Magnetische Untersuchungen an ACrF_4 -Verbindungen mit $A = \text{K, Rb, Cs}$ ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren von CsCrF_4

Magnetic Studies of the Compounds ACrF_4 ($A = \text{K, Rb, Cs}$)

A Mössbauer Study of ^{57}Fe -Doped CsCrF_4

O. Kampe, Ch. Frommen und J. Pebler*

Fachbereich Chemie und Wiss. Zentrum für Materialwissenschaften der Philipps-Universität,
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg

Z. Naturforsch. **48b**, 1112–1120 (1993); eingegangen am 25. Februar 1993

Magnetic Frustration, Relaxation Effect, Exchange Energy, Anisotropy, Mössbauer Effect

From the results of magnetic susceptibility and magnetization measurements of the triple chains ACrF_4 ($A = \text{K, Rb, Cs}$), the characteristics of one-dimensional antiferromagnetic chains are found. The exchange parameters J/k are -6.2 K and -12.2 K for KCrF_4 and CsCrF_4 , respectively. Measurements on single crystals of RbCrF_4 reveal the exchange and the anisotropy parameters to be $J/k = -10.5 \text{ K}$ and $D/k = 0.4 \text{ K}$. The Mössbauer spectra of 2% ^{57}Fe doped CsCrF_4 show marked relaxation. One third of the magnetic chains are frustrated and remain uncorrelated with other magnetic chains.

1. Einleitung

Tetrafluorochromate(III) ACrF_4 mit $A = \text{K, Rb, Cs}$ stellen einen Typ von Kettenstrukturen dar, in denen drei längs $[001]$ über *trans*-Ecken verknüpfte Oktaederketten miteinander über *cis*-Ecken zu einem Dreierstrang verbunden sind (vgl. Fig. 1) [1]. Diese Tripelketten werden elektrostatisch durch die dazwischen eingelagerten Alkalitionen zusammengehalten. Die Kristallstrukturen von KCrF_4 [3, 4] und CsCrF_4 [5] sind orthorhombisch (Raumgruppe Pnma ; $a = 15,76 \text{ Å}$, $b = 7,43 \text{ Å}$, $c = 18,38 \text{ Å}$; $Z = 24$) bzw. hexagonal (Raumgruppe $\text{P}\bar{6}2\text{m}$; $a = 9,650 \text{ Å}$, $c = 3,857 \text{ Å}$; $Z = 3$). Die Struktur der Verbindung RbCrF_4 ist vermutlich analog zu denen von KCrF_4 und CsCrF_4 aus Dreierketten aufgebaut, konnte jedoch bisher nicht aufgeklärt werden [5]. Diese Tripelketten sind aus magnetischer Sicht interessant, da sie neben ihrem näherungsweisen 1D-Charakter nach Neutronenbeugungsexperimenten magnetische Frustrationseffekte [6] innerhalb der 3D-Phase erwarten lassen.

Fig. 1. Tripelkettenstruktur von CsCrF_4 [5, 1, 2].

2. Experimentelles

Analog zu den Darstellungen in der Literatur [3–5] erhielten wir die Verbindungen ACrF_4 ($A = \text{K, Rb, Cs}$) durch 6–10-stündiges Tempern äquimolarer Mischungen der jeweiligen wasserfreien Alkalimetallfluoride und CrF_3 in verschweißten Platinampullen. Die Reaktionstemperatur betrug etwa 950 °C . Die Reaktionsprodukte wurden auf R.T. abgeschreckt. Die dabei in Form mikrokristalliner Nadelchen anfallenden Präparate lieferten vollständig mit den aus der Literatur bekannten Gitterkonstanten indizierbare Pulverdiffraktogramme, deren Intensitätsverhältnisse jedoch durch Textureffekte leichte Änderungen zeigten.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Jürgen Pebler.

Unter gleichen Reaktionsbedingungen erhielten wir die entsprechenden ^{57}Fe -dotierten Tetrafluorochromate(III).

Das ^{57}Fe -Mößbauer-Spektrum von $\text{ACr}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{F}_4$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$) wurde relativ gegen eine 25 mCi $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ Quelle (Quellen-Temperatur 4,2 bzw. 78 K) gemessen. Die Absorber-Temperaturen konnten im Temperaturbereich $1,6 < T < 295 \text{ K}$ auf etwa 0,1 K genau eingestellt werden. Der genauere experimentelle Aufbau ist in [7] beschrieben.

Die magnetischen Untersuchungen der Suszeptibilität haben wir mittels eines SQUID-Magnetometers [8] im Temperaturbereich $1,7 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$ und im Feldbereich $0 < H < 55 \text{ kG}$ durchgeführt. Die größtmögliche Meßempfindlichkeit des Magnetometers lag bei $6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$. Die Temperaturkonstanz betrug etwa 0,05 K.

3. Magnetische Untersuchungen

a) Messungen an Pulverproben von KCrF_4 und CsCrF_4

Messungen der Magnetisierung wurden an Pulverproben von KCrF_4 , RbCrF_4 und CsCrF_4 durchgeführt [9]. Im Falle von RbCrF_4 konnten zusätzliche Messungen an Einkristallen [9] vorgenommen werden, die gesondert diskutiert werden sollen. Alle angegebenen Meßwerte der Magnetisierung und der magnetischen Suszeptibilität wurden hinsichtlich des Diamagnetismus der Substanz und des Probenhalters korrigiert.

Fig. 2 zeigt als Beispiel die Temperaturabhängigkeiten der molaren reziproken magnetischen Suszeptibilität der Verbindungen KCrF_4 und

CsCrF_4 . Unterhalb von 10 K ist in den Proben eine geringe Feldabhängigkeit der Suszeptibilität zu beobachten. Oberhalb von 10 K ist ein breites Maximum der magnetischen Suszeptibilität bei $T(X_{\text{max}})$ bzw. Minimum der reziproken Suszeptibilität erkennbar, die eindeutig auf ein niederdimensionales, d. h. auf ein quasi-eindimensionales antiferromagnetisches Verhalten hinweisen [10]. Weit oberhalb von $T(X_{\text{max}})$ ist für die drei Verbindungen das Curie-Weiss-Gesetz $X^{-1} = (T - \theta_p)/C$ erfüllt, was für KCrF_4 und CsCrF_4 in Fig. 2 dargestellt ist. Die erhaltenen Anpassungsparameter, das magnetische Moment $\mu_c = (8C)^{1/2}$ und die Curie-Weiss-Temperatur θ_p , sind in Tab. I neben $T(X_{\text{max}})$ und der Néel-Temperatur aufgeführt.

Tab. I. Meßwerte des magnetischen Moments, der Curie-Weiss-Temperatur, $T(X_{\text{max}})$ und der 3D-Ordnungstemperatur T_N .

	$\mu_c [\mu_B]$	$\theta_p [\text{K}]$	$T(X_{\text{max}}) [\text{K}]$	$T_N [\text{K}]$
KCrF_4	3,72(5)	- 61(3)	22,0(5)	3,8(2)
RbCrF_4	3,71(5)	- 82(3)	37,3(5)	2,2(2)
CsCrF_4	3,80(5)	-133(6)	41,6(5)	4,5(2)

Die magnetischen Momente μ_c sind geringfügig gegenüber dem spin-only Wert $\mu_{s.o.} = 3,87 \mu_B$ reduziert. Die in Tab. I angegebenen Meßwerte sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen in [5].

Das breite Maximum oder Minimum der magnetischen Suszeptibilität bzw. der reziproken Suszeptibilität bei $T(X_{\text{max}})$ kann als Übergang von der

Fig. 2. Reziproke magnetische Suszeptibilität für KCrF_4 und CsCrF_4 . An die Meßkurven wurden für $T > T(X_{\text{max}})$ das Curie-Weiss-Gesetz angepaßt.

1D-Phase zum Paramagnetismus verstanden werden, wo die Korrelationen innerhalb der 1D-Phase zusammenbrechen [11].

Die Ergebnisse der feldabhängigen Magnetisierungsmessungen für KCrF_4 und CsCrF_4 sind in Fig. 3 bei festgehaltener Temperatur als Funktion der äußeren Magnetfeldstärke ($0 < H < 50 \text{ kG}$) dargestellt. Unterhalb von 25 kG können wir eine deutliche Feldabhängigkeit der Suszeptibilität $X = M/H$ beobachten. Oberhalb von 25 kG ist die Suszeptibilität konstant, d. h. die Magnetisierung ändert sich typisch für einen Antiferromagneten, und zwar linear mit dem äußeren Feld. Um den Anteil der Spontanmagnetisierung M_0 und die wahre magnetische Suszeptibilität X zu ermitteln, haben wir im Hochfeldbereich – oberhalb von 25 kG – lineare Funktionen $M(H) = M_0 + X \cdot H$ an die Meßwerte der Magnetisierung $M(H)_{T=\text{const}}$ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepaßt.

Die berechnete magnetische Suszeptibilität zeigt für alle drei Kettenverbindungen scharfe Maxima bei 3,5 K für KCrF_4 , 5 K für RbCrF_4 und 7 K für CsCrF_4 , die wir als einen Hinweis auf einen dreidimensionalen antiferromagnetischen Phasenübergang auffassen. Im schwachen Magnetfeld von etwa 50 G werden nach Nullfeldeinkühlung mit zunehmender und anschließend abnehmender Temperatur im Temperaturbereich $2 < T < 12 \text{ K}$ für $T < T_N$ kleinste Magnetisierungsänderungen beobachtet (vgl. Fig. 4), die auf Reorientierungen der Momente und auf kleine Änderungen der ferromagnetischen Komponenten der ansonsten antiferromagnetisch geordneten Cr^{3+} -Momente hinweisen, was charakteristisch für Kettenstrukturen mit leicht gekanteter Momentanordnung ist [12]. Diese Temperaturen definieren wir im weiteren als Néel Temperaturen (vgl. Tab. I), bei denen auch die magnetischen Hyperfeinfelder verschwinden.

Fig. 3. Feldabhängigkeit der Magnetisierung $M = M_0 + XH$ für KCrF_4 und CsCrF_4 .

Fig. 4. Magnetisierung im schwachen äußeren Feld von 50 G für KCrF_4 und CsCrF_4 .

b) Eindimensionales Heisenberg-Modell

Der Hamiltonoperator für eine isolierte Kette paramagnetischer Ionen in einem magnetischen Feld H hat die Form [13]

$$\hat{H} = -2J \sum_i \vec{S}_i \vec{S}_{i+1} + \sum_i (D_z S_{iz}^2 - D_x S_{ix}^2 - g\mu_B \vec{S}_i \cdot \vec{H}) \quad (1)$$

wobei der erste Term die isotrope Heisenberg-Austauschwechselwirkung zwischen zwei benachbarten Spinnmomenten innerhalb der Kette, der zweite Term die axiale, der dritte Term die rhombische Anisotropieenergie und der vierte Term die Zeeman-Wechselwirkung bedeuten. Die Austauschwechselwirkung kann ferromagnetisch ($J > 0$) oder antiferromagnetisch ($J < 0$) sein. Für $D_z < 0$ sind die Momente in Kettenrichtung (z -Achse), für $D_z > 0$ innerhalb der xy -Ebene orientiert, wogegen $D_x > 0$ die x -Achse als Vorzugsrichtung innerhalb der xy -Ebene festlegt. Für höhere Temperaturen $kT \gg (D_z + D_x)S(S+1)$ werden die thermodynamischen Größen der Kette von der isotropen Austauschwechselwirkung, für tiefere Temperaturen $D_x S(S+1) \ll kT \ll (D_z + D_x)S(S+1)$ durch das xy -Verhalten bestimmt. Für $kT \ll D_x S(S+1)$ ist

die x -Achse die Vorzugsrichtung innerhalb der xy -Ebene. In dem hier vorliegenden Fall einer Cr^{3+} -Kettenverbindung mit einem $^4A_{2g}$ -Grundzustand gilt erfahrungsgemäß $D_x \ll D_z$ [14]. D_x wird oberhalb von 1,7 K (vgl. weiter oben) als vernachlässigbar klein angenommen.

Das 1D-Verhalten des isotropen Heisenberg-Modells (Gl. (2)) wurde von M. E. Fisher [10] für $S = 1/2$ behandelt und von Smith und Friedberg [15] auf höhere Spinquantenzahlen $S > 1/2$ übertragen. Für eine Kettenstruktur mit einer 1D-Ordnung $J'/J \ll 1$ gilt für die magnetische Suszeptibilität X_0 [15]

$$X_0 = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3kT} \frac{1+u}{1-u} \quad (2)$$

mit $u = \coth(T_0/T) - (T/T_0)$ und $T_0 = 2JS(S+1)/k$.

Die angepaßten Meßkurven der molaren magnetischen Suszeptibilität für KCrF_4 bzw. CsCrF_4 sind in Fig. 5 dargestellt. Die durchgezogenen Kurven wurden nach Gl. (3) mit $g = 1,99$ und den Austauschkonstanten (in Kettenrichtung) $J/k = -6,2$ K bzw. $J/k = -12,2$ K berechnet. Am Phasenübergang bei T_N gilt nach de Jongh [16] für das Heisenberg-Modell

$$(kT_N/J) = S(S+1)(2R)^{1/2}, \quad (3)$$

wobei $R = J'/J$ das Verhältnis aus der 3D- und 1D-Austauschwechselwirkung der Tripelketten darstellt. Die Werte von J'/k sind in Tab. II aufgeführt. Bei dieser Behandlung wird von einer möglichen Wechselwirkung zwischen den einzelnen Ketten des Dreierstrangs abgesehen. Die Verbindung RbCrF_4 wird im nächsten Abschnitt behandelt.

Fig. 5. Temperaturverhalten der magnetischen Suszeptibilität für KCrF_4 und CsCrF_4 . Der Kurvenverlauf stellt das nach Gl. (3) angepaßte Verhalten dar.

	KCrF_4	RbCrF_4	CsCrF_4	
Brückenwinkel [°]	149,8	—	177,9	[3–6]
Cr–Cr-Abstand [Å] (in Kettenrichtung)	3,742	3,974	3,875	[3–6]
Brückenwinkel [°]	140,2	—	149,3	[3–6]
Cr–Cr-Abstand [Å] (ab-Ebene)	3,684	3,653	3,741	[3–6]
Néel-Temperatur T_N [K]	4,0(2)	2,2(4)	4,5(2)	
Hyperfeinfeld				
$H(1,7\text{ K})$ [kOe]	483(8)	—	553(7)	
Quadrupolaufspaltung				
$EQ(T > T_N)$ [mm/s]	1,02(2)	0,98(1)	1,00(1)	
Asymmetrieparameter	0,1(1)	—	0,1(1)	
Polarwinkel θ [°]	90(5)	—	90(5)	
Azimuthalwinkel [°]	15(15)	—	15(15)	
Anisotropie D_z/k [K] — D_x/k [K] —		+0,40(5) $\leq 0,40$		
Austauschenergie J/k [K]	–6,2(2)	–10,5(2)	–12,2(2)	
J'/k [K]	–1,3(2)	–1,2(2)	–1,9(2)	
J'/J	0,20(4)	0,12(4)	0,16(4)	
$T(X_{\max})$ [K]	22,0(5)	37,3(5)	41,6(5)	

Tab. II. Zusammenstellung charakteristischer Parameter für ACrF_4 (A = K, Rb, Cs).c) „Einkristall“-Untersuchungen an RbCrF_4

Im Falle von RbCrF_4 gelang die Darstellung nadelförmiger Einkristalle mit durchschnittlichen Abmessungen von $2\text{ mm} \times 0,025\text{ mm} \times 0,025\text{ mm}$. Bei einem abgeschätzten Volumen von $1 \cdot 10^{-6}\text{ cm}^3$ beträgt die Masse des Einkristalls etwa $3 \cdot 10^{-6}\text{ g}$. Röntgenographische Untersuchungen zeigten, daß die c -Achse von RbCrF_4 mit hexagonaler Symmetrie der Nadelachse entspricht, so daß sich die Einkristalle leicht längs dieser Nadelachse ausrichten ließen [9]. Bei dieser Anordnung in Mosaikform blieb die c -Achse wohl definiert, hingegen waren a - und b -Achse weitgehend statistisch verteilt.

Wie bei den zuvor beschriebenen Pulvermessungen wurde die Magnetisierung als Funktion der Temperatur zwischen 1,8 und 300 K (vgl. Fig. 6) gemessen. Die Meßrichtung erfolgte einmal mit H parallel, zum anderen mit H senkrecht zur c -Achse. Da der Verlauf der magnetischen Suszeptibilität – bei sehr tiefen Temperaturen $T < 30\text{ K}$ – für $H^\perp$ zur c -Achse deutlich kleinere Werte als für $H \parallel$ zur c -Achse zeigte, bezeichnen wir die Komponenten von X mit X_p bzw. X_s , wobei sich die Indizes s und p entsprechend der üblichen Konvention auf

Fig. 6. Magnetische Suszeptibilität für RbCrF_4 parallel und senkrecht zu der Anordnung der magnetischen Momente. Die Kurven stellen den nach Gl.(4–5) mit den Parametern $J/k = -10,5\text{ K}$ und $D/k = 0,4\text{ K}$ berechneten Verlauf dar.

die Richtung der magnetischen Momente bezüglich der Orientierung von H beziehen.

Für $\text{Cr}^{3+}(S=3/2, 3d^3)$ -Ionen im $^4A_{2g}$ -Grundzustand ist die Austauschwechselwirkung als isotrop anzunehmen. Die theoretische Beschreibung von

X_p und X_s mit $D_x = 0$ besitzt nach Smith *et al.* [15] und Kida *et al.* [16] die analytische Form

$$X_p = X_o - \frac{4Ng^2\mu_B^2[S(S+1)]^2D}{45(kT)^2} \left[\frac{(1+u)(1+v)}{(1-u)(1-v)} + \frac{2u}{(1-u)^2} \right] \quad (4)$$

$$X_s = X_o + \frac{4Ng^2\mu_B^2[S(S+1)]^2D}{2 \cdot 45(kT)^2} \left[\frac{(1+u)(1+v)}{(1-u)(1-v)} + \frac{2u}{(1-u)^2} \right] \quad (5)$$

wobei X_o die mittlere magnetische Suszeptibilität (vgl. Gl. (2)) und

$$v = 1 - \frac{3ukT}{2JS(S+1)} \quad (6)$$

bedeuten. Die Anisotropiekonstante $D = D_z$ ist (vgl. Gl. (4–5)) mit $D_x \ll D_z$ und dem Brückenwinkel von etwa 180° aus Gl. (7)

$$X_p - X_s = \frac{2X_oDS(S+1)}{5kT} \left[\frac{(1+u)(1+v)}{(1-u)(1-v)} + \frac{2u}{(1-u)^2} \right] \quad (7)$$

direkt zu entnehmen. Die Anpassung (vgl. Fig. 6) ergibt die isotrope Austauschkonstante $J/k = -10,2(2)$ K und die Anisotropiekonstante $D/k = +0,40(2)$ K. Zur besseren Übersicht zeigen wir die anisotrope Suszeptibilität $X_s - X_p$ (vgl. Gl. (7)) unterhalb von 40 K in Fig. 7. Der Befund, daß D/k positiv ist, bedeutet, daß die magnetischen Cr³⁺-Momente senkrecht zur *c*-Achse, innerhalb der ab-Ebene angeordnet sind. Dies steht in Übereinstimmung mit den erzielten ⁵⁷Fe-Mößbauer-Ergebnissen (vgl. nächsten Abschnitt) und den im Falle von KCrF₄ mitgeteilten Neutronenbeugungsexperimenten [6].

Fig. 7. Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität $X_s - X_p$. Die Anpassung erfolgte mit $J/k = -10,5$ K und $D/k = 0,40$ K (vgl. Abb. 6).

4. Messungen des ⁵⁷Fe-Mößbauer-Effekts in AFe_{0,02}Cr_{0,98}F₄-Verbindungen mit A = K, Rb und Cs

Die Entwicklung der Mößbauer-Spektren mit zunehmender Temperatur ist für die Verbindung CsFe_{0,02}Cr_{0,98}F₄ in Fig. 8a dargestellt. Auf dieses Beispiel wollen wir uns im folgenden beschränken.

Zwischen Raumtemperatur und 6 K bestehen die Mößbauer-Spektren aus Quadrupollinienpaaren von unterschiedlicher Intensität (vgl. Fig. 8b für T = 7,1 K). Wie häufig bei Kettenstrukturen beobachtet wird, ist dies dadurch bedingt, daß die Kettenrichtungen (hier *c*-Achse) in den Kristalli-

Fig. 8. ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektren für 2% ⁵⁷Fe in CsCrF₄. a: Spektralfolge von CsFe_{0,02}Cr_{0,98}F₄ im Temperaturbereich $1,7 < T < T_N$. b: Ausschnitt der Spektren im Geschwindigkeitsbereich $-2,9 < v < 2,9$ mm/s.

ten – trotz Pulverisierung – sich bevorzugt parallel zur Absorberfläche einstellen. Aus Symmetrieüberlegungen liegt V_{zz} für CsCrF_4 nahezu in Kettenrichtung. Aus der Intensitätsdifferenz der Absorptionslinien können wir schließen, daß die Linie niedriger Energie dem Übergang ($\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$) entspricht und damit das Vorzeichen der Quadrupolaufspaltung für Fe^{3+} in CsCrF_4 positiv ist. Die gleichen Argumente gelten ähnlich für Fe^{3+} in KCrF_4 und wohl auch für RbCrF_4 .

Die Mößbauer-Spektren von ^{57}Fe in CsCrF_4 für 1,8 K konnten jeweils mittels eines Liniensextetts auf der Grundlage der kombinierten Wechselwirkung [18] mit $\text{EQ} = 0,97(1) \text{ mm/s}$, $H_0 = 553(3) \text{ kG}$, $\theta = 90(5)^\circ$, $\varphi = 10(10)^\circ$, $\eta = 0,0(1)$ und eines dem Sextett überlagerten, stark asymmetrischen Liniendubletts angepaßt werden.

Die Anpassungen ergeben weiter, daß das magnetische Hyperfeinfeld und damit das Fe^{3+} -Moment senkrecht zur Kettenrichtung und parallel zur x -Richtung, etwa parallel zur a -Achse orientiert ist. Diese Vorzugsrichtung der $\text{Fe}^{3+}(\text{Cr}^{3+})$ -Momente wird durch Neutronenbeugungsexperimente an KCrF_4 [6] und die beschriebenen Magnetisierungsmessungen an RbCrF_4 -Einkristallen bestätigt. Da die Werte der Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen – direkt oberhalb und unterhalb von T_N – innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen übereinstimmen, gehen wir davon aus, daß zu den Fe^{3+} -Ionen, die den magnetischen Liniensextetten oder Quadrupoldubletten entsprechen, identische Gitterumgebungen gehören und diese sich nur durch Unterschiede in den Relaxationsraten unterscheiden [13]. Fig. 8b zeigt ausschnittsweise die Entwicklung des quasi paramagnetischen Quadrupoldubletts im Vergleich zum inneren Linienpaar des magnetischen Sextetts. Bedingt durch die hohe Konzentration der paramagnetischen Ionen kann das Auftreten des Dubletts kaum durch eine Spin-Spin-Relaxation gedeutet werden. Die Möglichkeit, die Koexistenz von magnetischer Ordnung und Unordnung mit einer Verteilung der Néel-Temperaturen über den gesamten, untersuchten Temperaturbereich zu erklären, muß aufgrund der diskutierten Magnetisierungsmessungen ausgeschlossen werden.

Die weitere Auswertung der Mößbauer-Spektren ergab unterhalb von T_N , daß das Flächenverhältnis von magnetischem Liniensextett zu Quadrupoldublett sich näherungsweise wie 2:1 ver-

hält. Zwei Drittel der Fe^{3+} -Kationen besitzen, obgleich die Linienbreiten der magnetischen Sextetten von innen nach außen Verbreiterungen aufweisen, ein Flächenintensitätsverhältnis von nahezu 1:2:3, was nach den von uns vorgenommenen Magnetisierungsmessungen auf eine statische, überwiegend antiferromagnetische $\text{Fe}^{3+}-\text{F}-\text{Cr}^{3+}$ -Kopplung bei tiefsten Temperaturen hinweist. Die Verbreiterungen der Absorptionslinien können auf einen nicht völlig statistischen Einbau der Fe^{3+} -Kationen in das Wirtsgitter und damit auf eine Feldverteilung zurückgeführt werden. Mit zunehmender Temperatur nimmt das magnetische Hyperfeinfeld monoton und stetig ab. Für $T > 3 \text{ K}$ wird eine Erhöhung der Intensität des inneren Dubletts auf Kosten der Intensität des magnetischen Sextetts beobachtet. Das statische magnetische Hyperfeinfeld im Falle von Fe^{3+} in CsCrF_4 verschwindet bei 4,5 K, unähnlich einem Brillouin-Verhalten, was darauf hindeutet, daß im Bereich $3 \text{ K} < T < 4,5 \text{ K}$ das Hyperfeinfeld nicht mehr proportional der Teilgittermagnetisierung ist, sondern nach de Groot [19] durch das Temperaturverhalten der Korrelationsfunktion bestimmt wird. Gleichzeitig wird eine Änderung des Intensitätsverhältnisses, nämlich eine Zunahme der Intensität des inneren Dubletts beobachtet (vgl. Fig. 8).

Ein wesentliches Ergebnis unserer Untersuchungen ist der Befund, daß ein Drittel der Fe^{3+} -Kationen sich innerhalb der antiferromagnetischen 3D-Phase quasi-paramagnetisch verhält, was aufgrund der eckenverknüpften Dreierkettenstruktur auf einen Frustrationseffekt [6] schließen läßt, bei dem durch statistische Ausmittlung eine der drei Ketten völlig von den übrigen Ketten bezüglich der 3D-Ordnung entkoppelt bzw. isoliert ist. Ein ähnlicher Befund wird für ^{57}Fe in CsCoCl_3 von Ward *et al.* [20] und Mekata *et al.* [21] mitgeteilt.

Zur weiteren Analyse wurde an die Mößbauer-Spektren das Relaxationsmodell nach Blume und Tjon [22, 23] angepaßt. Dazu wurden Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung für Sextett und Dublett unterhalb T_N gleichgesetzt. Für das Dublett nahmen wir im gesamten Temperaturbereich ein zwischen +553 kOe und –553 kOe fluktuierendes Hyperfeinfeld an. Das Hyperfeinfeld des Sextetts wurde als stationär angenommen. Aus dem Feldbetrag errechnet sich nach [13] eine Fensterbreite für die Meßempfindlichkeit der Frequenz von $6 \cdot 10^5 < G < 3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Die Kern-Spin-

Larmor-Frequenz beträgt dagegen etwa $0,6 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. Die Anpassung ergab im Temperaturbereich $1,7 < T < 4,5 \text{ K} - T_N$ für das innere Dublett (vgl. Fig. 8a und Fig. 8b) eine nahezu temperaturunabhängige Relaxationsrate von etwa $G = 2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Diese Spin-Fluktuationen sind daher nicht thermisch aktiviert. Sie besitzen die Eigenschaft sogenannter Intraband-Solitonen [24]. Oberhalb von T_N sollten innerhalb der 1D-Phase $T_N < T < T(X_{\text{max}})$ thermisch aktivierte Solitonen zu beobachten sein, die sich in den Mößbauer-Spektren in stark asymmetrischen Quadrupoldubletten wie in [25–28] bemerkbar machen. Jedoch liegen nach unseren Anpassungen – oberhalb von $T_N = 4,5 \text{ K}$ – die Relaxationsraten bereits bei $G = 3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$, d. h. außerhalb des Empfindlichkeitsbereichs des Mößbauer-Effekts [26, 13, 7, 28]; denn aus der klassischen Solitontheorie [25] $E_A = 2\pi S^2(|DJ|)^{1/2}$ [13] kann die thermische Aktivierungsenergie zu $E_A/k = 31,5 \text{ K}$ abgeschätzt werden, wobei wir $D/k = 0,4 \text{ K}$ (vgl. Abschnitt 3c) und $J/k = -12,5 \text{ K}$ setzen. Hieraus ergeben sich aus $G(T) = G_0 \cdot \exp\{-E_A/kT\}$ mit $G_0 \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$ [29] Spin-Fluktuationsraten bei 5 K von $G = 2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$, die in Übereinstimmung mit dem Meßbefund am äußeren Rand des für den Mößbauer-Effekt zugänglichen Frequenzbereichs liegen.

5. Schlußbemerkung

Die durchgeführten Experimente zeigen, daß die Tripelketten ACrF_4 mit $A = \text{K}, \text{Rb}$ und Cs durch das eindimensionale Heisenberg-Modell beschrieben werden können. Die Austauschpfade bedingen offensichtlich (bei *cis*-Verknüpfung) wegen der

kleinen Brückenwinkel innerhalb der Dreiecksfläche der *ab*-Ebene einen reduzierten Beitrag zur antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung. Nimmt man für die Austauschwechselwirkung J eine Abhängigkeit vom Brückenwinkel β wie $J\alpha(\cos^2\beta)$ an, wie dies für Ketten- [30] und Schichtstrukturen [31] gefunden wurde, so kann für RbCrF_4 ein mittlerer Brückenwinkel in Kettenrichtung von $\beta = 164^\circ$ aus den berechneten J -Werten (vgl. Tab. II) abgeschätzt werden. Entsprechend den Regeln von Anderson, Goodenough und Kanamori [32] ist ein Vorzeichenwechsel der Austauschkonstanten bei einem kritischen Brückenwinkel von $\beta_c = 135^\circ$ zu erwarten.

Unterhalb von T_N , bedingt durch J' , bildet sich für 2/3 der Ketten eine kollineare antiferromagnetische Ordnung senkrecht zur *c*-, näherungsweise parallel zur *a*-Achse aus. Für ein Drittel der Ketten sind die magnetischen Momente im Temperaturbereich $1,7 < T < T_N$ ungeordnet. Erste Untersuchungen des ^{57}Fe -Mößbauer-Effekts in KCrF_4 zeigen analoge Ergebnisse. Eine sternförmige Anordnung der Momente, infolge einer gleichförmigen Frustration aller Momente, wie dies von Lacorre *et al.* [6] im Falle von KCrF_4 für $T = 1,5 \text{ K}$ gefunden wurde, wird in dem uns zugänglichen Temperaturbereich $T > 1,7 \text{ K}$ nicht beobachtet. Allerdings können wir einen weiteren magnetischen Phasenübergang für $T_{N2} < 1,7 \text{ K}$, bei dem die Dreierketten analog zu CsCoCl_3 [20, 21, 33] gleichförmig frustriert ordnen, nicht ausschließen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung.

-
- [1] W. Massa und D. Babel, *Chem. Rev.* **88**, 275 (1988).
 - [2] Die Abbildung wurde freundlicherweise von W. Massa und D. Babel zur Verfügung gestellt.
 - [3] J. C. Dewan und A. J. Edwards, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **15**, 533 (1977).
 - [4] J. C. Dewan, A. J. Edwards und J. J. Guy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2623.
 - [5] D. Babel und G. Knoke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **442**, 151 (1978), G. Knoke, Dissertation, Marburg (1977).
 - [6] P. Lacorre, M. Leblanc, J. Pannetier und G. Ferey, *J. Magn. Magn. Mat.* **66**, 219 (1987); *ibid* **94**, 337 (1991).
 - [7] J. Pebler, *Inorg. Chem.* **28**, 1038 (1989).
 - [8] Bezogen von der Firma: QUANTUM DESIGN (1990).
 - [9] O. Kampe, Diplomarbeit Marburg (1992).
 - [10] M. E. Fisher, *Am. J. Phys.* **32**, 343 (1964).
 - [11] C. E. Johnson, „Mossbauer, Spectroscopy Applied To Inorganic Chemistry“: ed. by G. Long, Plenum Press, New York (1984).
 - [12] H. A. Groenendijk, A. J. van Duyneveldt und R. D. Willett, *Physica* **101 B**, 320 (1980).
 - [13] H. J. M. de Groot, Thesis, Leiden, Niederlande (1986).
 - [14] R. E. Stahlbush und J. C. Scott, *Solid State Comm.* **33**, 707 (1980); *J. Appl. Phys.* **50**, 1664 (1979).
 - [15] T. Smith und S. A. Friedberg, *Phys. Rev.* **176**, 660 (1968).
 - [16] L. J. de Jongh, *J. Appl. Phys.* **53**, 8018 (1982).
 - [17] J. Kida und T. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **34**, 952 (1973).
 - [18] S. Nagel, nicht publiziertes PC-Programm, Marburg (1987).
 - [19] H. J. M. de Groot, R. C. Thiel und L. J. de Jongh,

- „Magnetic Excitations and Fluctuations“, Proceedings of an Int. Workshop, San Miniato, Italy, 1984, Springer-Verlag, Berlin (1984).
- [20] J. B. Ward, V. H. McCann, Q. A. Pankhurst, W. L. Hassett und D. C. Price, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, 1689 (1987).
- [21] M. Mekata, H. Yamana, S. Okamoto, K. Yoshimura, N. Hosoi und T. Shinjo, *Hyperfine Interactions* **41**, 495 (1988).
- [22] M. Blume und J. A. Tjon, *Phys. Rev.* **165**, 446 (1968); **174**, 351 (1968).
- [23] J. Pebler, *Phys. Stat. Solidi A* **78**, 589 (1983).
- [24] M. Elmassalami, Thesis, Leiden, Niederlande (1987).
- [25] C. Kittel und J. K. Galt, *Solid State Physics* **3**, 437 (1956).
- [26] H. J. M. de Groot, L. J. de Jongh, R. C. Thiel und J. Reedijk, *Phys. Rev. B* **30**, 4041 (1984).
- [27] J. Pebler, *Hyperfine Interactions* **45**, 263 (1989).
- [28] J. Pebler und D. Babel, „Organic and Inorganic Low-Dimensional Crystalline Materials“, NATO ASI Series, Plenum Press, New York (1987).
- [29] Ch. Frommen und J. Pebler, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [30] J. Pebler, W. Massa, H. Lass und B. Ziegler, *J. Solid State Chem.* **71**, 87 (1987).
- [31] M. Molinier, T. Roisnel, C. Frommen, W. Massa und J. Pebler, eingereicht in *Z. Naturforsch.* (1993).
- [32] J. B. Goodenough, „Magnetism and Chemical Bond“, New York (1963);
P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **79**, 350 (1950);
J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 87 (1959).
- [33] J. P. Boucher, L. P. Regnault, J. Rossat-Mignod, Y. Henry, J. Bouillot und W. G. Stirling, *Phys. Rev.* **B31**, 3015 (1985).