

Die Austausch-Kopplung von Gd^{3+} - und Cr^{3+} -Ionen in paramagnetischem GdCrO_3

K. Dräger

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

Z. Naturforsch. **41a**, 519–525 (1986); eingegangen am 25. November 1985

The Exchange Coupling of Gd^{3+} - and Cr^{3+} -Ions in Paramagnetic GdCrO_3

Polycrystalline samples of stoichiometric GdCrO_3 have been investigated by ESR at 9.4 GHz. In the temperature range between 175 K and 520 K one broad absorption with a Lorentzian line shape and a g -factor of 2.024 has been observed. Attributing the absorption exclusively to the Gd^{3+} -ion it can be shown that the temperature dependence of the ESR-intensity follows the predictions of a cluster-model. The energy describing the coupling of a single Gd^{3+} -ion to the surrounding Cr^{3+} -ions is found to be $\Delta E(\text{Gd}) = 170 \text{ cm}^{-1}$. Taking advantage of the similarity within the orthochromites it is possible to determine at the same time the exchange – coupling of Cr^{3+} -ions to their identical nearest neighbours as $\Delta E(\text{Cr}) = 293 \text{ cm}^{-1}$. The relative strength of these couplings given by 0.60 is compatible with other experimental issues.

Einleitung

Die Annahme, in Verbindungen mit antiferromagnetischer Kopplung läge auch noch oberhalb der Néel-Temperatur T_N eine lokale Ordnung der magnetischen Momente vor, ist durch Untersuchungen an verschiedenen klassischen Beispielen belegt worden; so etwa an $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ oder MnF_2 [1, 2, 3]. Weitere Untersuchungen an Verbindungen vom Perowskit-Typ, die neben der starken antiferromagnetischen Kopplung als Besonderheit auch noch eine schwache ferromagnetische Wechselwirkung besitzen, Bertaut [4], haben dann gezeigt, daß auch diese Systeme für Temperaturen $T > T_N$ durch ein Verhalten mit lokaler Ordnung der Spins zu beschreiben sind. Insbesondere haben dies die ESR-Untersuchungen [5, 6] an den Orthochromiten RCrO_3 mit R = La, Y, Lu gezeigt. In den genannten Fällen handelt es sich um Systeme, die in ihrem magnetischen Verhalten durch den Spin S der Cr^{3+} -Ionen sowie durch eine abgeschlossene Elektronenschale bei den zugehörigen dreiwertigen Seltenen-Erdionen gekennzeichnet sind.

Gegen diese Beispiele ist nun die in ihrer Struktur dem Perowskit sehr verwandte Verbindung GdCrO_3 insofern abzugrenzen, als das Gd^{3+} -Ion eine nur halbbesetzte $4f$ -Schale hat und damit seinerseits über einen resultierenden Spin von

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

0340-4811 / 86 / 0300-0519 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.

$S = 7/2$ verfügt. Für ihn sind Wechselwirkungen mit den Spins identischer Nachbarn wie auch mit denen der nächst-gelegenen Cr^{3+} -Ionen zu erwarten. Diese neuen Umstände haben zur Folge, daß auch der Temperaturverlauf der ESR-Intensität bei diesem System anders zu bewerten ist. Bei den Chromiten mit diamagnetischen Seltenen-Erdionen gab dieser Verlauf einen Einblick in die Austausch-Kopplung der Cr^{3+} -Ionen untereinander [6]. Der Sachverhalt war insoweit eindeutig. Im vorliegenden Fall sind jedoch weitere Kopplungen zu bedenken, nämlich die der $\text{Cr}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ -Paare und die der $\text{Gd}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ -Paare, die das Gesamtverhalten der Verbindung mitbestimmen.

Über die Größenordnung der Wechselwirkung bei den reinen Paaren geben dabei die jeweiligen Néel-Temperaturen eine erste Auskunft. Von verschiedenen Autoren [7, 8, 9] wird die Ordnungstemperatur des Cr^{3+} -Untergitters mit $T_{N_1} \leq 170 \text{ K}$ und jene des Gd^{3+} -Untergitters mit $T_{N_2} \leq 4 \text{ K}$ angegeben. Der Vergleich beider läßt die Wertung zu, daß im Temperaturbereich $T > T_{N_1}$ die Kopplung zumindest der Gd^{3+} -Ionen untereinander zu vernachlässigen ist.

Allerdings bleibt trotz dieser Vereinfachung die Ausgangslage für die Deutung der ESR-Messungen weiterhin problematisch. Denn neben dem Cr^{3+} -Ion mit einem Spin von $S = 3/2$ ist auch das Gd^{3+} -Ion, bedingt durch den Bahnsingulett-Charakter seines $^8\text{S}_{7/2}$ -Grundzustandes, ESR-aktiv. Das gemessene ESR-Spektrum muß daher zunächst als Überlage-



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.

rung zweier unabhängiger Resonanzvorgänge betrachtet werden. Für beide kann andererseits eine eingeschränkte, magnetische Isotropie unterstellt werden; d.h. ein bestimmter Resonanzvorgang erweist sich als im wesentlichen unabhängig von der jeweiligen Orientierung des Magnetfeldes \mathbf{B} gegen die kristallographischen Achsen. Diese Einschätzung wird im vorliegenden Fall durch die nur geringen geometrischen Abweichungen vom idealen Perowskitgitter nahegelegt, Geller et al. [10]. Unter diesen Voraussetzungen ist dann der zentrale Übergang $| -1/2 \rangle \rightarrow | +1/2 \rangle$, der für beide Resonanzzentren auftreten kann, richtungsunabhängig.

Die im folgenden beschriebenen Messungen sind an polykristallinem Material der Verbindung GdCrO_3 durchgeführt worden. Die Untersuchung ist auf die Frage nach dem Temperaturverlauf der ESR-Intensität hin angelegt und zwar mit dem Ziel, zunächst die Anteile der beiden ESR-aktiven Zentren an der GesamtabSORption zu ermitteln. Auf dieser Grundlage lässt sich im weiteren dann auch die Frage nach der wesentlichen Austauschkopplung behandeln; sie ist, soweit es um die ESR-Intensität geht, für das Resonanzverhalten von GdCrO_3 im Temperaturbereich $T > T_{\text{N}_1}$ verantwortlich.

Probendarstellung

Als Ausgangssubstanzen für die Darstellung der GdCrO_3 -Proben sind die jeweiligen Nitrate, nämlich $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ verwendet worden. Die auf das Endprodukt GdCrO_3 bezogenen Mengen an $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden gemeinsam in HNO_3 gelöst und anschließend bei 200°C bis zur Trockne eingedampft. Der feste Rückstand, von grüner Farbe, wurde gemörsert und im Platintiegel bei 1100°C für 24 Stunden gesintert. Das enthaltene Produkt wurde danach röntgenographisch untersucht, um so die Vollständigkeit der Festkörperreaktion abzusichern. Es wurden alle Reflexe des kristallinen GdCrO_3 gefunden; Reflexe der Einzeloxide $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ oder Gd_2O_3 , wie sie die ASTM-Kartei aufführt, konnten dagegen nicht beobachtet werden.

Zu Vergleichszwecken, die noch im Verlauf der Untersuchung wichtig werden, sind auch EuCrO_3 -Proben hergestellt worden. Als Ausgangssubstanz stand hier Eu_2O_3 zur Verfügung, welches zunächst in heißer HNO_3 gelöst und dann in Analogie zur

obigen Vorschrift mit $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ zum entsprechenden Chromit umgesetzt wurde. Die Kristallinität und Stöchiometrie des Endproduktes konnte auch hier röntgenographisch sichergestellt werden.

Experimentelles

Die ESR-Messungen sind an einem Bruker-D 220-Spektrometer vorgenommen worden. Die Mikrowellenfrequenz lag, bedingt durch den Einbau eines Temperieraggregates, bei etwa $9,4\text{ GHz}$. Die Messungen an GdCrO_3 ergaben bei allen Temperaturen im Bereich zwischen 175 K und 510 K eine einzige Resonanzlinie. Für den g -Faktor fanden wir den Wert 2.024 ± 0.003 .

Im Vergleich zu den Resonanzdaten der Chromite mit diamagnetischen Seltenen-Erdionen, hier insbesondere jene mit La^{3+} - und Lu^{3+} -Ionen, wurde eine erheblich größere differentielle Linienbreite ΔB beobachtet. Bei Zimmertemperatur wurde für GdCrO_3 ein Wert von $\Delta B = 1452\text{ G}$ festgestellt, gegenüber einem Wert von 620 G für LuCrO_3 [6].

Die Spektren sind mit einer Sweep-Geschwindigkeit B des homogenen Magnetfeldes von nur 40 [G/min] erzeugt worden. Profilverformungen der Resonanz konnten auf diese Weise ausgeschlossen werden.

Die so aufgezeichneten Spektren lassen sich in sehr guter Näherung durch ein Profil mit Lorentz-Charakter beschreiben. Dieser für den weiteren Verlauf der Untersuchung günstige Umstand erlaubt es, die Bestimmung der Gesamtintensität auf eine Messung der Signalhöhe S (als Spitze/Spitze-Abstand der durch ihre Ableitung erfaßten Absorptionskurve) und der zugehörigen differentiellen Linienbreite ΔB zurückzuführen.

Abbildung 1 zeigt den Temperaturverlauf der so erklärten Signalhöhe S . Die allmähliche Abnahme von S zu höheren Temperaturen ist im wesentlichen eine Folge der dort dominierenden, paramagnetischen Eigenschaften. Der starke Abfall zu tieferen Temperaturen hin kennzeichnet dagegen jene magnetische Ordnungsvorgänge [4], die bei T_{N_1} zur Ausbildung der antiferromagnetischen Struktur unter den Spins der Cr^{3+} -Ionen führen.

Dieser Wechsel im magnetischen Ordnungszustand kündigt sich auch im Verhalten der differentiellen Linienbreite an. Abb. 2 gibt dazu den Zusammenhang wieder zwischen der gemessenen Grö-

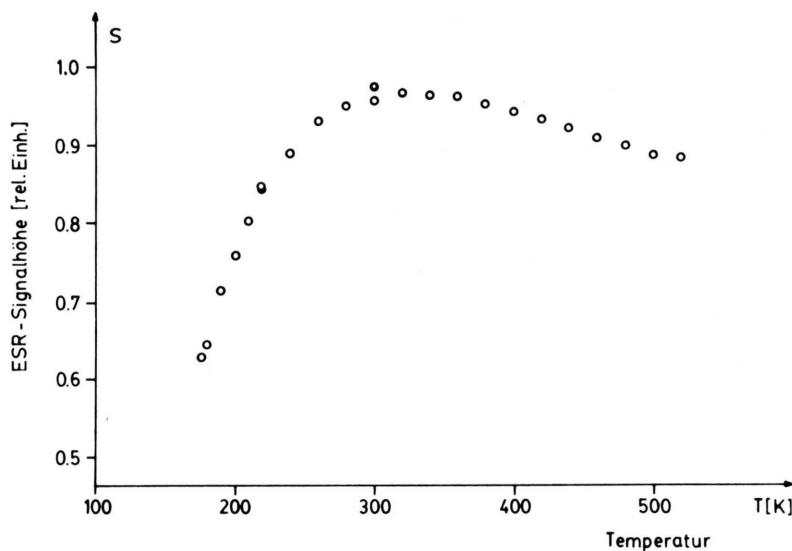


Abb. 1. Der Verlauf der ESR-Signalhöhe S für GdCrO_3 in Abhängigkeit von der Temperatur T .

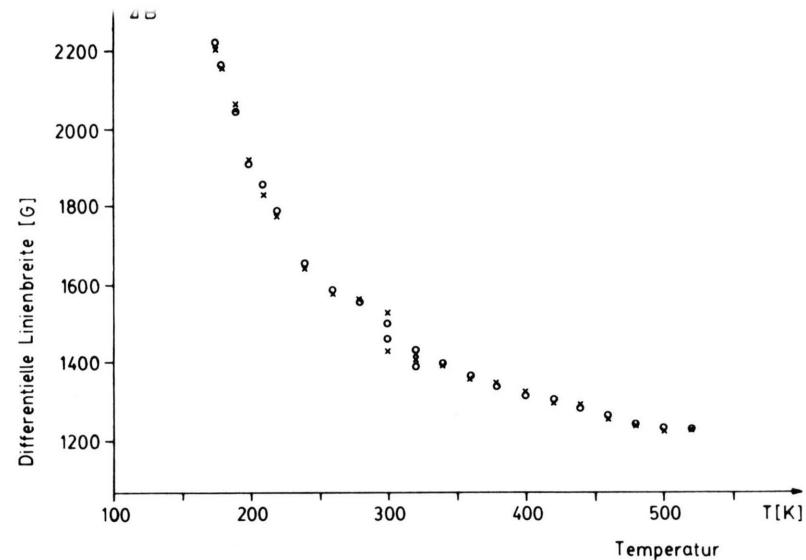


Abb. 2. Der Verlauf der differentiellen ESR-Linienbreite ΔB für GdCrO_3 in Abhängigkeit von der Temperatur T .

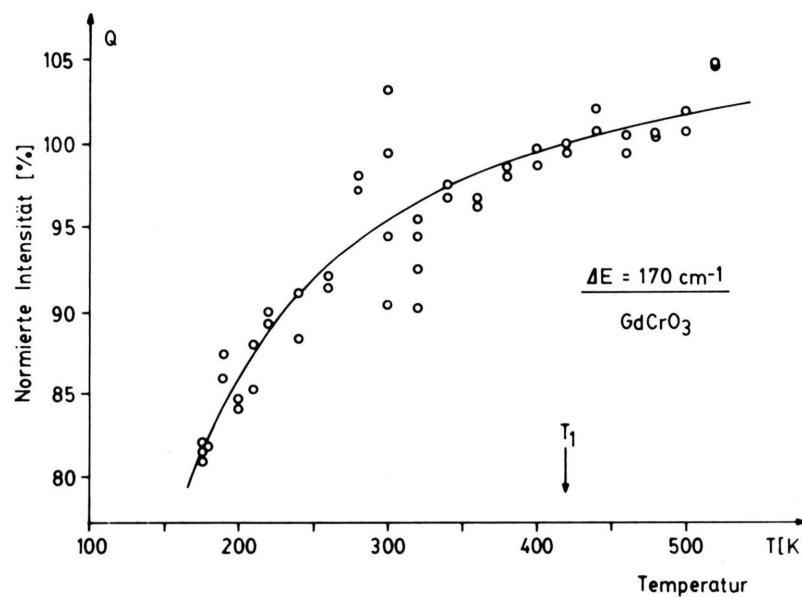


Abb. 3. Der Verlauf der gemäß (2) normierten ESR-Intensität Q für GdCrO_3 in Abhängigkeit von der Temperatur T ; der glatte Kurvenzug gibt den Verlauf nach dem Cluster-Modell wieder mit $T_1 = 420 \text{ K}$.

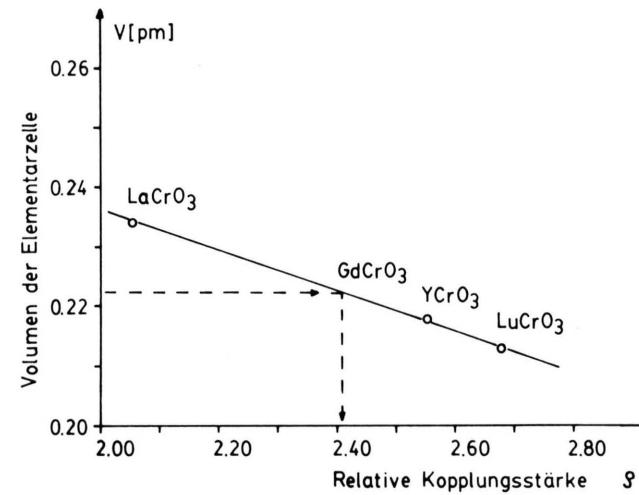


Abb. 5. Graphische Darstellung des empirischen Zusammenhangs zwischen dem Volumen V der Elementarzelle und der relativen Kopplungsstärke θ nach (8); dimensionslos.

ße ΔB und der jeweiligen Temperatur T . Der asymptotische Verlauf bei Annäherung an den Néel-Punkt konnte hier nur bis 175 K messend verfolgt werden. Genauere Angaben zu diesem Teil des Verlaufes haben Baran, Novotortsev und Szymczak [11] ermittelt. Bereits bei $T = 300$ K war, als Folge des steilen Anstiegs von ΔB , der Wechsel zu einer größeren Sweep-Breite erforderlich. Von dieser Maßnahme röhrt die Mehrfachbelegung mit Meßpunkten bei $T = 300$ und $T = 320$ K her. Sie spiegelt die Empfindlichkeit wieder, mit der sich Eingriffe in die Magnetfeldregelung auf das Meßergebnis auswirken.

ESR-Intensität

Die ESR-Spektren von polykristallinen GdCrO_3 -Proben sind, wie bereits erwähnt, durch Lorentz-Profile zu beschreiben. Bei dem üblichen Nachweis der Resonanz durch die 1. Ableitung der Absorptionskurve ergibt sich dann nach Bljumenfeld et al. [12] die Gesamtintensität I zu

$$I = k \cdot S \cdot (\Delta B)^2, \quad (1)$$

wobei k als Konstante zu werten ist, die beim Übergang zu relativen Angaben aus der Rechnung herausfällt. Im Hinblick auf die Temperaturabhängigkeit der Intensität $I(T)$ ist im folgenden die Darstellung

$$Q(T) = \frac{T I(T)}{T_1 I(T_1)} \quad (2)$$

gewählt worden, die im Fall eines reinen Paramagneten zu einer horizontalen Geraden entartet [13].

Abbildung 3 gibt die nach (2) vorgenommene Auswertung der gemessenen Spektren wieder. Zur Normierung wurden die Verhältnisse bei der Temperatur $T_1 = 420$ K herangezogen. Ungeachtet der zum Teil gegenläufigen Tendenzen, mit denen $S(T)$ nach Abb. 1 und $\Delta B(T)$ nach Abb. 2 reagieren, wird für $Q(T)$ ein gleichmäßiger Anstieg beobachtet.

Neben den experimentellen Werten gibt die Abb. 3 auch den Verlauf einer theoretischen Kurve wieder, die (in gleicher Weise normiert) das Verhalten der Größe $Q^*(T)$ nach dem Cluster-Modell beschreibt [14]. Über die Annahmen, unter denen hier dieses Modell angewandt worden ist, wird im Rahmen der Diskussion zu sprechen sein. Zunächst

zeigt der direkte Vergleich, daß die experimentellen Daten dem theoretischen Bild im grundsätzlichen durchaus folgen.

Ergebnisse und Diskussion

ESR-Messungen an GdCrO_3 sind bereits mit anderen Fragestellungen durchgeführt worden. Bonigraud und Marchand [8] haben dabei insbesondere für Einkristalle den Verlauf des Resonanzfeldes B_0 sowohl in Abhängigkeit vom Neigungswinkel gegen die kristallographischen Achsen als auch in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Darüber hinaus haben sie auf einen, für die vorliegende Untersuchung, sehr wichtigen Unterschied aufmerksam gemacht, der für die ESR-Intensität beim Übergang vom GdCrO_3 zum ganz ähnlichen System YCrO_3 beobachtet werden kann. Im ersten Fall ist das Ion der Seltenen Erden paramagnetisch, im zweiten dagegen diamagnetisch.

Bonigraud und Marchand [8] konnten zeigen, daß oberhalb von $T = 170$ K die ESR-Intensität von GdCrO_3 um den Faktor 50 größer ist als jene von YCrO_3 . Aus dieser Relation schätzen sie für GdCrO_3 den ESR-Anteil der Cr^{3+} -Ionen zu 2% und jenen der Gd^{3+} -Ionen zu 98% ab. Um nun dieses Ergebnis auch in anderer Richtung abzusichern, haben wir ESR-Spektren von dem bereits eingangs erwähnten System EuCrO_3 aufgenommen, das in kristallographischer Hinsicht [10] mit GdCrO_3 weitgehend übereinstimmt. Dabei stellten wir fest, daß in dem von uns untersuchten Temperaturbereich für EuCrO_3 in keinem Fall eine nennenswerte Absorption zu beobachten ist. Um diesen zunächst erstaunlichen Sachverhalt bewerten und einordnen zu können, sind in Abb. 4 die spektroskopischen Daten für den Grundzustand der hier interessierenden dreiwertigen Metallionen zusammengestellt worden.

	S	L	$\lambda [\text{cm}^{-1}]$
Cr^{3+}	$3/2$	3	78
Gd^{3+}	$7/2$	0	1410
Eu^{3+}	3	3	1540

Abb. 4. Spektroskopische Daten für den Grundzustand der 3-wertigen Ionen; λ ist die Konstante der Spin-Bahnkopplung. Zitiert nach Low [15].

Übereinstimmend ist danach für die R³⁺-Ionen der Seltenen Erden ein großer Spin \mathbf{S} und wegen

$$\mu = -g \mu_B \mathbf{S} \quad (3)$$

auch ein großes magnetisches Eigenmoment μ festzustellen, das in den Orthochromiten am Ort der nächsten Cr³⁺-Ionen ein Dipolfeld der Größenordnung $H_D = \mu/r^3$ erzeugt.

Dieses ist für Temperaturen $T > T_{N_1}$ seiner Natur nach statistisch und übertrifft vom Betrag her die Dipolfelder der benachbarten Cr³⁺-Ionen deutlich, und zwar schon deshalb, weil der R/Cr-Abstand mit $r = \frac{1}{2}\sqrt{3} a_0$ kleiner ausfällt als der Abstand a_0 zwischen nächstgelegenen Cr³⁺-Ionen. Insgesamt verkürzen diese Umstände, in beiden Verbindungen, die Lebensdauer der Cr³⁺-Ionen auf einem einzelnen Spin-Niveau so erheblich, daß sich als Folge die Cr³⁺-Resonanz stark verbreitert und beim experimentellen Nachweis in den Rauschpegel absinkt. Insofern verhalten sich EuCrO₃ und GdCrO₃ gleichartig.

Der für die Spinresonanz letztlich entscheidende Punkt ist in der Spin-Bahnkopplung der Lanthaniden zu sehen. Wegen der nach Abb. 4 außerordentlichen Größe der Kopplungskonstanten λ in dem Wechselwirkungsoperator

$$\mathcal{H}_{SB} = \lambda \cdot \mathbf{S} \mathbf{L} \quad (4)$$

verliert hier die 5s²p⁶-Schale ihre abschirmende Wirkung gegenüber Außeneinflüssen; d. h. in einem Kristall damit auch gegenüber der thermischen Gitterbewegung. Als Folge davon beobachtet man beim Spin der in einem Gitter eingebauten Lanthaniden in der Regel eine so drastische Absenkung der Relaxationszeit, daß ESR-Experimente i.a. erst bei Temperaturen unterhalb 20 K möglich werden [16].

Aus dieser Systematik fällt das Gd³⁺-Ion nur deshalb heraus, weil bei ihm ein 4f⁷-Zustand und damit eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung vorliegt. In erster Näherung leistet hier wegen $L = 0$ die Spin-Bahn-Kopplung keinen Beitrag zum dynamischen Verhalten. Die Spinzustände sind demzufolge auch gegenüber thermisch bedingten Einflüssen aus dem Gitter wesentlich stabiler. Im Ergebnis lassen diese Überlegungen den Schluß zu, daß die ESR-Absorption in GdCrO₃ ausschließlich auf die Resonanz der Gd³⁺-Ionen zurückzuführen ist.

Eine andere Frage ist es dann, mit welcher Intensität dieser Vorgang stattfindet. Hier muß die Aus-

tauschwechselwirkung im Gesamtsystem berücksichtigt werden.

Als unerheblich erweist sich, wie schon erwähnt, die Spin-Spin-Kopplung der Gd³⁺-Ionen untereinander. Nach Tsuchimura et al. [9] liegt ihre Ordnungstemperatur mit $T_{N_2} = 2.42$ K zu tief, um bei Messungen im Temperaturbereich $T \geq 175$ K, wie im vorliegenden Fall, noch Einfluß nehmen zu können.

Entscheidend an Bedeutung gewinnt dagegen die Kopplung der Cr³⁺-Ionen, da sie durch die wesentlich höhere Néel-Temperatur $T_{N_1} = 169$ K gekennzeichnet ist [9]. Ihr entspricht nach van Vleck [17] ein sehr großes Austauschfeld B_{ex} , dem in bestimmter Weise auch die Gd³⁺-Ionen unterworfen sind, so daß sie gegenüber einem äußeren Feld $B_0 \ll B_{ex}$ keine freie Einstellbarkeit ihres Eigenmomentes μ nach (3) mehr besitzen. Eine Resonanz ist damit zunächst ausgeschlossen, solange vom Einfluß der thermischen Anregung abgesehen wird.

Hier nun findet das zuvor erwähnte Cluster-Modell [14] seinen Eingang in die Diskussion. Es besagt zunächst, daß in einem Antiferromagneten auch oberhalb der Néel-Temperatur, wenn die Fernordnung aufgehoben ist, noch weiterhin, wenn auch räumlich begrenzt, Bereiche mit intakter Nahordnung der Spins vorhanden sind. Einzelne Ionen können jedoch, so ist die Annahme des Modells, durch thermische Anregung aus dieser kollektiven Bindung herausgehoben werden. Dabei verlassen sie das Grundniveau E_0 und besetzen das $(2S+1)$ -fach entartete Niveau E_p , welches sich bei Anlegen eines Magnetfeldes B paramagnetisch verhält. Bezeichnet man dann den Energie-Abstand $E_p - E_0$ mit ΔE und die Gesamtzahl der betrachteten Ionen mit N_0 , so ergibt sich statistisch die Anzahl der Ionen im paramagnetischen Zustand zu

$$N_p = N_0 \frac{(2S+1) e^{-\Delta E/kT}}{1 + (2S+1) e^{-\Delta E/kT}}. \quad (5)$$

Im vorliegenden Fall verwenden wir diesen Ansatz, um das Verhalten der Gd³⁺-Ionen zu beschreiben, die, so wird unterstellt, durch eine relativ starke Austausch-Kopplung an die Cr³⁺-Cluster gebunden werden.

Wie die an anderer Stelle [14] durchgeföhrten Rechnungen zeigen, folgt dann für die ESR-Intensität der Gd³⁺-Ionen in einem Mikrowellenfeld der Frequenz v

$$I^*(T) = P \frac{h v}{k T} \frac{e^{-\Delta E/kT}}{1 + (2S+1) e^{-\Delta E/kT}}. \quad (6)$$

Dabei ist P in Bezug auf die Temperatur T als Konstante zu werten. Von hier aus erreicht man durch den Übergang zur normierten Größe

$$Q^*(T) = T I^*(T)/T_1 I^*(T_1) \quad (7)$$

eine Form, die neben ΔE und $S = 7/2$ keine weiteren Parameter enthält. Sie entspricht dem Ausdruck (2). Die beste Anpassung von (7) an die experimentellen Daten der ESR-Messung erreicht man für den Energie-Abstand $\Delta E = 170 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$. Der mittlere quadratische Fehler, genommen über den gesamten Temperaturbereich, liegt dann bei 2,4%. Den genauen Verlauf von $Q^*(T)$ gibt Abb. 3 wieder.

Danach kann das Cluster-Modell, auch in der speziellen Anwendung auf GdCrO_3 , die ESR-Intensität dieser Verbindung in wesentlichen Einzelheiten beschreiben. Der gefundene Betrag von $\Delta E(\text{Gd})$ erfüllt zudem erste Plausibilitätsbedingungen:

1. Die zur Kompensationstemperatur $T_c = 143 \text{ K}$ [9] gehörende mittlere thermische Energie kT_c ist wegen $\Delta E/kT_c = 1,7$ kleiner als die Anregungsenergie, durch die ein Gd^{3+} -Ion in den paramagnetischen Zustand gehoben wird. Dabei gibt die Kompensationstemperatur jenen Punkt an, bei dem die Magnetisierung $\mathbf{M}(\text{Gd}^{3+})$ gerade von der ferromagnetischen Komponente $\mathbf{M}_\perp(\text{Cr}^{3+})$ des verkanteten Cr^{3+} -Spinsystems aufgewogen wird.
2. Die Anregungsenergie $\Delta E(\text{Gd})$ ist kleiner als jede der sonstigen Anregungsenergien $\Delta E(\text{Cr})$, die an den Orthochromiten RCrO_3 mit $R = \text{La}, \text{Y}, \text{Lu}$ ermittelt worden sind [5, 6]. Da diese Energien, gerade wegen des Diamagnetismus der R^{3+} -Ionen, einen gesicherten Bezugswert darstellen für die Stärke der antiferromagnetischen Kopplung, mit der insbesondere die Cr^{3+} -Ionen an den Nahbereich ihrer identischen Nachbarn gebunden werden, ist ein deutlich abweichender Wert ΔE bereits Ausdruck für eine neue Bindungssituation.

Diese Umstände sowie die nach Geller et al. [10] gesicherten kristallographischen Gemeinsamkeiten der Orthochromite legen damit den Versuch nahe, die Anregungsenergie $\Delta E(\text{Cr})$ für die Verbindung GdCrO_3 zwar nicht direkt, d.h. in einem ESR-Experiment, aber doch mittelbar zu bestimmen. Dazu berücksichtigen wir den an anderer Stelle [6] schon erwähnten Zusammenhang zwischen der relativen

Kopplungsstärke

$$\varrho = \frac{h c \Delta E(\text{Cr})}{k T_N} \quad (8)$$

einerseits und dem Volumen V der Elementarzelle des jeweiligen Orthochromites andererseits. Abbildung 5 gibt eine Überblick zu den verfügbaren Daten und macht deutlich, daß ein Analogieschluß auf die Verbindung GdCrO_3 , wie ihn Strukturargumente nahelegen, hier durch eine einfache Interpolation zu erreichen ist. Mit dem Volumen $V = 0.2226 \text{ pm}^3$ nach Geller [10] bzw. Vasilega et al. [18] sowie $T_N = 169 \text{ K}$ nach Tsushima et al. [9] erhält man so für die Bindungsenergie der Cr^{3+} -Ionen an ihren Nahbereich den Wert $\Delta E(\text{Cr}) = 283 \pm 12 \text{ cm}^{-1}$. Für das Verhältnis der Kopplungsenergien folgt daraus $\Delta E(\text{Gd})/\Delta E(\text{Cr}) = 0.60$; d.h. im Rahmen dieser Untersuchung und ihrer Annahmen erweist sich die antiferromagnetische Kopplung der Cr^{3+} -Ionen untereinander als ausschlaggebend für das magnetische Gesamtverhalten der Verbindung GdCrO_3 .

Schlußbemerkung

Für den hier entwickelten Zusammenhang bietet sich ein interessanter Vergleich an zu den Ergebnissen, die von Mößbauer-Messungen an einem anderen Orthochromit, nämlich Eisen-dotiertem YCrO_3 , abgeleitet wurden. Dabei geht es dort ausdrücklich um die Kopplung zwischen verschiedenartigen, paramagnetischen Ionen. Butler et al. [19] haben am Kernort der Fe^{57} -Atome ein effektives Magnetfeld von $B_{\text{ex}} = 5,16 \cdot 10^5 \text{ G}$ ermittelt. Verwendet man für den hier behandelten Fall die Relation

$$\Delta E = g \mu_B B_{\text{eff}} S, \quad (9)$$

um die Anregungsenergie ΔE durch ein effektives Austauschfeld B_{eff} zu charakterisieren, so findet man mit den Parametern für das Gd^{3+} -Ion den Wert $B_{\text{eff}} = 5,2 \cdot 10^5 \text{ G}$. Dieses Ergebnis steht in bemerkenswerter Übereinstimmung zu dem Resultat der Mößbauer-Messung. In beiden Fällen handelt es sich dabei um Ionen im S -Zustand. Zu den Gemeinsamkeiten, die aus den übereinstimmenden Merkmalen im Aufbau der Orthochromite ableitbar sind, scheint auch der folgende Punkt zu zählen. Für das Verhältnis der verschiedenen Austausch-

konstanten in eisendotiertem YCrO₃ finden Butler et al. [19, 20] den Wert $J(\text{Fe})/J(\text{Cr}) \approx 0.66$. Mit diesem Wert erreichen sie dabei eine Größenordnung, die recht genau dem von uns ermittelten Verhältnis $\Delta E(\text{Gd})/\Delta E(\text{Cr})$ der Anregungsenergien in GdCrO₃ entspricht.

Diese Ergebnisse zeigen, daß unsere Annahmen zur Dynamik des Spin-Systems für $T > T_N$, insbesondere die Bewertung des Anteils der Cr³⁺-Ionen an der Resonanzabsorption in GdCrO₃, durchaus Bestand haben und damit den Vorstellungsrahmen zu dieser Verbindungsklasse erweitern können.

- [1] L. R. Maxwell u. T. R. McGuire, Rev. Mod. Phys. **25**, 279 (1953).
- [2] J. E. Gulley, D. Hone, D. J. Scalapino u. B. Silber-nagel, Phys. Rev. **B 1**, 1020 (1970).
- [3] D. Cribier u. B. Jacrot, International Atomic Energy Agency **2**, 309 (1963).
- [4] E. F. Bertaut in Magnetism III, Rado/Suhl (eds.), Academic Press, 1963, S. 149.
- [5] K. Dräger, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **84**, 701 (1980).
- [6] K. Dräger, Z. Naturforsch. **38 a**, 848 (1983).
- [7] R. Aleonard, J. Mareschal, R. Pauthenet, J.-P. Rebouillat u. V. Zarubica, C. R. Acad. Sci. Paris **262 B**, 799 und 866 (1966).
- [8] J.-P. Bongiraud u. A. Marchand, C. R. Acad. Sci. Paris **277 B**, 399 (1973); Ampere Congress 1974, Vol. **2**, 439.
- [9] K. Tsushima, T. Tamaki u. R. Yamaura, Proceedings of The International Conference of Magnetism 1973, Vol. **5**, 270.
- [10] S. Geller u. E. A. Wood, Acta Cryst. **9**, 563 (1956); **10**, 243 (1957).
- [11] M. Baran, V. M. Novotortsev u. H. Szymczak, Acta Phys. Polonica A **57**, 43 (1980).
- [12] L. A. Bljumenfeld, W. W. Wojewodski u. A. G. Semjonow, Die Anwendungen der paramagnetischen Elektronenresonanz in der Chemie, Akadem. Verlagsgs. Leipzig 1966, S. 111.
- [13] A. Abragam u. B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon Press, London 1970, S. 119.
- [14] K. Dräger, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **79**, 996 (1975).
- [15] W. Low, Paramagnetic Resonance in Solids, Academic Press 1960, Suppl. 2, S. 124.
- [16] S. A. Altschuler u. B. M. Kosyrew, Paramagnetische Elektronenresonanz, Verlag Harri Deutsch, Zürich, Frankfurt (Main) 1966, S. 123.
- [17] J. H. Van Vleck, J. Chem. Phys. **9**, 85 (1941).
- [18] N. D. Vasilega u. M. W. Vlasova, Dopov. Acad. Nauk. Ukr. RSR Ser. B **1**, 45 (1981).
- [19] M. A. Butler, M. Eibschütz u. L. G. Van Uitert, Solid State Commun. **12**, 499 (1973).
- [20] M. A. Butler, V. Jaccarino, N. Kaplan u. H. J. Guggenheim, Phys. Rev. **B 1**, 3058 (1970).