieren. Denn bezeichnet t für einen beliebigen Spin die Zahl der paramagnetischen Ionen in seiner Nachbarschaft 1. Ordnung und gleichzeitig j die Anzahl der diamagnetischen Ionen im gesamten Nahbereich, dann beträgt in diesem Fall die Kopplungsenergie

$$E(t, j) = t K_1 + (z - t - j) K_2. \quad (8)$$

Hier stellt z die Zahl aller Kationenplätze im Nahbereich dar. Für α -Cr₂O₃ ist dabei mit $z = 4$ zu rechnen. Ansonsten gelten die strukturellen Beschränkungen: $0 \leq t \leq 1$ und $0 \leq j \leq z$.

Die mit (8) verknüpfte Vorstellung besagt, daß alle Spins mit einem durch t und j gekennzeichneten Nahbereich hinsichtlich der magnetischen Resonanz ein einheitliches Verhalten zeigen. In diesem Sinne sind sie wohldefinierten Teilmengen zuzuordnen, deren Größe durch die vorgegebene Dotierung einer Probe festzulegen ist. Dies gilt zumindest so lange, wie von einer statistischen Verteilung der diamagnetischen Komponente ausgegangen werden kann.

Die weiteren Überlegungen setzen diese Bedingung voraus. Von den N_0 Kationenplätzen einer Ga-dotierten Cr₂O₃-Probe seien dazu N_x durch Ga³⁺-Ionen und N_y durch Cr³⁺-Ionen besetzt. Wegen

$$N_x + N_y = N_0 \quad (9)$$

gilt dann für die jeweilige Konzentration

$$x = N_x/N_0 \quad \text{bzw.} \quad y = N_y/N_0. \quad (10)$$

Die Angaben in (10) sind gleichzeitig auch Ausdruck der einfachen Wahrscheinlichkeiten, auf einem bestimmten Gitterplatz ein Ga³⁺- bzw. ein Cr³⁺-Ion anzutreffen. Mit ihnen ergeben sich die gekoppelten Wahrscheinlichkeiten $W(t, j)$, im Nahbereich eines Cr³⁺-Ions eine Besetzung vorzufinden, die sowohl durch t als auch durch j gekennzeichnet ist, durch kombinatorische Überlegungen. Insgesamt sind 8 verschiedene Konfigurationen zu berücksichtigen, die zur besseren Anschauung in Abb. 1 zusammen mit den jeweiligen Kopplungsenergien und den zugehörigen Wahrscheinlichkeiten dargestellt worden sind.

Hier ist noch anzumerken, daß die Unterscheidung der Kationenplätze in solche der 1. und

$t = 1$	$t = 0$
$j = 0$	
$W(1,0) = y^4$ $E(1,0) = K_1 + 3K_2$	entfällt
$j = 1$	
$W(1,1) = 3xy^3$ $E(1,1) = K_1 + 2K_2$	$W(0,1) = xy^3$ $E(0,1) = 3K_2$
$j = 2$	
$W(1,2) = 3x^2y^2$ $E(1,2) = K_1 + K_2$	$W(0,2) = 3x^2y^2$ $E(0,2) = 2K_2$
$j = 3$	
$W(1,3) = x^3y$ $E(1,3) = K_1$	$W(0,3) = 3x^3y$ $E(0,3) = K_2$
$j = 4$	
entfällt	$W(0,4) = x^4$ $E(0,4) = 0$

Abb. 1. Die möglichen Anordnungen im Nahbereich eines magnetischen Ions (●) für den Fall der Korund-Struktur. Es beschreibt t die Anzahl der paramagnetischen Ionen (●) und j die Anzahl der diamagnetischen Ionen (○). Die jeweilige Konfiguration wird zudem durch ihre Wahrscheinlichkeit $W(t, j)$ und die Kopplungsenergie $E(t, j)$ gekennzeichnet.

2. Ordnung für die gekoppelten Wahrscheinlichkeiten den Zusammenhang

$$W(1, j) + W(0, j) = \binom{z}{j} x^j y^{z-j} \quad (11)$$

begründet. Die rechte Seite beschreibt dabei die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer Konfiguration, die durch die Verteilung von j diamagnetischen Ionen auf insgesamt z äquivalenten Gitterpositionen gekennzeichnet ist. Formal lassen sich darüber hinaus die statistischen Ergebnisse der Abb. 1 durch den geschlossenen Ausdruck

$$W(t, j) = \binom{z-1}{j+t-1} x^j y^{z-j} \quad (12)$$

erfassen. Dieses Resultat ist Ausgangspunkt der weiteren Erörterung.

So folgt zunächst für die Anzahl der Cr³⁺-Ionen im Zentrum eines durch t und j charakterisierten Nahbereichs nach (9) und (12)

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

Da den Mitgliedern dieser Teilmenge durch (8) die gleiche Kopplungsenergie $E(t, j)$ zugewiesen wird,

eröffnet sich – zumindest im Rahmen dieses Modells – die Möglichkeit, ihnen auch das gleiche Resonanzverhalten zuzuschreiben. Für die Besetzungszahldifferenz in den beiden Spinzuständen $|M\rangle$ und $|M'\rangle$, die den Resonanzvorgang für jede der konzipierten Teilmenge tragen, folgt damit in Anlehnung an (5) die Relation

$$\Delta N(t, j) \quad (14)$$

$$= N(t, j) \frac{h\nu}{kT} \frac{\exp[-E(t, j)/kT]}{1 + (2S+1) \exp[-E(t, j)/kT]}.$$

Der nächste Schritt ist zwangsläufig. Denn der auf die Teilmenge (t, j) zurückzuführende Anteil der ESR-Intensität ergibt sich mit (3) zu

$$I(t, j) = \varrho P_{MM'} \Delta N(t, j). \quad (15)$$

Für die weitere Behandlung sei nun vereinbart, daß die Übergangswahrscheinlichkeit $P_{MM'}$ nicht von der Konfiguration im Nahbereich selbst beeinflusst wird; es soll also gelten

$$P_{MM'}(t_1, j_1) = P_{MM'}(t_2, j_2). \quad (16)$$

Diese Annahme vereinfacht alle Rechnungen und reduziert den Satz unbekannter und im übrigen kaum zugänglicher Parameter erheblich. Zunächst jedoch ergibt sich die in einem Spektrometer nachgewiesene Gesamtintensität $I(x, T)$ einer dotierten Probe als Summe der Einzelintensitäten $I(t, j)$ aus den verschiedenen Konfigurationen (t, j) gemäß

$$I(x, T) = \sum_{\{t, j\}} I(t, j). \quad (17)$$

Durch die Vereinbarung (16) wird für alle Summanden dieses Ausdrucks ein gemeinsamer Faktor erzeugt. Zusammen mit (12) bis (15) ergibt sich schließlich für die ESR-Intensität einer zu x Atomprozent dotierten Cr₂O₃-Probe

$$I(x, T) = \varrho P_{MM'} N_y \frac{h\nu}{kT} \quad (18)$$

$$\cdot \sum_{\{t, j\}} W(t, j) \frac{\exp[-E(t, j)/kT]}{1 + (2S+1) \exp[-E(t, j)/kT]}.$$

Die Summation ist dabei über jene acht Konfigurationen (t, j) zu erstrecken, die in Abb. 1 näher beschrieben worden sind. Durch die schon in (2) vorgeschlagene Normierung erreicht man auch hier

eine Form, die auf die wesentlichen Parameter beschränkt bleibt. Der Ausdruck

$$Q(K_1, x, T) = \frac{TI(x, T)}{T_1 I(x, T_1)} \quad (19)$$

enthält neben der Dotierung x , die von der jeweiligen Probe vorgegeben ist und über $W(t, j)$ gemäß (12) Eingang nach (18) bzw. (19) findet, nur noch die Kopplungsenergien K_1 und K_2 als unbekannte Größen. Eine weitere Reduktion ist möglich. Die Energie K_2 für die Kopplung an einen Nachbarn der 2. Ordnung kann nämlich über (7) in allen Positionen substituiert werden. Unter Verwendung der für reines Cr₂O₃ gut bekannten Größe ΔE erhält man

$$E(t, j) = \frac{1}{3}(z - t - j)\Delta E - \frac{1}{3}(z - 4t - j)K_1. \quad (20)$$

Für einen Mischkristall bekannter Dotierung ist dann unter Einschluß von (20) die folgende Feststellung erlaubt: Mit (19) steht ein theoretischer Ausdruck über die Temperaturabhängigkeit der ESR-Intensität zur Verfügung, der an einen vorgegebenen Kurvenverlauf durch Wahl eines geeigneten Wertes für K_1 angepaßt werden kann.

Quantitative Prüfung

Das hier vorgestellte Modell der Nahbereichskopplung ist an Proben des Mischkristall-Systems $(1-x)\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$ geprüft worden. Dieses System empfiehlt sich gegenüber anderen durch den Umstand, daß nach Shannon und Prewitt [16] die Kationenradien der beteiligten Cr³⁺- und der Ga³⁺-Ionen mit 63 pm bzw. 62 pm nahezu übereinstimmen. Aus diesem Grund sollten Packungseffekte und damit Änderungen in der Bindungsstärke, die sonst bei größeren Differenzen der Radien auftreten, hier noch keine Rolle spielen.

Der weiteren Untersuchung wird zunächst das benutzte Verfahren der Anpassung an die experimentellen Werte vorangestellt. Im folgenden gilt jener Wert der veränderlichen Größe K_1 als optimal, durch den das Minimum der quadratischen Fehlerfunktion

$$\delta Q(K_1, x) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N [Q(K_1, x, T_n) - Q(\text{exp}, x, T_1)]^2} \quad (21)$$

erreicht wird, und zwar unabhängig von der Dotierung x der untersuchten Probe. Dabei beschreibt

hier N die Anzahl der ESR-Spektren einer Serie, die gemäß (1) ausgewertet und nach den jeweiligen Temperaturen T_n geordnet worden sind. In dieser Formulierung stellt δQ die mittlere Abweichung, genommen über alle Meßpunkte, zwischen der experimentellen und der theoretischen Intensität Q dar.

Am Beispiel der zu $x = 1\%$ dotierten Probe seien nun Einzelheiten der Optimierung näher ausgeführt. Für alle Rechnungen ist die Nahbereichskopplung des reinen Cr₂O₃ nach [7] mit dem Wert $\Delta E = 430 \text{ cm}^{-1}$ berücksichtigt worden. Festzustellen ist dann, daß δQ in Abhängigkeit von K_1 tatsächlich ein Minimum durchläuft. Im vorliegenden Fall findet man zudem mit $K_1 = 183 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ einen Wert, der – gemessen an ΔE – durchaus in einem physikalisch sinnvollen Bereich liegt. Der mittlere Fehler, der sich bei dieser Optimierung einstellt, ist mit $\delta Q = 0,82\%$ klein im Vergleich zum Gesamteffekt der Restkopplung, der hier etwa 35% ausmacht.

Abbildung 2 zeigt den genauen Temperaturverlauf der normierten Intensitäten, insbesondere die Güte der über (21) erreichten Anpassung für die Theorie. Danach ist das hier vorgeschlagene Modell der magnetischen Kopplung in der Lage, die Temperaturabhängigkeit der ESR-Absorption zumindest in einer zu 1% dotierten α -Cr₂O₃-Probe richtig zu beschreiben.

Um zu klären, in welchem Maße dieses Ergebnis geeignet ist, schon den allgemeinen Sachverhalt zu charakterisieren, sind auch Proben mit höherer Dotierung untersucht worden. Die zugehörigen ESR-

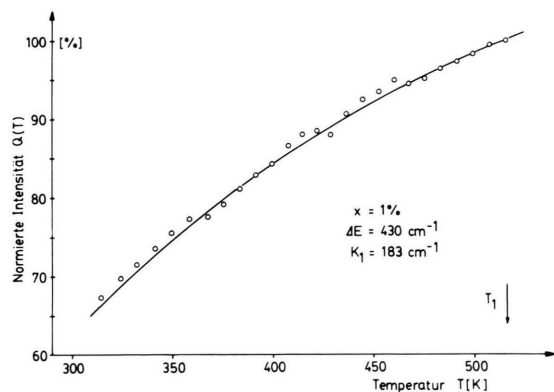


Abb. 2. Temperaturverlauf der gemäß (2) normierten ESR-Intensität für polykristallines α -Cr₂O₃ bei einer Gallium-Dotierung von $x = 1\%$. Die eingezeichnete Kurve beschreibt den theoretischen Verlauf nach (18); K_1 kennzeichnet die Kopplung an einen Nachbarn der 1. Ordnung.

Messungen sind danach in gleicher Weise ausgewertet worden. In allen Fällen wurde ein Minimum für die Fehlerfunktion δQ gemäß (21) mit physikalisch sinnvollen Werten für K_1 gefunden.

Tabelle 1 faßt alle Ergebnisse dieser Optimierung zusammen. Danach wird – und darin liegt das Bemerkenswerte – für alle Dotierungen mit $x \leq 4\%$ der gleiche Wert von $K_1 = 183 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ für die Paarkopplung gefunden, unabhängig vom jeweiligen Betrag des minimalen Fehlers δQ , der in der letzten Spalte ausgewiesen wird. Die Aussage hinsichtlich der Konstanz von K_1 überträgt sich wegen (7) auch auf K_2 ; d.h. die Energie der Paarkopplung an einen Nachbarn der 2. Ordnung erweist sich als unabhängig von der Dotierung der untersuchten Probe. Wie der 5. Spalte zu entnehmen ist, tragen die Nachbarn der 2. Ordnung darüber hinaus einen erheblichen Anteil der Gesamtkopplung im Nahbereich.

Gesondert zu erwähnen ist die Abweichung für den Mischkristall mit der Dotierung $x = 6\%$. Hier liefert die Optimierung mit $K_1 = 203 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ einen etwas höheren Wert, der – obgleich noch im Vertrauensintervall – zunächst auf ein Defizit der Theorie hinzudeuten scheint. Aus diesem Grund zeigt Abb. 3 den vollständigen Vergleich von Theorie und Experiment. Danach ist die Anpassung im gesamten Temperaturbereich weiterhin als gut anzusehen; der Gesamteffekt der Nahbereichskopplung von fast 40% wird quantitativ richtig wiedergegeben. Für die Meßpunkte in der Nähe von $T = 300 \text{ K}$ ist überdies anzumerken, daß sie einerseits dem Temperaturverlauf des Modells noch folgen, andererseits aber bereits unter der Ordnungstemperatur von $T_N = 307 \text{ K}$ der reinen Verbindung liegen;

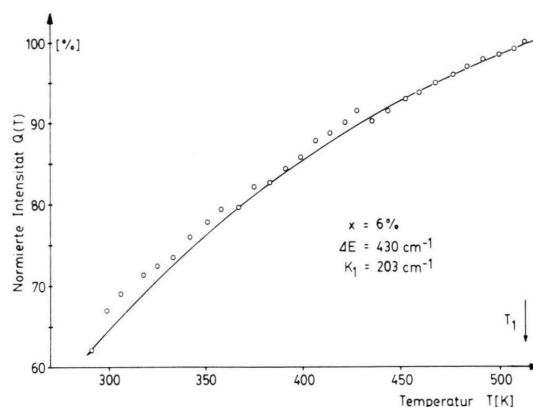


Abb. 3. Temperaturverlauf der gemäß (2) normierten ESR-Intensität für polykristallines α -Cr₂O₃ bei einer Gallium-Dotierung von $x = 6\%$. Die eingezeichnete Kurve beschreibt den theoretischen Verlauf nach (18); K_1 kennzeichnet die Kopplung an einen Nachbarn der 1. Ordnung.

d.h. die Dotierung eines Antiferromagneten scheint sogar den Anwendungsbereich des Modells zu erweitern.

Schlußbetrachtung

Durch eine begrenzte Ga₂O₃-Dotierung von α -Cr₂O₃ ist es gelungen, die Voraussetzungen schärfer zu erfassen, unter denen eine antiferromagnetische Kopplung oberhalb der Ordnungstemperatur T_N stattfindet. Für das dotierte System erwies es sich als notwendig, die bisherigen Vorstellungen unter Beachtung kristallographischer Gesichtspunkte weiter zu entwickeln. So wurde im Nahbereich je nach den Abstandsverhältnissen zwischen den Nachbarn der 1. und der 2. Ordnung unterschieden; entsprechend wurde auch bei den zugehörigen Kopplungsenergien K_1 und K_2 verfahren. Weiter entfernte Nachbarn wurden in die Betrachtung nicht mit einbezogen. Diese Annahmen strukturieren den Nahbereich durch Elemente des Raumgitters einerseits und begrenzen ihn andererseits in seiner Ausdehnung.

Eine kritische Prüfung des auf diese Annahmen aufgebauten Modells gelingt nach den vorliegenden Ergebnissen durch ESR-Experimente an dotierten Proben. Aus dem Temperaturverlauf der ESR-Intensität ergibt sich danach die Energie der Paarkopplung an einen Nachbarn der 1. Ordnung zu $K_1 = 183 \text{ cm}^{-1}$ und an einen Nachbarn der 2. Ordnung zu $K_2 = 82,3 \text{ cm}^{-1}$.

x [%]	ΔE [cm^{-1}]	K_1 [cm^{-1}]	K_2 [cm^{-1}]	K_1/K_2	δQ [%]
0	430	—	—	—	0.96
1	430	183	82.3	2.22	0.82
2	430	183	82.3	2.22	3.70
4	430	183	82.3	2.22	2.75
6	430	203	75.7	2.68	0.92

Tab. 1. Ergebnisse der Optimierung, die durch das Modell der Nahbereichs-Kopplung aus ESR-Messungen an dotiertem α -Cr₂O₃ gewonnen worden sind. Hier beschreibt ΔE die Nahbereichs-Kopplung der reinen Verbindung, K_1 und K_2 die Kopplung an Nachbarn der 1. bzw. der 2. Ordnung und δQ den minimalen Fehler der Anpassung.

In der Relation $K_1 > K_2$ findet man zunächst das erwartete Verhalten für eine Austausch-Wechselwirkung bestätigt, die mit wachsendem Abstand der koppelnden Zentren abnimmt. Darüber hinaus ist aber wegen des Betrages von K_2 besonders auf den starken Einfluß der übernächsten Nachbarn hinzuweisen. Denn aus der Verknüpfung (7) folgt, daß für $T > T_N$ die antiferromagnetische Kopplung zum überwiegenden Teil, nämlich zu 57%, von den Nachbarn der 2. Ordnung getragen wird.

Diese Verlagerung der antiferromagnetischen Kopplung auf die Spins der weiter entfernten Cr³⁺-Ionen erklärt denn auch die Beobachtung, daß die Molekularfeldnäherung Van Vleck's in der üblichen Beschränkung auf die nächsten Nachbarn nur zu unbefriedigenden Ergebnissen führt. Denn nach Smart [17] liegt eine der entscheidenden Voraussetzungen dieser Theorie in der Annahme, daß jene Spins, die die wesentlichen Kopplungen erzeugen, zueinander äquivalent sind. Dies trifft für Chromoxid, wie auch diese Arbeit zeigen kann, nicht zu.

Allerdings werden die Aussagen der Van Vleck'schen Theorie [18], soweit sie sich auf den magnetischen Phasenwechsel am Néel-Punkt beziehen und durch

$$k T_N = \frac{2 S (S + 1)}{3} z J \quad (22)$$

erfaßt werden, auch für α -Cr₂O₃ wieder sinnvoll, wenn man die Stabilität der magnetischen Fernordnung für $T < T_N$ hier nicht auf den gesamten Nahbereich sondern nur auf die übernächsten Nachbarn mit $z = 3$ zurückführt. Dieser Ansatz ist zwar recht ungewöhnlich, weil danach bereits 57% der Nahbereichs-Kopplung ausreichen, um eine Fernordnung zu begründen. Festzustellen ist jedoch, daß die mit (22) berechnete Konstante der Austausch-Wechselwirkung ($J = 28,4 \text{ cm}^{-1}$) bis auf 4% mit dem entsprechenden Wert aus Neutronenexperimenten übereinstimmt.

Angesprochen sind dabei Untersuchungen zur inelastischen Neutronenstreuung an Cr₂O₃-Einkristal-

len, die von Samuelsen et al. [15] sowie von Alikhanov et al. [19] durchgeführt worden sind. Da Neutronen ein magnetisches Moment besitzen, sind sie in der Lage, auf die unter Austausch-Wechselwirkung stehenden Spins eines durchstrahlten Systems unmittelbar zu reagieren. Beschrieben wird diese Wechselwirkung in der Regel durch einen isotropen Heisenberg-Operator der Form

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i,k} J_{ik} \mathbf{S}(\mathbf{R}_i) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}_k), \quad (23)$$

wo $\mathbf{S}(\mathbf{R})$ den Operator eines Spins am Orte \mathbf{R} kennzeichnet. Beschränkt man sich auf ein bestimmtes Spinpaar (i, k), dann ist die Kopplungsenergie dieses Paares nach (23) der zugehörigen Kopplungskonstanten J_{ik} direkt proportional. Genau dieser Umstand gestattet für das hier vorgestellte Modell der magnetischen Resonanzabsorption einen überaus interessanten Vergleich.

Zunächst ergibt sich mit den von Samuelsen [15] und Alikhanov [19] bestimmten Austausch-Konstanten J_1 und J_2 für Nachbarn der 1. und 2. Ordnung als Quotient $J_1/J_2 = 2,28 \pm 0,64$ bzw. $2,30 \pm 0,43$. Stellt man nun diesen Werten – wegen der oben zitierten Proportionalität – den Quotienten der von uns ermittelten Kopplungsenergien K_1 und K_2 gegenüber, so wird man mit $K_1/K_2 = 2,22 \pm 0,63$ auf einen Betrag geführt, der dem Resultat der inelastischen Neutronenbeugung in bemerkenswerter Weise entspricht.

Abschließend ist damit festzustellen, daß das Modell der magnetischen Resonanzabsorption zu Aussagen führt, die dem Vergleich mit den Ergebnissen anderer gesicherter Verfahren standhalten. Insbesondere ist die Erweiterung des Modells auf den Fall des verdünnten antiferromagnetischen Systems in der Lage, den Temperaturverlauf der ESR-Absorption für verschiedene Konzentrationen quantitativ richtig zu beschreiben. Für die ausführlich untersuchte Verbindung α -Cr₂O₃ muß dabei die unterschiedliche Kopplung an die Nachbarn der 1. und 2. Ordnung berücksichtigt werden.

- [1] B. N. Brockhouse, J. Chem. Phys. **21**, 961 (1953).
- [2] J. Volger, Nature London **170**, 1027 (1952).
- [3] L. R. Maxwell u. T. R. McGuire, Rev. Mod. Phys. **25**, 279 (1953).
- [4] A. Knappest u. W. Gunßer, Z. Phys. Chem. NF **21**, 305 (1959).
- [5] C. P. Poole u. J. F. Itzel, Jr., J. Chem. Phys. **41**, 287 (1964).

- [6] E. P. Trounson, D. F. Bleil, R. K. Wangness u. L. R. Maxwell, Phys. Rev. **79**, 542 (1950); L. R. Maxwell, Amer. J. Phys. **20**, 80 (1952).
- [7] K. Dräger, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **79**, 996 (1975).
- [8] K. Dräger u. G. Kratz, Z. Naturforsch. **31a**, 1630 (1976).
- [9] K. Dräger, Z. Naturforsch. **32a**, 163 (1977).

- [10] K. Dräger u. R. Gerling, Phys. Stat. Sol. (a) **38**, 547 (1976).
- [11] R. Gerling, Dissertation, Hamburg 1978; GKSS 78/E/29.
- [12] L. A. Bljumenfeld, W. W. Wojewodski u. A. G. Semjonow: Die Anwendung der paramagnetischen Elektronenresonanz in der Chemie. Akademische Verlagsgesell. 1966, S. 111.
- [13] A. Abragam u. B. Bleaney: Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. Clarendon Press, Oxford 1970, S. 529.
- [14] K. Dräger u. R. Gerling, Z. Phys. Chem. NF **124**, 193 (1981).
- [15] E. J. Samuelsen, M. T. Hutchings u. G. Shirane, Physica **48**, 13 (1970).
- [16] R. D. Shannon u. D. T. Prewitt, Acta Cryst. **B25**, 925 (1969).
- [17] J. S. Smart, J. Phys. Chem. Solids **11**, 97 (1959).
- [18] J. H. van Vleck, J. Chem. Phys. **9**, 85 (1941).
- [19] R. A. Alikhanov, Z. Dimitrijević, A. Kowalska, S. Kraśnicki, H. Rzany, J. Todorović u. A. Wanic, Phys. Stat. Solidi **32**, 41 (1969).