Die Temperaturabhängigkeit der antiferromagnetischen Kopplungsenergie in Chromoxid

K. Dräger und R. Gerling *
Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. 32 a, 1186–1187 [1977]; eingegangen am 15. August 1977)

The Dependency of the Antiferromagnetic Coupling Energy Upon Temperature in Chromium Oxide

For Cr_2O_3 moderately doped with Ga_2O_3 it is shown by electronspin resonance that the energy of antiferromagnetic coupling increases by about 20% when the temperature is lowered to the Néel-point T_N.

This result indicates the early start of far distance order when still local ordering is to be expected.

Das dotierte wie das undotierte Chromoxid ist der Gegenstand einer Reihe wichtiger Untersuchungen zum Antiferromagnetismus [1, 2] und zur magnetischen Phasenumwandlung [3–5]. In vorangegangenen Arbeiten [6, 7] haben wir uns dem Problem der magnetischen Kopplungsstärke gewidmet und hier insbesondere das Mischkristallsystem $(1-x)\,Cr_2O_3 \cdot x\,Al_2O_3$ einer genaueren Untersuchung unterzogen. Dabei konnten wir zeigen, daß mit zunehmender diamagnetischer Verdünnung die Kopplungsenergie stetig abnimmt.

Ausgangspunkt waren Messungen der Elektronenspinresonanz im paramagnetischen Zustand der jeweiligen Probe. Bezeichnen wir dazu mit S den Gesamtspin des Einzelions, mit ΔE die Anregungsenergie, die den Übergang vom antiferromagnetischen zum paramagnetischen Zustand beschreibt, sowie mit ν die Mikrowellenfrequenz, dann ist die Intensität des gemessenen ESR-Überganges der Besetzungsdifferenz $\Delta N(T)$ direkt proportional. Für sie gilt nach [6]

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

Durch den Übergang zu der normierten Größe

$$Q^*(T, T_0) = \frac{T\,\Delta N(T)}{T_0\,\Delta N(T_0)} \quad (2)$$

erhalten wir eine geeignete Form, um der Theorie die experimentellen Daten unmittelbar gegenüberstellen zu können. Dabei war im zugänglichen Temperaturbereich $[T_N+10,\ T_N+230]$ mit nur einem Wert für ΔE stets eine zufriedenstellende Übereinstimmung zum Experiment herzustellen.

Von der Voraussetzung $\Delta E = \text{const}$ haben wir uns in der vorliegenden Untersuchung getrennt. Damit tragen wir dem Umstand Rechnung, daß hier sowohl die allgemeine wie auch die überproportionale Gitteraufweitung [8] im Bereich der magnetischen Phasenumwandlung eine Rolle spielen kann.

Gegenüber unserem früheren Ansatz fordern wir daher nur noch die Konstanz der Kopplungsstärke ΔE in einem begrenzten Temperatur-Intervall von 60 K, das wir symmetrisch um einen Bezugswert T_0 legen. Für diesen Teilbereich bestimmen wir einen optimalen Wert $\Delta E(T_0)$, indem wir das Minimum der Fehlerfunktion

$$F[\Delta E(T_0)] = \sum_{T_i \geq T_0-30}^{T_i \leq T_0+30} [Q_{\exp}(T_i, T_0) - Q^*(T_i, T_0)]^2 \quad (3)$$

unter Beachtung von (1) aufsuchen. Die Summation läuft dabei über alle verfügbaren Meßpunkte des mit T_0 als beweglich anzusehenden Temperaturintervalls,

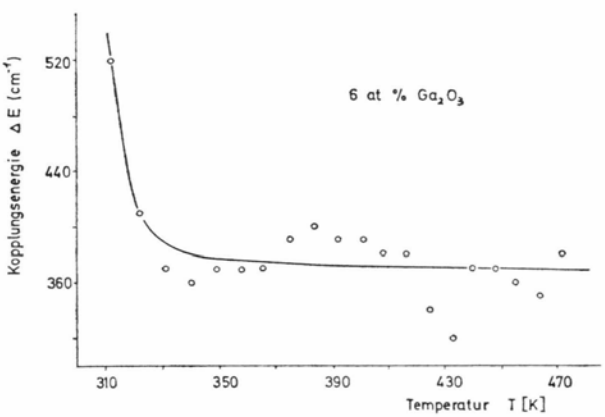

Abb. 1. Die Temperaturabhängigkeit der Kopplungsenergie ΔE in antiferromagnetischem Cr_2O_3, dotiert mit 6 at/% Ga_2O_3.

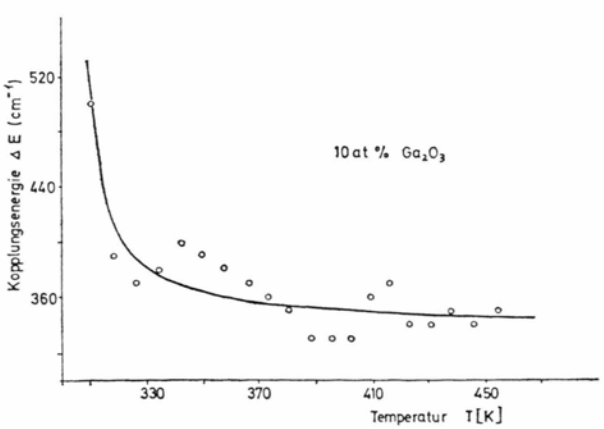

Abb. 2. Die Temperaturabhängigkeit der Kopplungsenergie ΔE in antiferromagnetischem Cr_2O_3, dotiert mit 10 at/% Ga_2O_3.

* Jetzt Gesellschaft für Kernenergieverwertung in Schiffbau und Schiffahrt mbH, *2054 Geesthacht*.
Sonderdruckanforderungen an Dr. K. Dräger, Universität Hamburg, Laufgraben 24, *D-2000 Hamburg 13*.

das vereinbarungsgemäß über den gesamten Meßbereich hinweggleiten darf.

Bei einem ungefähren Abstand der Meßpunkte von ca. 10 K ist sichergestellt, daß Änderungen der mittleren Kopplungsenergie $\Delta E(T_0)$ mit guter Auflösung erfaßt werden, wenn sie nur die statistischen Schwankungen übertreffen.

Die Auswertung der experimentellen Ergebnisse von reinen Cr_2O_3-Proben ergibt nun über den verfügbaren Temperaturbereich hinweg einen konstanten Verlauf von $\Delta E(T)$. Dieses Ergebnis ist – wenngleich eine Bestätigung des ursprünglichen Modells [6] – nach unserer Auffassung eine Folge der experimentellen Situation. Denn das Einkoppeln entfernterer Nachbarn in die antiferromagnetische Ordnung erfolgt bei reinem Cr_2O_3 in einem nur sehr kleinen Temperaturintervall oberhalb des Néel-Punktes [5], so daß die für $T \rightarrow T_N$ erwartete Zunahme der magnetischen Bindung – bedingt durch die Art unserer Auswertung – nicht mehr erfaßt wird.

Für den Nachweis der einsetzenden Fernordnung erschien es uns daher notwendig, den sehr steilen Abfall der ESR-Intensität in der Nähe des Phasenüberganges durch eine geeignete diamagnetische Verdünnung abzuflachen. Um die geometrischen Verhältnisse im Gitterverband möglichst wenig zu ändern, haben wir eine Substitution durch Ga^{3+}-Ionen vorgenommen, da nach Shanon und Prewitt [9] ihr Ionenradius mit $r(Ga^{3+}) = 0{,}62$ Å demjenigen der ersetzten Cr^{3+}-Ionen mit $r(Cr^{3+}) = 0{,}63$ Å am ehesten nahekommt. Und in der Tat macht nun diese Dotierung des Chromoxids die geplante Untersuchung im Bereich der Phasenumwandlung auch durchführbar.

Allerdings ist ein überzeugender Nachweis der einsetzenden Fernordnung bei geringer Dotierung erschwert. Erst bei einer Molkonzentration von $x = 6\%$ haben wir eindeutig einen Temperatureffekt der Kopplungsenergie nachweisen können. Wie Abb. 1 zeigt, nimmt $\Delta E(T)$ bei Annäherung an den Néel-Punkt T_N kontinuierlich zu.

Dieser Anstieg liegt außerhalb des Fehlerbereiches der experimentellen Daten und wurde von uns auch bei noch höheren Dotierungen beobachtet.

Abbildung 2 zeigt dazu den gleichsinnigen Temperaturverlauf von ΔE bei einer Molkonzentration von $x = 10\%$ mit einer relativen Zunahme von ca. 20%.

Damit wird deutlich, daß in Cr_2O_3 auch oberhalb des Néel-Punktes bereits eine begrenzte Fernordnung wirksam ist. Dieses Ergebnis bestätigt neuere neutronendiffraktomentrische Messungen am gleichen System [10], durch die ebenfalls das Bild einer schon vor dem Punkt der Phasenumwandlung erscheinenden begrenzten Fernordnung entworfen wird.

Danksagung

Wir danken Herrn Prof. Dr. Gunßer für die Anregung und seine Unterstützung zu dieser Arbeit.

[1] B. N. Brockhouse, J. Chem. Physics **21**, 961 [1953].
[2] S. Foner, Phys. Rev. **130**, 183 [1963].
[3] A. Knappwost u. W. Gunßer, Z. Phys. Chem. NF **21**, 305 [1959].
[4] C. P. Poole u. J. F. Itzel, jr., J. Chem. Physics **41**, 287 [1964].
[5] T. R. McGuire, E. J. Scott u. F. H. Grannis, Phys. Rev. **102**, 1000 [1956].
[6] K. Dräger, Ber. Bunsengesell. Phys. Chem. **79**, 996 [1975].
[7] K. Dräger u. R. Gerling, Phys. Stat. Sol. (a) **38**, 547 [1976].
[8] S. Greenwald, Nature London **177**, 286 [1956].
[9] R. D. Shannon u. D. T. Prewitt, Acta Cryst. **B 25**, 925 [1969].
[10] R. Gerling, unveröffentlicht.