

# Die Bedeutung des Ionenradius diamagnetischer Kationen für die ESR-Linienbreite von dotierten, antiferromagnetischen Verbindungen \*

K. Dräger

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

Z. Naturforsch. **43a**, 262–270 (1988); eingegangen am 19. Januar 1988

*The Importance of the Ionic Radius of Diamagnetic Cations for the ESR Line Width of Doped Antiferromagnetic Compounds*

Polycrystalline samples of diamagnetically doped  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , still being antiferromagnetic, have been investigated by ESR in their high temperature region. In all mixed crystals of  $[\text{M}_x\text{Cr}_{1-x}]_2\text{O}_3$ -type with  $x < 0.15$  a variation of the ESR line width according to  $\Delta B(x) = \Delta B(0) [1 - \alpha x]$  was found. While  $\Delta B$  decreases with  $x$  as expected for  $\text{M} = \text{Al}$ ,  $\text{Ga}$  and  $\text{Sc}$ , it increases for  $\text{M} = \text{In}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Lu}$ ,  $\text{La}$  and  $\text{Bi}$ .

This behaviour cannot be explained by magnetic dilution alone. By considering the local distortions in an antiferromagnetic compound caused by incorporated foreign ions, a statistical model is developed that describes the observed  $\Delta B(x)$  behaviour quantitatively.

## Einleitung

Die Linienbreite zählte lange zu den eher beiläufig behandelten Parametern der ESR-Spektroskopie. Denn dem eigentlichen Materialwert war stets ein Anteil aus der Inhomogenität des statischen Magnetfeldes überlagert. Dies zeigen die frühen Messungen von Whitmer et al. [1]. Später, als die technischen Probleme gelöst waren, stellten sich andere Vorbehalte ein. Die Theorien von Van Vleck [2], Bloembergen, Purcell und Pound [3] sowie von Anderson und Weiss [4] führten ein ganzes System von Wechselwirkungen ein, die die Linienbreite beeinflussen können. Bei dieser Sachlage war klar, daß zunächst besser überschaubare Probleme im Vordergrund standen und untersucht wurden.

Hinsichtlich der Linienbreite gab es allenfalls einen Aspekt, der sich gut abgrenzen ließ. Er betraf die Frage nach dem Einfluß, den eine diamagnetische Verdünnung auf die ESR-Linienbreite von antiferromagnetischen Verbindungen nimmt. Bei solchen Messungen entfallen oberhalb der Néel-Temperatur alle experimentellen Vorkehrungen, die beim Auftreten von Kristallfeldern zu beachten sind. Wie McGuire,

Scott und Grannis [5] dazu an einkristallinem  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  nachwiesen, reduziert sich das sonst linienreiche Spektrum der  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen auf den zentralen  $|-\frac{1}{2}\rangle \rightarrow |+\frac{1}{2}\rangle$ -Übergang, der seinerseits – und dies bereits wenige Grade oberhalb der Néel-Temperatur – zu isotropem Verhalten übergeht. Genaue Untersuchungen zum Konzentrationsverlauf der Linienbreite können daher statt an den oftmals schwierig zu züchtenden Einkristallen gleichwertig auch an polykristallinen Proben vorgenommen werden.

Von diesem günstigen Umstand, den Seehra [6] auch für das stark anisotrope  $\text{MnF}_2$  bei Temperaturen  $T > T_N$  nachweisen konnte, haben die Messungen verschiedener Arbeitsgruppen [7–10] profitiert. In bezug auf  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , das in der hier vorliegenden Arbeit als Ausgangsverbindung für Dotierungen ganz unterschiedlicher Art gewählt wurde, sind die Messungen von Knappwost und Gunßer [11] sowie Poole und Itzel [12] zu erwähnen, die den Verdünnungseffekt an dem System  $[\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x}]_2\text{O}_3$  näher untersucht haben. Ihre Messungen zur Linienbreite erstrecken sich über den Bereich  $0 \leq x \leq 1$ .

Der stark variierende Verlauf von  $\Delta B(x)$  legt es allerdings nahe, zumal auch die Ergebnisse der obigen Autoren voneinander abweichen, zunächst nur das Gebiet mit  $x \ll 1$  quantitativ zu untersuchen. Unter dieser Beschränkung haben Dräger und Gerling [13] bereits zeigen können, daß sich die ESR-Linienbreite von  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  im Falle einer Gallium-Dotierung sehr

---

Sonderdruckanforderungen an Dr. K. Dräger, Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg, Bundesstr. 45, D-2000 Hamburg 13.

\* Eingang der ersten Fassung am 24. 9. 1987.

0932-0784 / 88 / 0300-0262 \$ 01.30/0. – 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.

genau durch die Beziehung

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

beschreiben und deuten läßt. Auch für aluminium-dotierte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Proben ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Linienbreite  $\Delta B$  und der Dotierung  $x$ . Die von Kittel und Abrahams [14] entworfene Theorie, die im Ergebnis einen quadratischen Zusammenhang postuliert, konnte dabei mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Indessen war nicht zu übersehen, daß die gegenüber (1) vorhandenen Abweichungen systematisch waren. Sie gaben denn auch im weiteren den Anstoß, den Einfluß der Dotierung nicht allein als magnetische Verdünnung des antiferromagnetischen Grundmaterials zu betrachten. Vielmehr galt es, im Einzelfall und durch möglichst genaue Messung der Linienbreite zu prüfen, ob nicht durch den Einbau der diamagnetischen Kationen auch spezifische Rückwirkungen auf das System der magnetisch gekoppelten  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen ausgelöst werden.

Vor diesem Hintergrund werden im folgenden die Ergebnisse zum Verhalten der ESR-Linienbreite  $\Delta B(x)$  beschrieben, die an verschiedenen Beispielen des allgemeineren Systems  $[\text{M}_x\text{Cr}_{1-x}]_2\text{O}_3$  für  $x \leq 0.15$  ermittelt worden sind. Hier belegt  $M$  stellvertretend den Platz für ein dreiwertiges, diamagnetisches Kation aus der Reihe Al, Sc, In, Y, Lu, La, Bi. In einem weiteren Abschnitt wird dann das zu (1) führende statistische Modell phänomenologisch so erweitert, daß es den experimentell ermittelten Verlauf der Linienbreite auch für die anderen Dotierungen zutreffend beschreiben kann.

### Probennzubereitung

Es wurde von den löslichen Nitratsalzen der diamagnetischen Komponenten und vom Chromnitrat  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ausgegangen. Die im voraus berechneten Mengen wurden in verdünnter  $\text{HNO}_3$  gelöst und danach für 12 Stunden bei etwa  $220^\circ\text{C}$  getrocknet. Der Rückstand wurde gemörsert und bei  $1100^\circ\text{C}$  für 24 Stunden geäugt. Die Umwandlung verläuft dabei vollständig. Nach Gerling [15] führt auch längeres Tempern zu keinem weiteren Gewichtsverlust. Die so erhaltenen Proben haben Teilchendurchmesser von etwa  $2000\text{\AA}$  und sind polykristallin. Sie zeigen im Debye-Scherrer-Diagramm keine verbreiterten Linien.

Besondere Vorsicht ist vor allem bei einer Dotierung mit den Kationen der Seltenen Erden geboten,

weil sich mit ihnen nach Katz [16], Geller und Wood [17] bevorzugt die Perowskit-Struktur der Orthochromite  $\text{M}\text{CrO}_3$  entwickelt. Eine Schranke von 15% bei der Dotierung, die u. a. auch Kleber [18] für die Stabilität der ionischen Verbindungen diskutiert, erwies sich als hinreichend für die Erhaltung der Grundstruktur von  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ .

Abweichend von der beschriebenen Zubereitung wurde dort verfahren, wo nur die reinen Oxide zur Verfügung standen. Dies traf zu für die Verbindungen  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . Sie wurden zunächst in 65-proz.  $\text{HNO}_3$  unter Hitze gelöst und danach mit Chromnitrat in eine gemeinsame Lösung überführt, die im Anschluß der gleichen Prozedur unterworfen wurde. Die Ungenauigkeiten bei der Einwaage lassen für die Dotierung einen Fehler von  $\pm 0.5\%$  erwarten.

### Experimentelles

Die ESR-Messungen sind an einem X-Band-Spektrometer ER 200 tt von Bruker durchgeführt worden. Die Mikrowellenfrequenz lag bei 9.4 GHz, die beobachtete Linienbreite im Bereich von 500 G. Die Spektren sind mit einem Modulationshub von 1.25 G aufgezeichnet worden. Eine Modulationsverbreiterung, wie sie Kroon [19] diskutiert, entfällt. Alle Proben sind bei einer Temperatur von  $T = (380 \pm 0.5)\text{ K}$  vermessen worden. Dieser Wert ist ausreichend hoch gewählt, um den Konzentrationsverlauf der Linienbreite vom Einfluß der magnetischen Phasenumwandlung (308 K) freizuhalten.

Abbildung 1 zeigt das Spektrum einer mit  $x = 15\%$  dotierten Chromoxid-Probe aus der Reihe

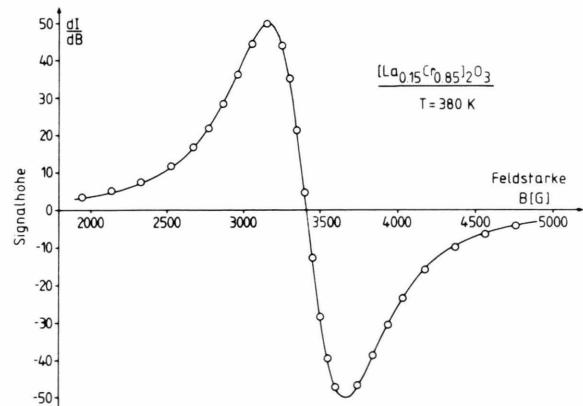


Abb. 1. Linienform des gemessenen ESR-Spektrums (Kreise) für das System  $[\text{La}_x\text{Cr}_{1-x}]_2\text{O}_3$  zu  $x = 0.15$  und  $T = 380\text{ K}$ . Eingetragen ist das Lorentzprofil (Kurve) nach optimaler Anpassung.

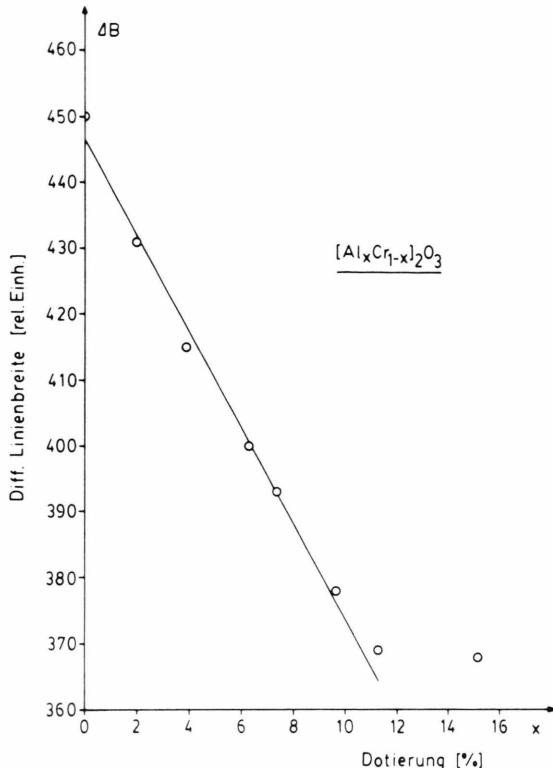


Abb. 2. ESR-Linienbreite  $\Delta B(x)$  von dotiertem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit von der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration  $x$ . Eingetragen ist auch die Ausgleichsgerade. Messung im X-Band bei  $T = 380$  K.

$[\text{La}_x\text{Cr}_{1-x}]_2\text{O}_3$ . Der Verlauf ist für alle anderen Dotierungen dieser Untersuchung gleichermaßen charakteristisch und unabhängig vom jeweils gewählten Substituenten. Als Ausnahme ist lediglich die Serie mit der Wismut-Dotierung zu erwähnen.

Die ESR-Spektren sind mit einer Feldgeschwindigkeit von nur 1.4 [G/s] aufgenommen worden. Signalverformungen können daher ausgeschlossen werden. Der  $g$ -Faktor zeigt, mit  $1.997 \pm 0.002$  für alle dotierten Proben, ein im wesentlichen stabiles Verhalten. Für die Linienbreite muß mit Fehlern von  $\pm 1\%$  gerechnet werden.

## Ergebnisse

Ausgangspunkt dieser Untersuchung war der von (1) abweichende Verlauf der gemessenen Linienbreite für  $\text{Al}^{3+}$ -dotiertes  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . Er legt nahe, Dotierungen auch mit anderen diamagnetischen Kationen vorzu-

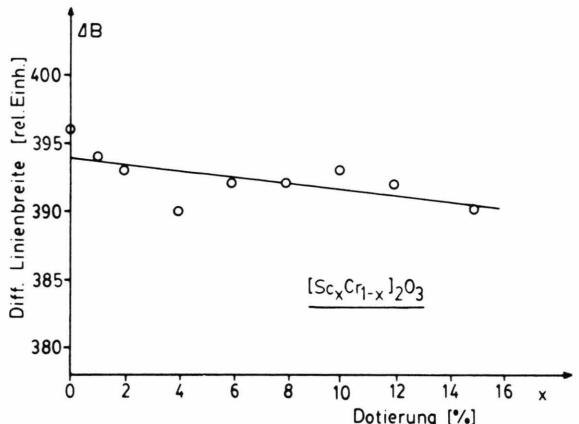


Abb. 3. ESR-Linienbreite  $\Delta B(x)$  von dotiertem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit von der  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Konzentration  $x$ . Eingetragen ist auch die Ausgleichsgerade. Messung im X-Band bei  $T = 380$  K.

nehmen und zu prüfen, mit welchem Verhalten das Chromoxid auf unterschiedliche, magnetische Verdünnungen reagiert. Als gesichert kann gelten, daß  $\text{Ga}^{3+}$ -Ionen einen Linienbreitenverlauf ergeben, der dem Ansatz (1) quantitativ entspricht. Schon bei diesem Ergebnis bietet es sich an, die zentrale Bedeutung des Platzbedarfs der Ionen herauszustellen. Nach Shannon und Prewitt [20] stimmen nämlich die Radien des Paars ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ) bis auf 0.8% überein.

Dieser geometrische Aspekt läßt den Einbau der kleinen  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen als eine Substitution mit reduzierter Raumerfüllung erscheinen. Die Rückwirkungen auf das ESR-Experiment zeigt Abb. 2, die den Verlauf der Linienbreite für  $[\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x}]_2\text{O}_3$  wiedergibt. Die dort eingezeichnete Gerade mit dem gegenüber (1) verallgemeinerten Ansatz

$$\Delta B(x) = (1 - \alpha x) \Delta B(0) \quad (2)$$

ist das Ergebnis einer Ausgleichsrechnung, die alle Werte des Intervalls  $0 \leq x \leq 0.14$  einbezieht. Als Resultat ergibt sich  $\alpha = 1.63$ .

Der Einfluß eines Fremdatoms mit einem größeren Ionenradius wird beim System  $[\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}]_2\text{O}_3$  sichtbar. Die diamagnetische Verdünnung hat nach Abb. 3 nur noch ein geringes Gewicht.

Ein qualitativer Umschlag wird dann bei der Indium-Dotierung mit einem noch größeren Radius erreicht. Nach Abb. 4 wird erstmalig eine Zunahme der Linienbreite beobachtet. Dieser Umstand legt die Vermutung nahe, daß die gemessene Linienbreite das Resultat konkurrierender Effekte ist.

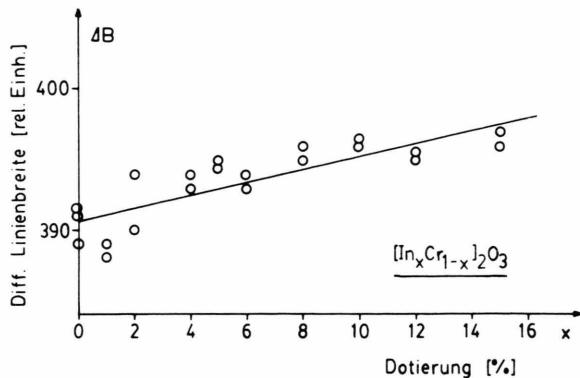


Abb. 4. ESR-Linienbreite  $\Delta B(x)$  von dotiertem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit von der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Konzentration  $x$ . Eingetragen ist auch die Ausgleichsgerade. Messung im X-Band bei  $T = 380$  K.

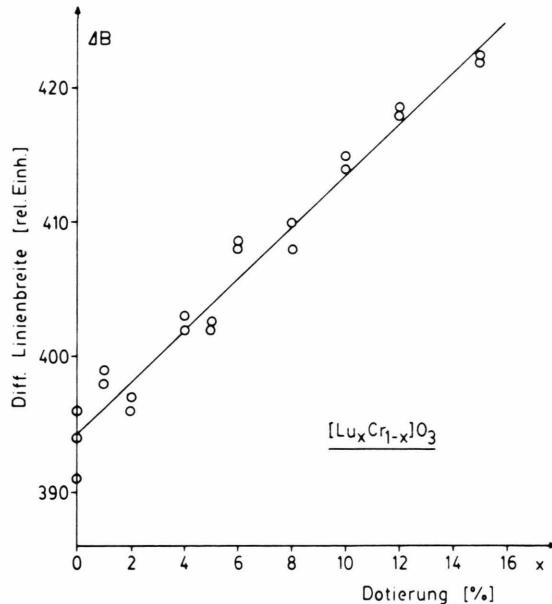


Abb. 6. ESR-Linienbreite  $\Delta B(x)$  von dotiertem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit von der  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Konzentration  $x$ . Eingetragen ist auch die Ausgleichsgerade. Messung im X-Band bei  $T = 380$  K.

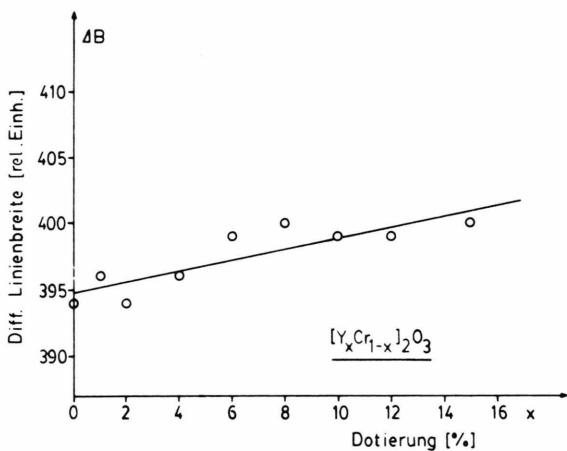


Abb. 5. ESR-Linienbreite  $\Delta B(x)$  von dotiertem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit von der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Konzentration  $x$ . Eingetragen ist auch die Ausgleichsgerade. Messung im X-Band bei  $T = 380$  K.

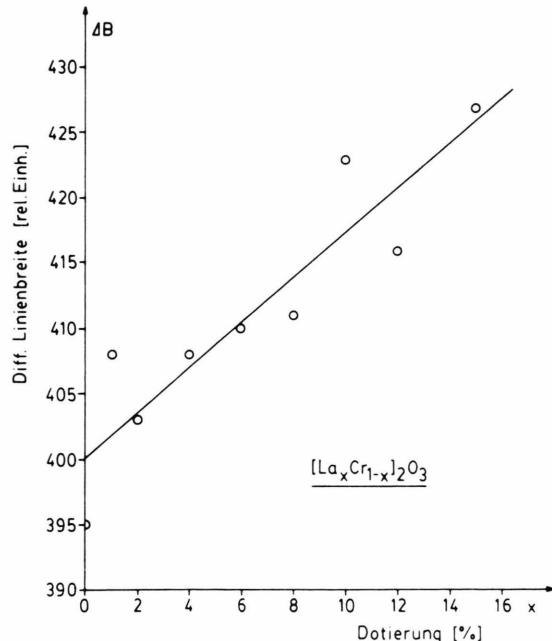


Abb. 7. ESR-Linienbreite  $\Delta B(x)$  von dotiertem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit von der  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Konzentration  $x$ . Eingetragen ist auch die Ausgleichsgerade. Messung im X-Band bei  $T = 380$  K.

Die Abb. 5 und Abb. 6 zeigen dann die Zunahme der Linienbreite für die Systeme  $[\text{Y}_x\text{Cr}_{1-x}]_2\text{O}_3$  und  $[\text{Lu}_x\text{Cr}_{1-x}]_2\text{O}_3$ . Hier ist der Platzbedarf der diamagnetischen Komponente schon beträchtlich.

Bei der La-Dotierung, deren Einfluß Abb. 7 wiedergibt, setzt sich diese Tendenz fort. Unerwartet hoch sind hier Einzelabweichungen, für die es keine einfache Erklärung gibt.

Auch bei der Serie mit einer Wismut-Dotierung nimmt die Linienbreite nach Abb. 8 zu. Allerdings übersteigen die Streuwerte das bisherige Maß deutlich. Hier ist zu beachten, daß neben dem  $\text{Bi}^{3+}$ -Ion auch das  $\text{Bi}^{5+}$ -Ion als stabiler Ladungszustand auftre-

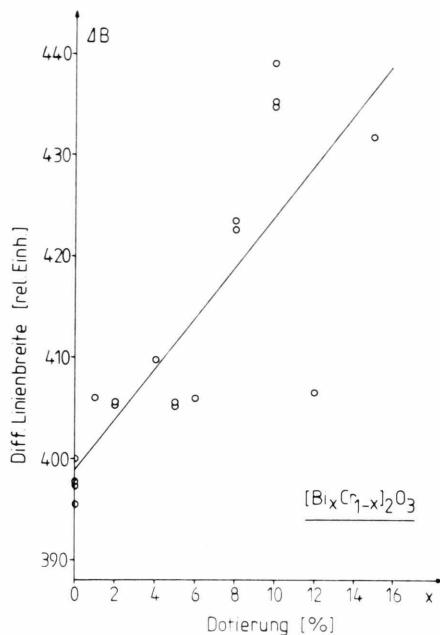


Abb. 8. ESR-Linienbreite  $\Delta B(x)$  von dotiertem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit von der  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Konzentration  $x$ . Eingetragen ist auch die Ausgleichsgerade. Messung im X-Band bei  $T = 380$  K.

Tab. 1. Ordnungszahl  $Z$ , elektronischer Zustand, Ionenradius und seine relative Abweichung vom Radius des  $\text{Cr}^{3+}$ -Ions sowie Konzentrationskoeffizient  $\alpha$  der untersuchten diamagnetischen Kationen in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

$\text{M}^{3+}$	$Z$	Zustand	$r$ [pm]	$\Delta r/r$ [%]	$\alpha$
$\text{Al}^{3+}$	13	$2\text{p}^6$	53.0	-13.8	+1.63
$\text{Sc}^{3+}$	21	$3\text{p}^6$	74.5	+21.1	+0.01
$\text{Cr}^{3+}$	24	$3\text{d}^3$	61.5	0.0	-
$\text{Ga}^{3+}$	31	$3\text{d}^{10}$	62.0	+ 0.8	+0.98
$\text{Y}^{3+}$	39	$4\text{p}^6$	90.0	+46.3	-0.177
$\text{In}^{3+}$	49	$4\text{d}^{10}$	80.0	+30.1	-0.116
$\text{La}^{3+}$	57	$4\text{f}^0$ $5\text{p}^6$	106.1	+72.5	-0.440
$\text{Lu}^{3+}$	71	$4\text{f}^{14}$ $5\text{p}^6$	84.8	+37.9	-0.484
$\text{Bi}^{3+}$	83	$5\text{f}^0$ $6\text{s}^2$	102.0	+65.9	-0.631

ten kann. Die Linienformanalyse an den Spektren dieser Serie weist systematische Abweichungen vom Lorentz-Profil auf.

Die in Tab. 1 zusammengefaßten Ergebnisse zum Verhalten der ESR-Linienbreite von dotiertem Chromoxid erlauben – über viele Details hinweg – eine erste allgemeine Bewertung. Danach entscheidet vorrangig der Platzbedarf des eingebauten Fremdatoms, ob die Linienbreite  $\Delta B(x)$  des dotierten Systems mit wach-

sender Konzentration  $x$  zu- oder abnimmt. Im Rahmen einer auf etwa 15% begrenzten Dotierung kann darüber hinaus die jeweilige Steigung der Funktion  $\Delta B(x)$  als konstant angesehen werden.

## Diskussion

Die Ergebnisse des vorigen Abschnitts haben deutlich gemacht, daß das Verhalten der Linienbreite unter dem Einfluß einer diamagnetischen Dotierung qualitativ ganz unterschiedlich ausfallen kann. Diese Möglichkeit ist in den theoretischen Ansätzen, die zum Konzentrationsverlauf der Linienbreite entwickelt worden sind, bislang nicht enthalten. So liefert das von Kittel und Abrahams [14] abgeleitete Ergebnis

$$\Delta B(x) = \sqrt{1-x} \cdot \Delta B(0) \quad (3)$$

ebenso nur eine Abnahme mit steigender Dotierung wie das von Dräger und Gerling [13] vorgestellte lineare Modell der diamagnetischen Verdünnung mit  $\alpha = 1$ . Ein Vergleich bei geringer Dotierung zeigt darüber hinaus die Unterschiede der beiden Ansätze. Für (3) ergibt sich  $\alpha = +0.5$ . Keines der Modelle erfaßt damit die Breite der vorliegenden Information.

Einen Überblick verschafft die Abb. 9. Die verwendeten Radien [20] beziehen sich auf die Koordinationszahl VI. Sie entspricht den lokalen Verhältnissen der  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen in Chromoxid [21], von denen man unvoreingenommen erwartet, daß sie sich nach einer ladungsgerechten Substitution nicht wesentlich ändern werden, vor allem nicht für kleinere bis etwa gleich große Fremdionen.

Vor diesem Hintergrund beobachtet man in Abb. 9 zunächst einen steilen, fast linearen Abfall für  $\alpha$ . Das in diesem Teil der Graphik sicher noch zutreffende Substitutionsmodell verliert jedoch spätestens bei der Indium-Dotierung und damit unmittelbar nach dem Vorzeichenwechsel seine Verbindlichkeit. Denn für Dotierungen mit deutlich größerem Radius (30%) kippt der Verlauf von  $\alpha$  um in einen solchen mit weiter geringerer Neigung.

Dieser Wechsel kann als Hinweis auf lokale Umlagerungsprozesse von ganz neuer Art interpretiert werden, mit denen das Wirtsgitter auf den Einbau von übergroßen Kationen reagiert. Da unsere Messungen einen direkten Schluß auf Einzelheiten dieses Vorganges nicht zulassen, liegt es nahe, zunächst das Gemeinsame in analogen Sachverhalten herauszustellen.

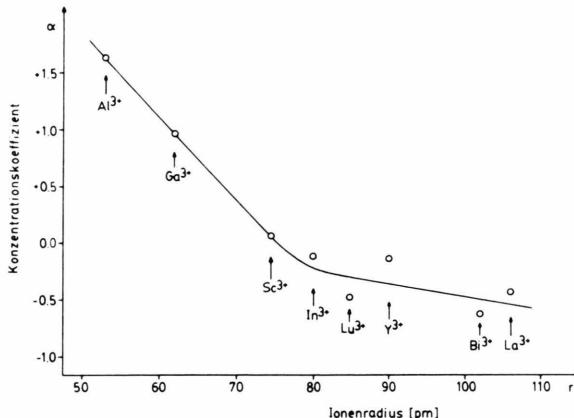


Abb. 9. Der Einfluß des Ionenradius  $r(M^{3+})$  der diamagnetischen Fremdatome M auf den Konzentrationskoeffizienten  $\alpha$  in der Mischkristallreihe  $[M_xCr_{1-x}]_2O_3$  im Bereich  $0 \leq x \leq 0.15$ .

Solche Verhältnisse sind z.B. beim Einbau von  $Gd^{3+}$ -Ionen in das zum Chromoxid isomorphe  $\alpha$ - $Al_2O_3$  zu vermuten. Denn hier stimmen nicht nur die beiden Raumgitter im Typ überein, auch der Ionenradius befindet sich mit  $r(Gd^{3+}) = 93.8$  pm in genau der richtigen Größenordnung. Im Detail ergeben sich aus den ESR-Messungen von Geschwind und Remeika [22], die sie am  $Gd^{3+}$ -Ion und damit im Zentrum des deformierten Bereichs durchgeführt haben, die folgenden Einzelheiten zum Einbau eines übergroßen Kations: Das  $Gd^{3+}$ -Ion erfährt eine axiale Verschiebung in Richtung auf das nächstgelegene Sauerstoff-Dreieck. Die Geometrie dieser Anordnung wird dabei so stark geöffnet, daß sich – unter Verlust einer zuvor unbesetzten Oktaederlücke – eine direkte Nachbarschaft von insgesamt neun Sauerstoff-Ionen um das Fremdatom einstellt.

Ein mehrstufig angelegter Vorgang wie dieser, der die Lücken im Korundgitter so optimal nutzt, ist – nach unserer Einschätzung – von allgemeinerer Art. Für Chromoxid vermuten wir daher, daß Punktfehler, die von übergroßen Fremdionen erzeugt werden, in eben der gleichen Weise durch die Leervolumina der Raumstruktur begrenzt werden.

Im Hinblick auf unsere magnetischen Messungen verfügen wir damit über eine Perspektive, um das Verhalten des Konzentrationskoeffizienten  $\alpha$  besser beurteilen zu können. Denn so wird einsichtig, warum  $\alpha$  für alle Fremdionen, deren Radius die ursprüngliche Besetzung um mehr als 30% übertrifft, nur noch in engen Grenzen variiert. Im folgenden beschreiben wir einen

Weg, um die Rückwirkungen, mit denen das Raumgitter auf die Dotierung reagiert, auch in dem statistischen Modell zum Verhalten der ESR-Linienbreite zu berücksichtigen.

### Erweiterung des Modells zum Einfluß der Dotierung

Das in der früheren Arbeit [13] entwickelte Modell enthält eine Reihe von Annahmen, die nach den hier neu vorgelegten experimentellen Ergebnissen teilweise einer Änderung bedürfen. Als unverändert werden weiterhin die Verhältnisse im Teilgitter der Kationen angesehen. Von den vorgegebenen  $N_0$  Gitterplätzen werden  $N_p$  von den paramagnetischen Ionen und  $N_d$  von den diamagnetischen besetzt. Aus

$$N_p + N_d = N_0 \quad (4)$$

ergibt sich die diamagnetische Dotierung  $x$  bzw. der paramagnetische Anteil  $y$  zu

$$x = N_d/N_0 \quad \text{und} \quad y = N_p/N_0. \quad (5)$$

Als allein entscheidend werden auch weiterhin die  $z$  nächsten Nachbarn angesehen, die äquivalente Positionen um einen vorgegebenen Gitterplatz besetzen. Im Falle einer Dotierung können von diesen Positionen jeweils  $j$  – mit  $0 \leq j \leq z$  – durch diamagnetische Ionen belegt werden. Durch das Kennzeichen „ $j$ “ für einen Nahbereich zerfällt die Menge der paramagnetischen Ionen in  $z+1$  disjunkte Teilmengen. Für die Anzahlen  $N(j)$  von paramagnetischen Ionen mit  $j$  diamagnetischen nächsten Nachbarn gilt

$$\sum_{j=0}^z N(j) = N_p, \quad (6)$$

wobei  $N_p$  durch (4) festgelegt ist.

Im weiteren wird jedem Nahbereich „ $j$ “ ein eigenes Resonanzverhalten mit Hilfe des Linienprofils

$$L(B, j) = \frac{L_0 N(j)}{1 + \left[ \frac{B - B_0(j)}{\Delta B(j)} \right]^2 \varepsilon^2} \quad (7)$$

und  $\varepsilon = 2/\sqrt{3}$  zugeschrieben [13]. Zu den spezifischen Merkmalen zählt dabei auch die differentielle Linienbreite  $\Delta B(j)$ . Die Überlagerung aller Teilintensitäten aus (7) ergibt dann – so das Modell – das Linienprofil der dotierten Probe. Die für sie erwartete differentielle Linienbreite ist  $\Delta B(x)$ .

Mit diesen und weiteren Voraussetzungen zum eigentlichen Resonanzvorgang, die früher [13] ausführ-

lich diskutiert worden sind und hier übernommen werden, ergibt sich dann

$$\Delta B(x) = \sum_{j=0}^z \Delta B(j) \cdot N(j)/N_p. \quad (8)$$

Bei der Anordnung der Kationen in ihrem Teilgitter werden wir uns auch hier auf die rein statistische Verteilung beschränken, d.h. den Quotienten  $N(j)/N_p$  legen wir fest durch die Wahrscheinlichkeit

$$W(j) = \binom{z}{j} x^j y^{z-j}, \quad (9)$$

wobei  $y$  nach (5) definiert ist und der Vorfaktor die gleichwertigen, aber unterschiedlichen Anordnungen berücksichtigt.

Der Ansatz für die Linienbreite  $\Delta B(j)$  geht von den Verhältnissen im reinen Material aus. Jedem paramagnetischen Ion, das dem Nahbereich eines Zentralatoms angehört, wird zunächst der gleiche Anteil  $P$  an der beobachteten Linienbreite  $\Delta B(0)$  zugewiesen, so daß gilt

$$\Delta B(0) = z P. \quad (10)$$

Dann betrachten wir eine Konfiguration mit  $j$  diamagnetischen Ionen. Nach (10) können bei ihr nur noch  $(z-j)$  paramagnetische Ionen über ihren Anteil  $P$  zur Linienbreite beitragen.

Nun zeigt es sich aber, daß ein solcher Ansatz nicht zu einer angemessenen Beschreibung der Verhältnisse führt, die an den zuvor behandelten Dotierungsbeispielen beobachtet worden sind. Vielmehr muß unterstellt werden, daß die diamagnetischen Ionen – wenn auch nur indirekt – mit je einem Anteil  $D$  zur resultierenden Linienbreite  $\Delta B(j)$  beitragen. Ein Ansatz, der diesen Umstand zwanglos berücksichtigt, lautet

$$\Delta B(j) = (z-j) P + j D. \quad (11)$$

Mit dieser Ergänzung läßt sich das allgemeine Ergebnis (8) für die Linienbreite eines dotierten Systems auf die Form

$$\Delta B(x) = \Delta B(0) - (P - D) \sum_{j=0}^z j W(j). \quad (12)$$

bringen.

Die weitere Auswertung mit (9) wird dabei wesentlich erleichtert, wenn man neben (4) die Identität

$$z x (x + y)^{z-1} = \sum_{j=0}^z j \binom{z}{j} x^j y^{z-j} \quad (13)$$

berücksichtigt. Durch sie erhält man unmittelbar

$$\Delta B(x) = \Delta B(0) [1 - \alpha x], \quad (14)$$

wobei der Faktor  $\alpha$  den Einfluß der unterschiedlichen Anteile durch

$$\alpha = (P - D)/P \quad (15)$$

zusammenfaßt. Im Resultat verfügen wir damit über die Möglichkeit, für eine bestimmte Dotierung den Verlauf der ESR-Linienbreite in Abhängigkeit von der Konzentration durch eine spezifische Konstante  $\alpha$  zu kennzeichnen. Mit diesem Modell werden alle im experimentellen Teil dieser Arbeit diskutierten Fälle erfaßt und auch quantitativ beschrieben.

So tritt eine Zunahme der Linienbreite bei Dotierung verbunden mit  $\alpha < 0$ , nach (15) nur auf, wenn die Relation  $P < D$  erfüllt wird. Diese Gemeinsamkeit unterstützt das zuvor diskutierte Modell eines speziellen Substitutionsmechanismus, der nicht generell, sondern erst beim Einbau übergrößer Kationen in das Raumgitter des Chromoxids ausgelöst wird.

Deutlich abzusetzen von diesen Verhältnissen sind jene, die im Falle gleichgrößer und kleinerer Fremdionen auftreten, denn sie sind mit einem Vorzeichenwechsel des Konzentrationskoeffizienten  $\alpha$  und nach (15) mit der Bedingung  $P > D$  verbunden. Gleichgroße Ionen, die den Erfordernissen des isomorphen Einbaus am ehesten genügen, wie dies bei  $\text{Ga}^{3+}$ -Ionen zu beobachten ist, haben dabei wegen  $D = 0$  keinen Anteil an der Linienbreite nach (11). Ein solcher Sachverhalt läßt sich zwanglos mit der Vorstellung verbinden, daß die Dotierung im Teilgitter der Kationen keine lokalen Positionsverschiebungen nach sich zieht. Ihr Erscheinen wird daher die magnetischen Dipolfelder der benachbarten paramagnetischen Ionen nicht beeinflussen.

Zunächst scheint es so, als ob dieser Aspekt einer Dotierung nur für die großen Ionen eine wichtige Rolle spielt. Wie die weiteren Überlegungen zeigen, kommt ihm jedoch auch bei den sehr kleinen Ionen eine erhebliche Bedeutung zu. Denn bei einer Dotierung mit den deutlich kleineren  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen führt der zugehörige Wert des Konzentrationskoeffizienten von  $\alpha > 1$  nach (15) auf die Bedingung  $D < 0$ .

Dieses Ergebnis ist nun – im Vergleich mit allen anderen – überaus ungewöhnlich, weil es in (11) einen negativen Beitrag zur Linienbreite postuliert. Denn ein solcher Beitrag, der offensichtlich nur als Folge von lokalen Abstandsverkürzungen auftreten kann, ist mit dem Wirken reiner Dipolfelder nicht mehr zu erklären. Von diesen erwartet man eine Zunahme der Linienbreite – keinesfalls aber eine zusätzliche Verschärfung, wie sie im vorliegenden System beob-

achtet wird. Mit den Ursachen werden wir uns im folgenden Abschnitt beschäftigen.

### Einfluß der Austausch-Wechselwirkung

Ein besseres Verständnis der Zusammenhänge stellt sich ein, wenn man neben der Dipol/Dipol-Wechselwirkung auch die Konsequenzen bedenkt, die für die Austausch-Wechselwirkung eintreten, wenn sich die lokalen Abstandsverhältnisse im Teilgitter der Kationen ändern. Denn es sind zunächst diese geometrischen Folgen, mit denen der Kristall auf die Dotierung reagiert.

Zur Vorbereitung betrachten wir jedoch zunächst die Situation in den reinen Verbindungen. Die von Van Vleck [2] für sie entwickelte Resonanz-Theorie ist in der Folgezeit von verschiedenen Autoren erweitert und verändert worden, um auch Details im Verhalten der Linienbreite besser beschreiben zu können. Abragam und Kambe [25] haben den Beitrag der Quadrupol-Wechselwirkung, Cooper und Keffler [26] den der Anisotropiefelder diskutiert. Von Grant und Strandberg [27] ist die Linienbreite mit Hilfe der Momentenmethode, darüber hinaus aber auch die ESR-Linienform als solche sehr kritisch analysiert worden.

Auf die Bedeutung der Austausch-Wechselwirkung für die im Experiment gemessene Linienbreite haben andererseits schon Anderson und Weiss [4, 28] sehr früh hingewiesen. Danach entwickelt sich die Linienbreite aus der Konkurrenz zwischen der dissipativen Dipol/Dipol-Wechselwirkung und der ordnenden Austausch-Wechselwirkung. Ihr Einfluß auf die Linienbreite läßt sich im Rahmen dieser Theorie durch die Beziehung

$$\Delta B = a B_D^2 / B_{\text{ex}} \quad (16)$$

beschreiben, wo  $B_D$  den mittleren Betrag des Dipolfeldes und  $B_{\text{ex}}$  den des Austauschfeldes am Ort eines paramagnetischen Ions darstellen. Die Größe  $a$  kann in guter Näherung als Konstante behandelt werden.

Für die weitere Diskussion ist nun hervorzuheben, daß nach Anderson [29] die beiden Feldwerte in unterschiedlicher Weise von den Abständen der Kationen im Kristall abhängig sind. Unterstellen wir daher, zunächst fiktiv, eine Abstandsänderung  $\delta r$  für alle Abmessungen der Elementarzelle, so ändern sich auch die bislang festen Feldwerte  $B(r)$  gemäß

$$B(r + \delta r) = B(r) + B'(r) \delta r. \quad (17)$$

Ein solcher Vorgang hat für das undotierte System zur Folge, daß nach (16) dann auch die Linienbreite  $\Delta B$  mit

$$\delta(\Delta B) = \Delta B(r) \left[ 2 \frac{B'_D}{B_D} - \frac{B'_{\text{ex}}}{B_{\text{ex}}} \right] \delta r \quad (18)$$

auf die Abstandsänderung  $\delta r$  der Elementarzelle reagiert.

Für den Fall nun, daß ein Kristall dotiert wird, bekommen die Überlegungen um eine zunächst fiktive Abstandsänderung  $\delta r$  durchaus ihren realen Bezug. Denn nach der Vegardschen Regel [30, 31] bewirkt das Dotieren eines Kristalls im Mittel eine allgemeine Abstandsänderung bei der Elementarzelle von

$$\delta r = E x, \quad (19)$$

wobei  $x$  die jeweilige Konzentration ist und  $E$  eine Konstante darstellt, deren Vorzeichen sich in der Regel danach richtet, ob das eingebaute Fremdatom kleiner oder größer ist als das Wirtatom, welches es ersetzt.

Zusammen mit (19) erlaubt (18) genau dann eine widerspruchsfreie Erklärung für das von uns beobachtete Verhalten der ESR-Linienbreite nach Abb. 9, wenn die Ungleichung

$$K = 2 \frac{B'_D}{B_D} - \frac{B'_{\text{ex}}}{B_{\text{ex}}} > 0 \quad (20)$$

in jedem Fall erfüllt wird. Diese Bedingung kann nur durch Eigenschaften der Austausch-Wechselwirkung erzeugt werden. Da nämlich  $B_D = m/r^3$  und folglich der 1. Summand in (20) wegen  $B'_D/B_D = -6/r$  stets negativ ist, kann  $K > 0$  nur durch einen sehr steilen Abfall des Austauschfeldes erreicht werden. Ein solches Verhalten der Austauschkonstanten  $J$  ist – wenn auch in etwas anderem Zusammenhang – bereits von Shrivastava und Jaccarino [32] sowie Johnson und Sievers [33] mit den Ansätzen  $(\delta \ln J / \delta \ln r)_{r_0} = -12$  diskutiert worden.

Unter dieser Vorgabe erfährt die ESR-Linienbreite einer antiferromagnetischen Verbindung, wenn sie mit diamagnetischen Fremdionen, die größer als die ursprünglichen sind, dotiert wird, den Einfluß von zwei gegenläufigen Effekten. So bewirkt die Gitteraufweitung nach (19), wegen  $E > 0$ , zusammen mit (18) eine Zunahme, die magnetische Verdünnung dagegen nach (1) stets eine Abnahme der Linienbreite; insgesamt ergibt sich die Änderung zu

$$\delta(\Delta B) = \Delta B(r) K E x - \Delta B(r) x. \quad (21)$$

Für den Verlauf der Linienbreite in Abhängigkeit von der Konzentration folgt daraus eine zu (2) analoge Relation mit dem Konzentrationskoeffizienten

$$\alpha = 1 - K E. \quad (22)$$

In der Anwendung geht (22) dabei über den skizzierten Rahmen noch hinaus. Die obige Verknüpfung beschreibt nämlich das Verhalten der Linienbreite auch dann, wenn die zur Dotierung eingesetzten Fremdatome kleiner sind als das Wirtsatom. In diesem Fall erfordert die Vegardsche Regel zunächst  $E < 0$  mit der Folge, daß der Konzentrationskoeffizient  $\alpha > 1$  ausfällt. Im Ergebnis stellt sich jene zusätzliche Abnahme der Linienbreite  $\Delta B(x)$  ein, die von uns ausführlich am System  $[Al_xCr_{1-x}]_2O_3$  diskutiert worden ist.

Zum Beleg dafür, daß diese Erklärung einen über das spezielle System hinausweisenden Sachverhalt beschreibt, lassen sich Beispiele anführen. So ist den von Bonis und Sardos [7] im X-Band untersuchten Mischkristallen  $[Mg_xMn_{1-x}]O$  im Bereich  $x \leq 0.20$  nachträglich ein Konzentrationskoeffizient von  $\alpha = 1.07$

zuzuordnen. Das Ergebnis bestätigt unsere Erwartungen, weil der Ionenradius des Fremdatoms mit  $r(Mg^{2+}) = 72 \text{ pm}$  merklich kleiner ist als der des Wirtsatoms mit  $r(Mn^{2+}) = 82 \text{ pm}$  für den  ${}^6S_0$ -Zustand und weil dies wegen  $E < 0$  die Bedingung  $\alpha > 1$  zur Folge hat.

Im gleichen Sinne verläuft danach auch die Argumentation für das System  $K[Mg_xMn_{1-x}]F_3$ , das von Gupta, Seehra und Vehse [34] ESR-spektroskopisch untersucht worden ist. Aus ihren Angaben zur Linienbreite läßt sich für  $x \leq 0.15$  ein Konzentrationskoeffizient von  $\alpha = 1.15$  ermitteln, der die Erwartung – so weit sie sich auf den Platzbedarf der diamagnetischen Ionen nach (22) bezieht – wiederum bestätigt.

Insgesamt kennzeichnen genaue ESR-Linienbreitenmessungen an diamagnetisch dotierten Verbindungen mit antiferromagnetischer Kopplung nicht nur die magnetischen Wechselwirkungen, sondern sie enthalten auch interessante, bislang nicht näher beachtete Informationen zur Mikrostruktur bzw. zur lokalen Deformation, mit denen das Wirtsgitter auf die eingebrachten Fremdatome reagiert.

- [1] C. A. Whitmer, R. T. Weidner, J. S. Hsiang, u. P. R. Weiss, Phys. Rev. **74**, 1478 (1948).
- [2] J. van Vleck, Phys. Rev. **74**, 1168 (1948).
- [3] N. Bloembergen, E. M. Purcell, u. R. V. Pound, Phys. Rev. **73**, 679 (1948).
- [4] P. W. Anderson u. P. R. Weiss, Rev. Mod. Phys. **25**, 269 (1953).
- [5] T. R. McGuire, E. J. Scott, u. F. H. Grannis, Phys. Rev. **102**, 1000 (1956).
- [6] M. S. Seehra, J. Appl. Phys. **42**, 1290 (1971).
- [7] B. Bonis u. R. Sardos, C. R. Acad. Sci. Paris **276**, 689 (1973).
- [8] R. P. Gupta u. M. S. Seehra, Phys. Letters **33A**, 347 (1970).
- [9] L. Shia u. G. Kokoszka, J. Chem. Phys. **60**, 1101 (1974).
- [10] A. A. Manenko u. V. B. Federov, Sov. Physics JETP **11**, 751 (1960).
- [11] A. Knappwost u. W. Gunßer, Z. Phys. Chem. NF **21**, 305 (1959).
- [12] C. P. Poole u. J. F. Itzel, J. Phys. Chem. **66**, 276 (1962).
- [13] K. Dräger u. R. Gerling, Z. Naturforsch. **36a**, 1233 (1981).
- [14] C. Kittel u. E. Abrahams, Phys. Rev. **90**, 238 (1953).
- [15] R. Gerling, Dissertation, Universität Hamburg 1978; GKSS 78/E/29.
- [16] L. Katz, Acta Cryst. **8**, 121 (1955).
- [17] S. Geller u. E. A. Wood, Acta Cryst. **9**, 563 (1956); **10**, 243 (1957).
- [18] W. Kleber, Einführung in die Kristallographie, Springer-Verlag, Berlin 1963.
- [19] D. J. Kroon, Philips Res. Rep. **15**, 501 (1960).
- [20] R. D. Shannon u. D. T. Prewitt, Acta Cryst. **B25**, 925 (1969).
- [21] R. E. Newham u. Y. M. De Haan, Z. Krist. **117**, 235 (1962).
- [22] S. Geschwind u. J. P. Remeika, Phys. Rev. **122**, 757 (1961).
- [23] C. P. Poole, Jr., Electron Spin Resonance, Interscience Publishers, 1967.
- [24] R. Becker, Theorie der Wärme, Springer-Verlag, Berlin 1966.
- [25] A. Abragam u. K. Kambe, Phys. Rev. **91**, 894 (1953).
- [26] B. R. Cooper u. F. Keffer, Phys. Rev. **125**, 896 (1962).
- [27] W. J. C. Grant u. M. P. Strandberg, Phys. Rev. **135A**, 727 (1964); **135A**, 1265 (1964).
- [28] P. W. Anderson, J. Phys. Soc. Japan **9**, 316 (1954).
- [29] P. W. Anderson, Solid State Physics **14**, 99 (1963).
- [30] G. Winkler, Magnetic Garnets, Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig/Wiesbaden 1981, S. 41.
- [31] B. Strocka, P. Holst u. W. Tolksdorf, Philips J. Res. **33**, 186 (1978).
- [32] K. N. Shrivastava u. V. Jaccarino, Phys. Rev. **B13**, 299 (1976).
- [33] K. C. Johnson u. A. J. Sievers, Phys. Rev. **B10**, 1027 (1974).
- [34] R. P. Gupta, M. S. Seehra u. W. E. Vehse, Phys. Rev. **B5**, 92 (1972).