Изв. АН Армянской ССР, Физика, 11, 458—464 (1976)

ПРИРОДА ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ОПТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ ДВУМЕРНОГО АНТИФЕРРОМАГНЕТИКА K_2NiF_4

А. И. БЕЛЯЕВА*, В. О. ОГАНЕСЯН

Впервые экспериментально исследован и идентифицирован оптический спектр поглощения двумерного антиферромагнетика K_2NiF_4 при $T=4{,}2°K$.

В настоящее время определяющая роль экситон-магнонных процессов в формировании тонкой структуры оптического спектра антиферромагнитных кристаллов наиболее убедительно доказана на примере соединений двухвалентного марганца (MnF_2 [1, 2], $RbMnF_3$ [3, 4], $KMnF_3$ [5], $CsMnF_3$ [6, 7]). В этом случае чисто экситонные переходы между сикстетным основным ($^6A_{1g}$) и квартетными ($^4T_{1g}$, $^4A_{1g}$, ^4E_g и т. д.) возбужденными состояниями Mn^{2+} запрещены в электрически-дипольном приближении по спину, а для кристаллов, центрально-симметричных относительно поглощающего свет магнитного иона (MnF_2, $KMnF_3$, $RbMnF_3$), — и по четности. В экситон-магнонном процессе, который представляет собой одновременное возбуждение двух квазичастиц (экситона и спиновой волны), снимаются оба запрета [1, 2]. В частности, запрет по спину нарушается в данном случае, так как правило отбора $\Delta S = 0$ выполняется для обменно-связанной пары возбуждаемых ионов.

В этой связи изучение соединений двухвалентного никеля представляет несомненный интерес, так как принципиальные отличия от соединений марганца очевидны. В оптическую область спектра попадают два запрещенных ($^3A_{2g} \to {}^1E_g$ — 15000 $см^{-1}$ и $^3A \to {}^1T_{2g}$ — 21000 $см^{-1}$) и один разрешенный ($^3A_{2g} \to {}^3T^6_{1g}$ — 23000 $см^{-1}$) по спину переход Если пренебречь смешиванием состояний за счет спин-орбитального взаимодействия, в случае триплет-триплетного перехода привлечение экситон-магнонных процессов для снятия запрета по спину не представляется необходимым. В случае же триплет-синглетных переходов важность такого процесса аналогична случаю двухвалентного марганца.

Наиболее детально в настоящее время экспериментально исследованы и интерпретированы оптические спектры поглощения антиферромагнитного соединения $KNiF_3$ [8—10] и антиферромагнетика со слабым ферромагнетизмом NiF_2 [11]. В случае $KNiF_3$ тонкую структуру переходов $^3A_{2g} \to {}^1T_{2g}$, $^3T^6_{1g}$ удается интерпретировать как комбинацию компонент спин-орбитального расщепления возбужденных состояний иона Ni^{2+} с соответствующими фононами. При этом мультипольность полос (все интенсивные полосы — электрически-дипольные), тонкая структура спектра поглощения, а также свойства ее компонент оказываются одинаковыми для триплет-синглетного и триплет-триплетного переходов [8, 10].

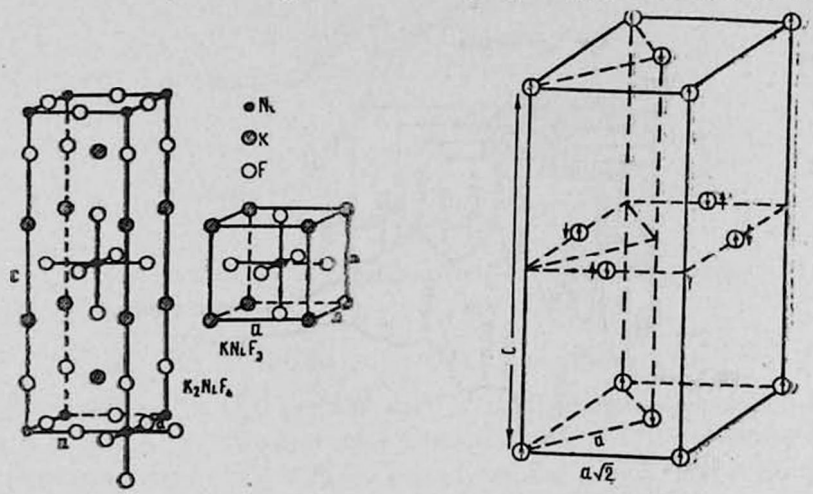
---

* Сотрудник Физико-технического института низких температур АН УССР, г. Харьков.

В формировании перехода $^3A_{2g} \to {}^1E_g$ $KNiF_3$ возможно участие магнонов [10, 12] по аналогии с рядом других магнитоупорядоченных кристаллов, содержащих Ni^{2+} [13]. В случае NiF_2 об участии экситон-магнонных и экситон-двухмагнонных процессов в формировании перехода $^3A_{2g} \to {}^1T_{2g}$ сообщалось в работе [11].

В настоящей работе предпринята попытка выяснить природу тонкой структуры оптического спектра поглощения двумерного антиферромагнетика K_2NiF_4 и сравнить ее с ранее изученной в случае $KNiF_3$. Основания для такого сравнения очевидны из следующих соображений.

На рис. 1*а* показаны кристаллические структуры K_2NiF_4 и $KNiF_3$. K_2NiF_4 имеет слоистую структуру, в которой каждый слой NiF_2 отделен от следующего двумя слоями KF. Ближайшее же окружение иона Ni^{2+} и расстояния между ионами внутри слоя можно сравнивать с аналогичными для перовскитной структуры $KNiF_3$. В обоих случаях ионы окружены октаэдром ионов фтора, и величины кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия при $T > T_N$ одинаковы [14]. С другой стороны, магнит-



а *b*

Рис. 1. *а*) Кристаллическая структура $KNiF_3$ (a = 4,014 Å) и K_2NiF_4 (a = 4,006 Å и c = 13,07 Å).
б) Магнитная структура K_2NiF_4.

ные структуры у этих кристаллов принципиально различны (рис. 1*б*). $KNiF_3$ — простой кубический изотропный антиферромагнетик со взаимодействием только между ближайшими соседями. K_2NiF_4 — двумерный гайзенберговский антиферромагнетик, чьи магнитные свойства адекватно описываются изотропным обменным взаимодействием J и малым полем анизотропии вдоль оси C, действующими на ионы Ni^{2+} внутри слоя [14, 15]. Обменный интеграл между ионами в различных слоях пренебрежимо мал.

Различий в оптических спектрах $KNiF_3$ и K_2NiF_4 в магнитоупорядоченном состоянии можно ожидать прежде всего в связи с особенностью магнитной структуры K_2NiF_4 (с ее двумерностью) и следующей из нее необходимостью учитывать отклонение кристаллического поля в месте распо-

ложения магнитного иона от кубической. Это определяется тем, что обменное взаимодействие связывает ионы только в плоскости, т. е. по четырем направлениям, две же связи вдоль C-оси обменным взаимодействием не искажаются.

Актуальность экспериментального исследования оптического спектра поглощения K_2NiF_4 в настоящее время еще больше возросла в связи с появлением теоретических работ [16, 17], в которых предсказаны аномально большие ($\nu_M \gg kT_N$) частоты магнонов на границе зоны Бриллюэна для K_2NiF_4, а также рассчитаны формы двухмагнонных и экситон-магнонных полос поглощения. Кроме того, следует заметить, что оптические исследования коллективных возбуждений в двумерных антиферромагнетиках, представляющие самостоятельный научный интерес, в настоящее время отсутствуют.

На рис. 2 и 3 показаны спектры поглощения $KNiF_3$ и K_2NiF_4 (в поляризованном свете) соответственно в областях переходов $^3A_{2g} \to {}^1T_{2g}$ и $^3A_{2g} \to {}^3T^6_{1g}$ при $T = 4{,}2°K$*.

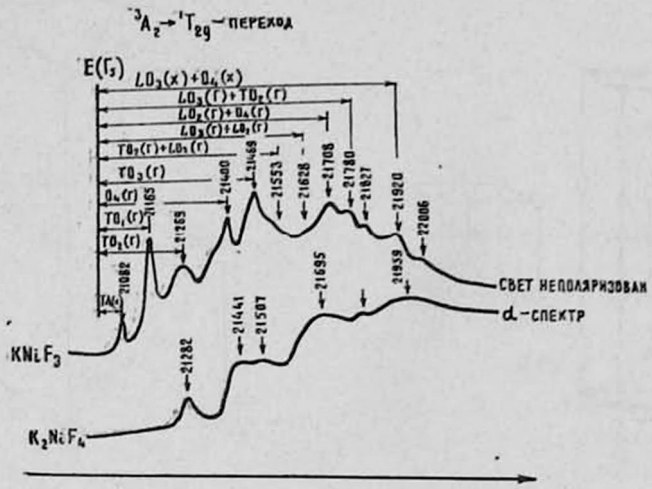


Рис. 2. Спектры поглощения $KNiF_3$ и K_2NiF_4 в области перехода $^3A_{2g} \to {}^1T_{2g}$ при $T = 4{,}2°K$.

Прежде всего следует отметить, что интенсивность всех полос поглощения в спектре K_2NiF_4 существенно меньше, чем в случае $KNiF_3$. Этого, по-видимому, следует ожидать в связи с тем, что в K_2NiF_4 ионов Ni^{2+} в 1 $см^3$ меньше, чем в $KNiF_3$. Сравнение спектров обоих кристаллов не позволило обнаружить какую-либо аналогию в их построении.

На рис. 2 и 3 приведена идентификация спектра $KNiF_3$, проведенная в работах [8, 9] с использованием известных оптических частот колебательного спектра: поперечных оптических фононов в точке $\Gamma(\mathbf{k} = 0)$

* Переход $^3A_{2g} \to {}^1E$ в случае K_2NiF_4 очень слабый. Мы не смогли его зарегистрировать на образце толщиной 4 *мм*.

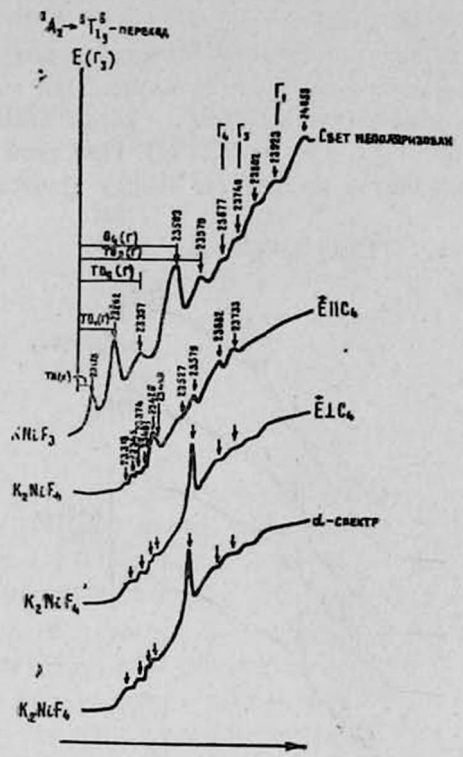


Рис. 3. Спектры поглощения $KNiF_3$ и K_2NiF_4 в области перехода $^3A_{2g} \to {}^3T^e_{1g}$ при $T = 4{,}2$ K°.

$$TO_1(\Gamma) = 150\ см^{-1}, \quad TO_2(\Gamma) = 248\ см^{-1},$$

$TO_3(\Gamma) = 469\ см^{-1}$, $O_4(\Gamma) = 387\ см^{-1}$ и поперечного акустического фонона в точке X на границе зоны Бриллюэна — $TA(X) = 68\ см^{-1}$.

Переход $^3A_{2g} \to {}^1T_{2g}$ в K_2NiF_4 представляет собой широкую полосу с диффузной тонкой структурой на длинноволновом краю, дифференцировать которую, а тем более изучить свойства отдельных компонент детально не представлялось возможным (см. рис. 2). Сравнение рис. 2 и 3 не позволяет обнаружить аналогию в построении спектров двух рассмотренных переходов в K_2NiF_4.

Наиболее подходящим для детального исследования представляется спектр, связанный с переходом $^3A_2 \to {}^3T^e_{1g}$ (рис. 3). Структура спектра типична для соединений двухвалентного никеля: широкая интенсивная полоса с тонкой структурой с длинноволнового края, из которой наиболее интенсивная полоса $\nu = 23579\ см^{-1}$ наблюдается только в σ-поляризации ($E \perp C_4$). Исследование этой структуры в поляризованном свете показало, что все ее полосы электрически-дипольные (на рис. 3 α- и σ-спектры совпадают).

В структуре перехода $^3A_2 \to {}^3T^e_{1g}$ не обнаружены магнито-дипольные полосы с длинноволнового края, которые можно было бы считать чисто

экситонными. Полосы тонкой структуры не реагируют на внешнее магнитное поле напряженностью до 24 *кэ* (рис. 4).

Отметим характерные особенности поведения полосы $\nu = 23579$ *см*$^{-1}$, которые удалось проследить наиболее детально. При повышении температуры интенсивность полосы $\nu = 23579$ *см*$^{-1}$ резко падает, полоса практически исчезает при $T \sim 80°K$ ($T_N = 97{,}1°K$). При этом полоса сдвигается в длинноволновую сторону и уширяется. Между сдвигом и уширением су-

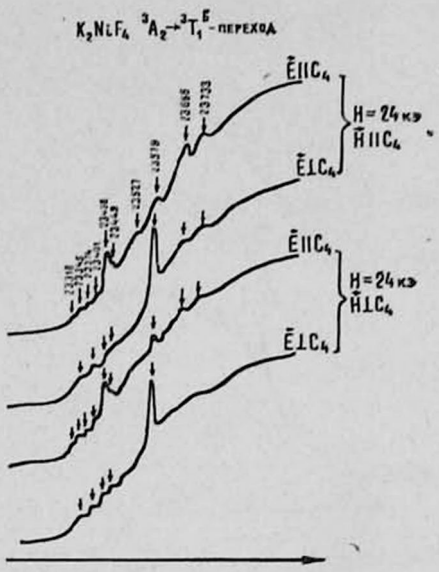


Рис. 4. Спектры поглощения K_2NiF_4 в области перехода $^3A_{2g} \to {}^3T^B_{1g}$ в присутствии внешнего магнитного поля при $T = 4{,}2°K$.

ществует линейная зависимость, т. е. они изменяются с температурой по одинаковому закону. Поведение изученной полосы с температурой позволяет сделать предположение о ее связи с установлением в кристалле магнитного порядка. Отсутствие же влияния внешнего магнитного поля свидетельствует о том, что полоса $\nu = 23579$ *см*$^{-1}$ связана с возбуждением, охватывающим одновременно несколько ионов никеля с противоположно направленными спинами. Поляризация полосы совпадает с ожидаемой для экситон-магнонного перехода [17].

Для анализа тонкой структуры перехода $^3A_{2g} \to {}^3T^B_{1g}$ использовались экспериментально измеренные в настоящей работе (при комнатной температуре) значения пяти оптически активных колебаний кристаллической решетки K_2NiF_4: $\nu_{\Phi_1} = 70$, $\nu_{\Phi_2} = 104$, $\nu_{\Phi_3} = 140$, $\nu_{\Phi_4} = 184$ и $\nu_{\Phi_5} = 248$ *см*$^{-1}$ и максимальная частота магнона $\nu_M = 312$ *см*$^{-1}$ на границе зоны Бриллюэна K_2NiF_4, которая с наибольшей вероятностью должна проявляться в формировании экситон-магнонных полос [17]. В таблице приведена возможная идентификация полос тонкой структуры перехода

Таблица

Возможная идентификация спектра поглощения K_2NiF_4 в области перехода $^3A_{2g} \to {}^3T^s_{2g}$

Полоса ν, $см^{-1}$	Идентификация
$\nu_{00} = 23267$	чисто экситонная
23345	$\nu_{00} + \nu_{\Phi_1}$
23374	$\nu_{00} + \nu_{\Phi_2}$
23401	$\nu_{00} + \nu_{\Phi_2}$
23426	$\nu_{00} + \nu_{\Phi_3}$
23449	$\nu_{00} + \nu_{\Phi_4}$
23527	$\nu_{00} + \nu_{\Phi_5}$
23579	$\nu_{00} + \nu_M$

$^3A_2 \to {}^3T^s_{1g}$ в K_2NiF_4. За начало отсчета выбирается переход ν_{00}, соответствующий запрещенному чисто экситонному переходу. Наиболее интенсивная полоса $\nu = 23579$ $см^{-1}$, отстоящая от ν_{00} на величину максимальной частоты магнона $\nu_M = 312$ $см^{-1}$, может рассматриваться как экситон-магнонный переход. Все остальные полосы отстоят от ν_{00} на величины, соответствующие известным оптически активным колебаниям решетки K_2NiF_4, и могут рассматриваться как экситон-фононные. Их появление понятно в рамках обычного электронно-колебательного анализа с использованием известных оптических частот колебательного спектра K_2NiF_4.

Следует отметить, что построение спектра K_2NiF_4 отличается от случая соединений двухвалентного марганца, для которых за чисто экситонными полосами следуют экситон-магнонные, а затем полосы с участием фононов. В спектре K_2NiF_4 вначале идут более слабые экситон-фононные полосы, а затем интенсивная экситон-магнонная. Это отличие связано с аномально большой величиной частоты магнона на границе зоны Бриллюэна, которая значительно превышает известные фононные частоты.

Ереванский государственный
университет

Поступила 15.X.1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *R. L. Greene* et al. Phys. Rev. Lett., 15, 656 (1965).
2. *D. D. Sell, R. L. Greene, R. M. White.* Phys. Rev., 158, 489 (1967).
3. *В. В. Еременко* и др. ЖЭТФ, 52, 454 (1967).
4. *M. Y. Chen, D. S. Mc Clure, M. Lowe-Pariseau.* Phys. Rev. Lett., 21, 913 (1968).
5. *А. И. Беляева, В. В. Еременко, Б. В. Безносиков.* ЖЭТФ, 58, 800 (1970).
6. *А. И. Беляева* и др. ЖЭТФ, 58, 475 (1970).
7. *А. И. Беляева* и др. ЖЭТФ, 61, 1492 (1971).
8. *J. Ferguzon, H. J. Guggenheim, D. L. Wood.* J. Chem. Phys., 40, 822 (1964).
9. *E. F. Young, C. H. Perry.* J. Appl. Phys., 38, 4624 (1967).

10. *J. Ferguson, H. J. Guggenheim.* J. Chem. Phys., 44, 1095 (1966).
11. *А. И. Беляева и др.* ЖЭТФ, 50, 1472 (1966).
12. *S. Sugano, Y. Tanabe.* Technical Report of ISSP, ser. A, № 71, p. 1, 1963.
13. *R. V. Pisarev* et al. Solid State Phys., 7, 4143 (1974).
14. *M. E. Lines.* Phys. Rev., 164, 736 (1967).
15. *R. J. Birgeneau, H. J. Guggenheim, G. Shirane.* Phys. Rev. Lett., 22, 720 (1969); Phys. Rev., B1, 2211 (1970).
16. *J. B. Parkinson.* J. Phys. C, ser. 2, 2, 2012 (1969).
17. *N. Suzuki, H. Kamimura.* Solid State Commun., 8, 149 (1970).
18. *А. И. Беляева, В. В. Еременко.* ЖЭТФ, 54, 1303 (1968).

K_2NiF_4 ԵՐԿՉԱՓ ԱՆՏԻՖԵՐՈՄԱԳՆԵՏԻԿԻ ԿԼԱՆՄԱՆ ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ՍՊԵԿՏՐԻ ՆՈՒՐԲ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ԲՆՈՒՅԹԸ

Ա. Ի. ԲԵԼՅԱԵՎԱ, Վ. Հ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Առաջին անգամ փորձնականորեն հետազոտված և նույնականացված է K_2NiF_4 երկչափ անտիֆերոմագնետիկի կլանման օպտիկական սպեկտրը $T = 4{,}2^\circ K$ դեպքում։

THE NATURE OF FINE STRUCTURE OF AN OPTICAL ABSORPTION SPECTRUM OF A TWO-DIMENSIONAL K_2NiF_4 ANTIFERROMAGNETIC

A. I. BELYAEVA, V. O. OGANESYAN

For the first time the optical absorption spectrum of the two-dimensional K_2NiF_4 antiferromagnetic at $T = 4{,}2^\circ K$ was experimentally studied.