

ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ 2d-МАГНЕТИКА  
ПРИ ЕГО РАЗБАВЛЕНИИ НЕМАГНИТНЫМИ ИОНАМИ<sup>1</sup>

Е.А. Попов\*

*В работе представлены результаты экспериментального изучения оптического поглощения в системе  $Rb_2Mn_xCd_{1-x}Cl_4$  при изменении концентрации  $x$  от 1 до 0,4, а также температуры и внешнего магнитного поля. В спектрах выявлены экситон-магнонные, экситон-фононные полосы и другие полосы, связанные с многочастичными возбуждениями. Оценена магнитная фазовая диаграмма в координатах  $x$ - $H$ .*

Кристаллы  $Rb_2MnCl_4$  при комнатной температуре имеют тетрагональную структуру симметрии  $D_{4h}^{17}$ . При температуре  $T_N = 57$  К в кристалле устанавливается антиферромагнитный порядок с анизотропией типа лёгкая ось, параллельной  $C_4$  оси симметрии кристалла [1]. Ионы  $Mn^{2+}$ , спины которых образуют магнитный порядок, расположены в слоях, перпендикулярных  $C_4$  оси симметрии кристалла, в узлах плоской квадратной решётки. Межслоевое расстояние значительно превосходит расстояние между ближайшими ионами  $Mn^{2+}$ , лежащими в одном слое. В результате внутрислоевое обменное взаимодействие между ионами  $Mn^{2+}$  на порядки превосходит межслоевое, обуславливая двумерное поведение магнитной системы кристалла. Замещение части ионов  $Mn^{2+}$  в кристалле  $Rb_2Mn_xCd_{1-x}Cl_4$  немагнитными ионами  $Cd^{2+}$  не изменяет его кристаллическую структуру. Поэтому система  $Rb_2Mn_xCd_{1-x}Cl_4$  оказывается довольно простой модельной системой для изучения. Поскольку магнитный порядок в системе определяется в основном обменом между ближайшими соседями, то, меняя концентрацию  $x$ , можно разрушить дальний магнитный порядок. Критическая точка  $x_c = 0,59$  для плоской квадратной решётки соответствует разрушению бесконечного магнитного кластера. При  $x < x_c$  дальнего магнитного порядка в кристалле не реализуется и возможен лишь ближний магнитный порядок, когда спины магнитных ионов коррелируют лишь в пределах кластеров конечных размеров. Кроме того, низкое поле магнитной кристаллографической анизотропии ( $H_A < 2$  кЭ) позволяет сравнительно легко менять направление спинов в кристалле внешним магнитным полем, параллельным  $C_4$  оси. При достижении магнитным полем, приложенным параллельно  $C_4$  оси, величины  $H_{SF} = 56$  кЭ, спины опрокидываются от направления, параллельного  $C_4$ , и устанавливаются почти перпендикулярно  $C_4$  (спин-флоп фазовый переход).

Спектры поглощения света диэлектриков, содержащих магнитные ионы с незаполненными 3d-оболочками (в нашем случае ионы  $Mn^{2+}$ ), образуются благодаря переходам в этих ионах. Однако тонкая структура спектров таких кристаллов очень богата, причём идентификация полос поглощения - задача всегда сложная. Основная часть полос происходит благодаря одновременному возбуждению в кристалле нескольких квазичастиц - экситонов, магнонов, фононов [2]. Потому для установления природы полос поглощения в этом случае необходимо проводить исследование поведения полос при изменении температуры, внешнего магнитного поля, давления, а в случае разбавления магнитного кристалла и концентрации магнитных ионов. В данной работе представлены результаты экспериментального исследования спектров поглощения света системы  $Rb_2Mn_xCd_{1-x}Cl_4$  в области частот  $\sim 26500$  см<sup>-1</sup>, образованных с участием перехода  ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4D)$  в ионах  $Mn^{2+}$  и в области частот  $\sim 23500$  см<sup>-1</sup>, связанных с переходом  ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4A_{1g}({}^4G)$ . Полосы первой группы из-за анизотропии g-фактора соответствующих состояний чувствительны к изменению ориентации магнитных моментов подрешёток кристалла и могут быть использованы для изучения поведения магнитной подсистемы кристалла. Природа полос спектра поглощения второй области до конца не выяснена, несмотря на относительно простую кристаллическую и магнитную структуры. Это связано со сложностью структуры полос спектра, полосы которого формируются за счёт экситонов, образованных из разных состояний -  ${}^4A$  и  ${}^4E$ .

Исследованные кристаллы обладают совершенной спайностью, перпендикулярной  $C_4$  оси симметрии. Размеры выращенных разбавленных кристаллов были такими, что из них были изготовлены только пластинки, перпендикулярные оптической оси. Поэтому изучались только  $\alpha$ -спектры, когда свет распространялся вдоль оси  $C_4$ .

Спектры поглощения регистрировались с помощью решёточного спектрографа ДФС-8 с линейной дисперсией 3 Е/мм на фотоплёнку. Магнитное поле получалось в миниатюрном импульсном соленоиде с длительностью импульса около 20 мсек.

<sup>1</sup> Работа выполнена в Институте физики СО РАН им. Л.В.Киренского, г. Красноярск.

\* © Е.А. Попов, Сибирская аэрокосмическая академия, г. Красноярск, 2003.

1. Поглощение света в области 26500 см<sup>-1</sup> (D-группа полос)

α-спектры Rb<sub>2</sub>Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Cl<sub>4</sub> в области перехода <sup>6</sup>A<sub>1g</sub>(<sup>6</sup>S) → <sup>4</sup>T<sub>2g</sub>(<sup>4</sup>D) при различных концентрациях x приведены на рис. 1. Поглощение света в области D-группы полос Rb<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub> изучалось в [3, 4]. Единственная слабая магнитодипольная экситонная полоса обнаружена в спектре магнитного кругового дихроизма – E<sub>1</sub>. Полоса D<sub>1</sub> α-спектра является одномагнетонным спутником полосы E<sub>1</sub>. Её форма соответствует расчётной для плоской квадратной решётки при условии слабого экситон-магнетонного взаимодействия и отражает плотность магнетонных состояний в зоне Бриллюэна (ЗБ). Максимум поглощения соответствует магнетонам на границе ЗБ, энергия которых равна 78 см<sup>-1</sup>. Поведение полос спектра D-группы при спин-флоп фазовом переходе показало, что все полосы α-спектра здесь связаны с возбуждением полосы E<sub>1</sub>. Предполагалось также, что полосы α-спектра D<sub>3</sub> и т.д. образованы с участием фононов, что находится в согласии с работой по изучению динамики решётки кристалла Rb<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub> [5].

Ранее изучалось температурное поведение наиболее узких полос D<sub>1</sub> и D<sub>10</sub>. Показано, что их частота при низких температурах следует функции Бриллюэна (подрешёточной намагниченности), а при температурах близких к T<sub>N</sub> и выше сильно отличается от неё. Это следствие магнетонной природы полос и низкой размерности магнитного порядка кристалла. При разбавлении кристалла ионами Cd<sup>2+</sup> линии уширяются, и наблюдать их сдвиг при изменении температуры удалось только при x = 0,9. При этом их поведение оказалось подобным магнитоконцентрированному аналогу.

Разбавление кристалла немагнитной примесью приводит к изменению спектра D-группы. Полоса D<sub>1</sub> теряет интенсивность, а на её красном плече появляются и нарастают по интенсивности полосы D<sub>1</sub>' и D<sub>1</sub>". Полоса D<sub>1</sub>' имеет частоту на 15 см<sup>-1</sup> меньшую, чем D<sub>1</sub>, а полоса D<sub>1</sub>" отстоит от D<sub>1</sub> на 35 см<sup>-1</sup>. Интенсивность полос D<sub>3</sub>, D<sub>6</sub>, D<sub>10</sub> падает с уменьшением концентрации ионов Mn<sup>2+</sup>, в то же время увеличивается интенсивность полосы D<sub>7</sub> и растет поглощение на красном крыле полосы D<sub>10</sub> по отношению к интенсивности D<sub>3</sub>.

α-спектры кристаллов Rb<sub>2</sub>Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Cl<sub>4</sub> снимались и во внешнем магнитном поле при температуре T = 4,5 К. В магнитном поле, приложенном параллельно C<sub>4</sub> оси кристаллов, наблюдался спин-флоп фазовый переход. При опрокидывании подрешёток в магнитоконцентрированных кристаллах и в кристаллах с частично замещёнными магнитными ионами с концентрациями их, допускающими существование дальнего магнитного порядка (x > x<sub>c</sub>), наблюдается пороговое смещение полос α-спектра D группы в длинноволновую область. На рис.2 приведены зависимости энергии полос D<sub>1</sub> и D<sub>1</sub>' спектра от магнитно-

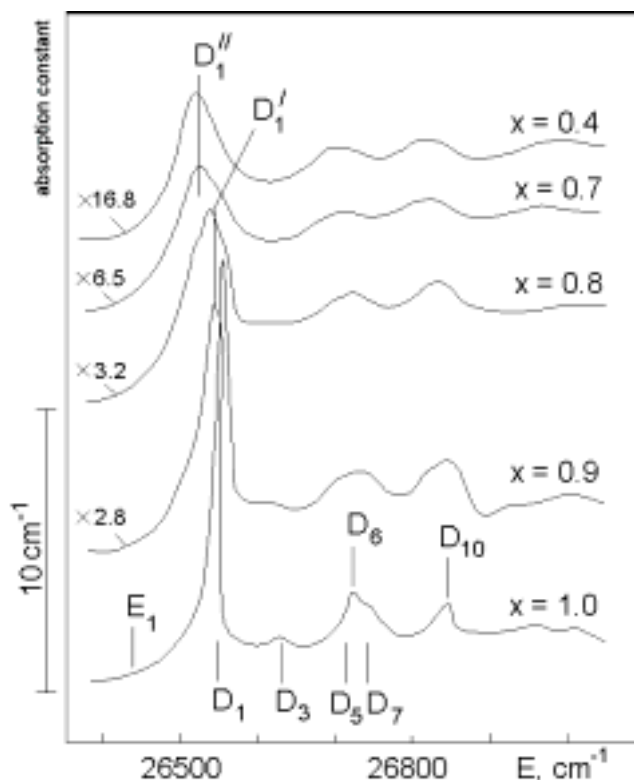


Рис.1. α-спектры Rb<sub>2</sub>Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Cl<sub>4</sub> в области перехода <sup>6</sup>A<sub>1g</sub>(<sup>6</sup>S) → <sup>4</sup>T<sub>2g</sub>(<sup>4</sup>D) иона Mn<sup>2+</sup> при температуре T = 4,2 К

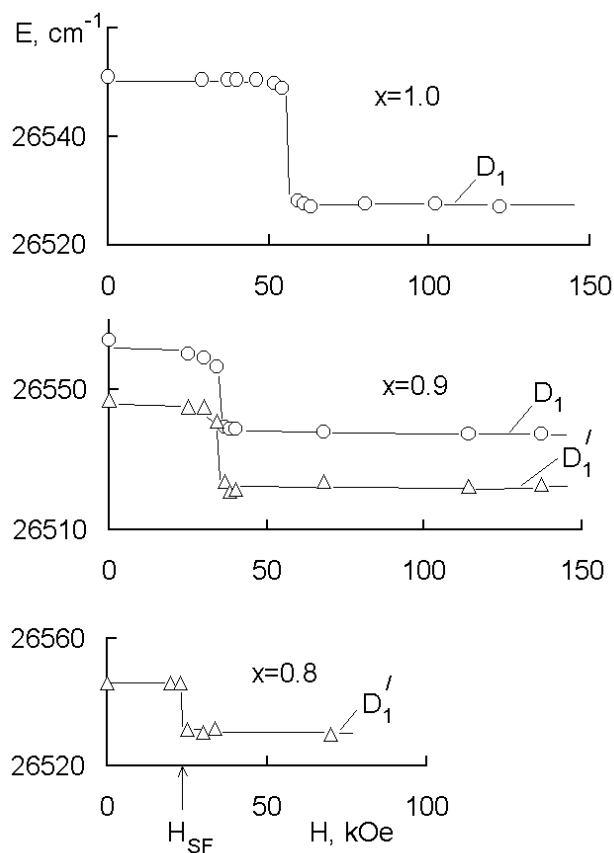


Рис.2. Зависимость энергии полос D<sub>1</sub> и D<sub>1</sub>' от магнитного поля H||C<sub>4</sub> при температуре T = 4,2 К при различной концентрации x ионов Mn<sup>2+</sup>

го поля  $H \parallel C_4$ . По критическим полям порогового смещения полос спектра при спин-флупе построена фазовая диаграмма системы. Она приведена на рис.3.

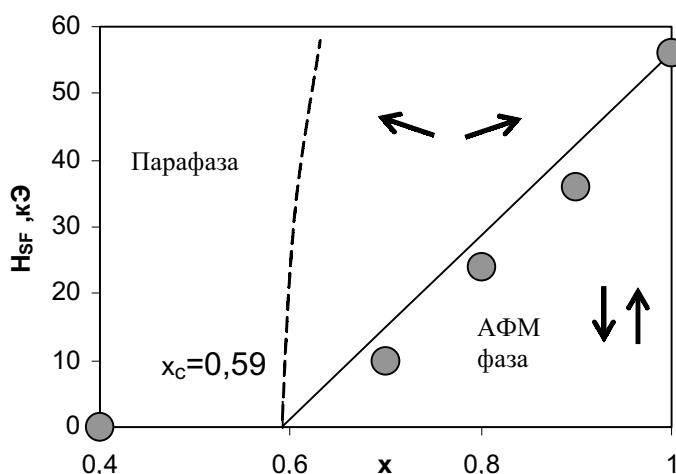


Рис.3. Фазовая диаграмма  $Rb_2Mn_xCd_{1-x}Cl_4$ , построенная по поведению полос D группы в магнитном поле  $H \parallel C_4$  оси

2. Поглощение в области  $23500 \text{ см}^{-1}$  (C-группа полос)

C-группа полос поглощения образована на основе перехода  ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4A_{1g}({}^4G)$  в ионах марганца.  $\alpha$ -спектры  $Rb_2Mn_xCd_{1-x}Cl_4$  в этой области частот при различных концентрациях x приведены на рис. 4. В отличие от D-группы C-группа богата линиями разной интенсивности в низкоэнергетической части спектра. Поэтому на рис. 4 приведено поглощение света тонкими и толстыми (вставка на рис.4) пластинками кристаллов. Как и в D-группе, низкая размерность магнитного порядка, приводящая к сильной корреляции спинов при температуре вблизи и выше  $T_N$ , не позволяет заметить особенностей поглощения света при фазовом переходе, сопровождающемся установлением дальнего магнитного порядка в этих кристаллах. Более информативным оказывается поведение спектров в магнитном поле и при замещении в кристаллах магнитных ионов немагнитными. При уменьшении концентрации ионов  $Mn^{2+}$  ослабевают полосы  $CM_1, CM_2, CM_3, CM\Phi_3$ . Для их наблюдения увеличивалась толщина образцов. По сравнению с полосами типа CM полосы  $CF_1, CF_2, CF_3$  становятся заметнее, что связано с ростом толщины кристаллов. Для сравнения поведения интенсивностей полос на рис. 5 приведены зависимости относительной интенсивности полос  $CM_3$  и  $CF_2$  от концентрации ионов  $Mn^{2+}$ . На рис. 6 представлена красная область C-группы полос спектра поглощения  $Rb_2MnCl_4$  в магнитных полях.

Вервоутом с соавторами [4] в спектре магнитного кругового дихроизма (МКД) C-группы спектра  $Rb_2MnCl_4$  обнаружены две дихроичные полосы, поляризация и интенсивность которых позволила отождествить их с положительным термом состояния  ${}^4E$  или  ${}^4A_1$  – полоса  $E_1$  и отрицательным термом состояния  ${}^4E$  – полоса  $E_6$  (в нашем обозначении это  $C_2$  и  $C_3$  соответственно). Это две из ожидаемых для данного кристалла трёх экситонных полос. Характерная для одномагнитного спутника (как и  $D_1$ ) форма и положение полосы  $CM_3$  позволили ранее [3, 4] однозначно идентифицировать её как экситон-магннуню.

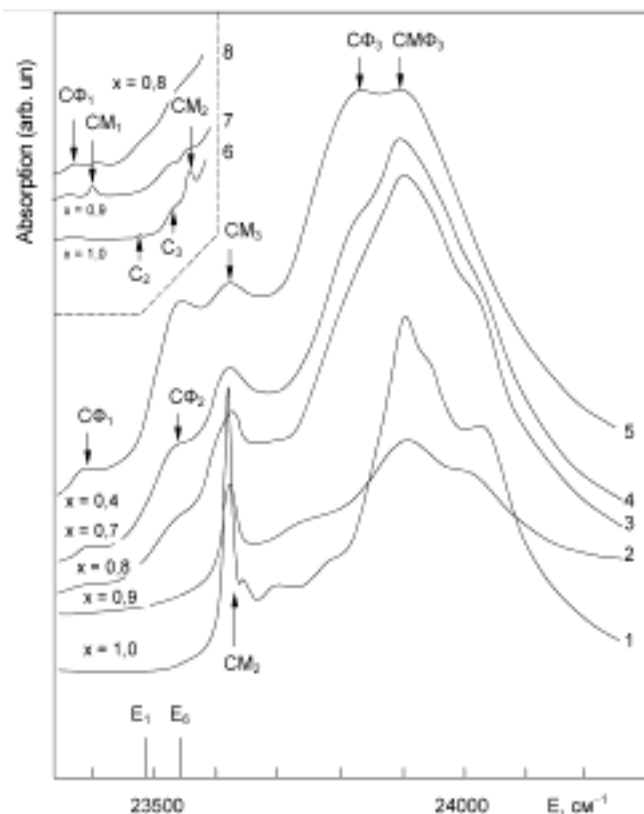
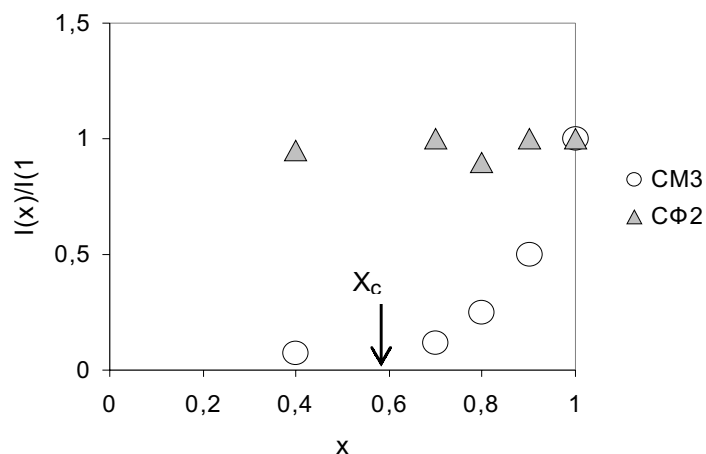


Рис.4.  $\alpha$ -спектры  $Rb_2Mn_xCd_{1-x}Cl_4$  в области переходов  ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4A_{1g}({}^4G)$  иона  $Mn^{2+}$ , снятые при температуре  $T = 4,2 \text{ K}$  на кристаллах толщины t, мм: 1 – 0,14; 2 – 0,12; 3 – 0,37; 4 – 0,5; 5 – 2,1. На вставке в верхнем левом углу приведены спектры поглощения света, снятые на толстых кристаллах, t: 6 – 1,2; 7 – 2,1; 8 – 1,3



*Рис.5. Зависимость относительной интенсивности полос  $CM_3$  и  $CФ_2$  от концентрации магнитных ионов.  $CФ_2$  – безмагнитная полоса*

*Рис.6. Поглощение света в  $Rb_2MnCl_4$  при температуре  $T = 4,5$  К: а – кристаллом толщиной  $t = 2,5$  мм; б –  $t = 0,1$  мм в магнитном поле  $H$ , кЭ: 1 – 0; 2 – 47; 3 – 57; 4 – 68; 5 – 91; 6 – 114; 7 – 137; 8 – 167; 9 – 190; 10 – 220*

### 3. Обсуждение результатов

Проведённые измерения спектров поглощения света кристаллов  $Rb_2Mn_xCd_{1-x}Cl_4$  позволяют сделать ряд новых выводов по поводу природы оптических возбуждений в исследованном 2d магнетике. Новые экспериментальные данные не противоречат утверждению, что все полосы а-спектра D-группы связаны с одним экситоном. Появление полос  $D_1'$  и  $D_1''$  на расстоянии 15 и 35  $cm^{-1}$  от полосы  $D_1$  легко понять, если считать, что поглощение света происходит при локальном возбуждении двух обменно связанных ионов  $Mn^{2+}$ . При замещении ионов  $Mn^{2+}$  ионами  $Cd^{2+}$  в поглощении света могут принимать участие ионы  $Mn^{2+}$ , в ближайшем окружении которых вместо четырёх ионов  $Mn^{2+}$  находятся три, два или менее ионов. Тогда молекулярное поле, в котором находится поглощающий свет ион, будет примерно на четверть, наполовину и т.д. меньше поля магнитоцентрированного кристалла, что должно приводить к снижению энергии парного перехода примерно на четверть, наполовину и т.д.

энергии магнона на границе БЗ, т.е. на  $\sim 20 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sim 40 \text{ см}^{-1}$  и т.д. Эти величины согласуются со значениями смещения энергии полос  $D_1'$  и  $D_1''$  относительно полосы  $D_1$ , равными  $15 \text{ см}^{-1}$  и  $35 \text{ см}^{-1}$ .

Уширение полосы  $D_{10}$  с разбавлением магнетика имеет причиной ту же, что и появление полос  $D_1'$  и  $D_1''$  рядом с  $D_1$ .  $D_{10}$  практически полностью повторяет поведение полосы  $D_1$ , т.к.  $D_{10}$  фоновый спутник полосы  $D_1$ . Поведение полос  $D_3$  и  $D_6$  говорит в пользу их бесфононной природы. Логично их трактовать, как двух- и трёхмагнонные полосы-спутники чисто экситонной полосы  $E_1$ . Полоса же  $D_7$  ведёт себя как безмагнонная экситон-фононная.

Для установления природы полос С-группы важным идентификационным признаком является поведение интенсивности полос при разбавлении магнитного кристалла. Анализ рис. 4 и рис. 5 позволяет заключить, что полосы  $СФ_1$ ,  $СФ_2$ ,  $СФ_3$  – безмагнонные экситон-фононные полосы. Полосы же  $СМ_1$ ,  $СМ_2$ ,  $СМ_3$ ,  $СМФ_3$  связаны с возбуждением в процессе поглощения света магнона. Первые три являются экситон-магнонными, последняя – фононное повторение полосы  $СМ_3$ . Полосы  $СМ_1$  и  $СФ_1$  говорят в пользу существования в районе частоты  $23350 \text{ см}^{-1}$  чисто экситонной полосы  $С_1$ , которую пока не наблюдали.

Наблюдать появление дополнительных полос вблизи экситон-магнонных, как у  $D_1$ , в С-группе не удаётся. Это связано с большей полушириной магнонных спутников в С-группе, обязанной, скорее всего заметной дисперсии экситонов, хотя изменение формы полосы  $СМ_3$  при разбавлении магнетика немагнитной примесью похоже на изменение формы  $D_{10}$ .

В зависимости полос С-группы от магнитного поля  $Rb_2MnCl_4$  однозначную трактовку пока имеет появление «горячего» магнонного спутника  $С_0$ , который связан с поглощением термически возбуждённого магнона. Интенсивность горячей полосы должна расти с увеличением угла скоса подрешеток антиферромагнетика, индуцированного внешним магнитным полем, что и наблюдается для  $С_0$ . Полоса  $СМ_3$  терпит пороговое расщепление при спин-флопе с дальнейшим сложным поведением (рис. 6), что может быть связано как с влиянием на форму полюса экситонной дисперсии, так и с возможностью экситон-многوماгнонных возбуждений, запрет на которые снимается при индуцировании внешним полем неколлинеарности магнитных подрешёток.

Фазовая диаграмма рис.3 содержит линию раздела между исходной антиферромагнитной фазой и спин-скошенной фазой, реализующейся во внешнем магнитном поле. Спин-флоп возможен при наличии у кристалла соответствующей антиферромагнитной фазы, которая в смешанных кристаллах  $Rb_2Mn_xCd_{1-x}Cl_4$  разрушается в точке магнитного протекания, т.е. при  $x_c = 0,59$  для плоской квадратной решётки. Поэтому и линия раздела фаз для такой модели должна заканчиваться в точке протекания (сплошная линия на рис. 3). Пунктир на рис.3 – схематическая граница раздела спин-скошенной и парамагнитной фаз.

Автор признателен Б.В. Безносикову за предоставленные образцы и И.С. Эдельман за полезные обсуждения работы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Epstain A., Gurewitz E., Makovsky J., Shaked H. Magnetic structure and two-dimensional behavior of  $Rb_2MnCl_4$  and  $Cs_2MnCl_4$ . – Phys. Rev., 1970, v.B2, No 9, p.3703-3706.
2. Петров Э.Г. Теория магнитных экситонов. – Киев: Наук. думка, 1976. – 240 с.
3. Popov E.A., Kotlyarskii M.M. Optical absorption of the layer antiferromagnet  $Rb_2MnCl_4$ . – Phys. Stat. Sol. (b), 1979, v.96, p. 163-167.
4. Vervoitte A., Canit J.C., Briat B., Kambli U. Optical and magnetic circular dichroism study of the 2D antiferromagnet  $Rb_2MnCl_4$ . – Phys. Stat. Sol.(b), 1984, v.124, p.87-102.
5. Burger H., Strobel K., Geick R., Muller-Lierheim W. Lattice dynamics in perovskite-type layer structures: I. FIR and Raman studies on  $K_2MnF_4$  and  $Rb_2MnCl_4$ . – J.Phys. C: Solid State Phys., 1976, v.9, p.4213-4222.

### OPTICAL ABSORPTION VARIATION OF 2D-MAGNET WHEN IT IS DELUTED BY NONMAGNETIC IONS

**Е.А. Попов**

*The paper reports an experimental results of the optical absorption study of  $Rb_2Mn_xCd_{1-x}Cl_4$  where  $x$  changes over the range  $1 - 0,4$ . Temperature and magnetic field behavior of optical spectra was observed. Exiton-magnon, exciton-phonon and another multiparticle excitations were discovered in the optical spectrum. Magnetic phase diagram in  $x$ - $H$  coordinates was estimated.*