1969 г. Май *Том 98, вып. 1*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

621.318.151

ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

В. В. Еременко, А. И. Беляева

1. Введение

Предлагаемый обзор посвящен вопросам спектроскопии магнитоупорядоченных кристаллов, которые наиболее полно теоретически и экспериментально исследованы в последние 5—7 лет. Речь в основном пойдет об антиферромагнитных диэлектриках, в стехиометрический состав которых входят ионы группы железа (с незаполненной $3d$-оболочкой) или группы редких земель (с незаполненной $4f$-оболочкой).

Спектры $3d$- и $4f$-ионов, внедренных в качестве небольшой примеси в прозрачные диамагнитные кристаллы, изучены весьма детально. Именно многочисленные спектральные исследования таких кристаллов послужили научной основой для создания твердотельных оптических квантовых генераторов.

В последние годы все большее внимание уделяется изучению оптических спектров поглощения кристаллов, содержащих значительное количество примесных $3d$-ионов, когда свет поглощается не только одиночными ионами, но и их комплексами. Следующий шаг состоит в исследовании магнитоконцентрированных кристаллов, в стехиометрический состав которых входят магнитные ионы с нескомпенсированными магнитными моментами незаполненных $3d$- и $4f$-оболочек. Магнитоконцентрированные кристаллы при охлаждении ниже определенной температуры (температуры Кюри T_C или температуры Нееля T_N) переходят в упорядоченное ферро- или антиферромагнитное состояние. Особенности взаимодействия света с такими кристаллами следует разбить на две категории:

1. Особенности, характерные как для *магнитоупорядоченного*, так и для *разупорядоченного* (*парамагнитного*) *состояния*. Сюда относятся вопросы, связанные с расщеплением термов в кристаллическом поле, определение мультиплетности и механизмов снятия запретов для оптических переходов, усложнение структуры спектра поглощения света за счет электрон-фононного взаимодействия, определение характера электронных возбуждений — локальны они или коллективны (экситоны).

2. Особенности поглощения света, обусловленные *магнитным упорядочением кристаллов*. Сюда прежде всего следует отнести изменение электронного спектра под влиянием обменного взаимодействия, а также характерные черты спектра поглощения, обусловленные электрон-магнонным взаимодействием, изменение формы и ширины полос, появление полос-спутников в оптическом спектре, двухмагнонных и фонон-магнонных полос в инфракрасном спектре поглощения.

Прежде чем переходить к последовательному обсуждению этих вопросов, остановимся на некоторых методических деталях экспериментального изучения поглощения света в антиферромагнитных кристаллах.

2. Некоторые детали экспериментальной методики

Наибольший интерес представляет изучение поглощения света в тех кристаллах, которые переходят в магнитоупорядоченное состояние при низких температурах. В таких случаях полосы (или линии) поглощения света достаточно узки, чтобы наблюдать тонкие особенности спектра: смещение и расщепление полос поглощения, аномалию температурной зависимости их формы вблизи температуры фазового перехода (T_C или T_N).

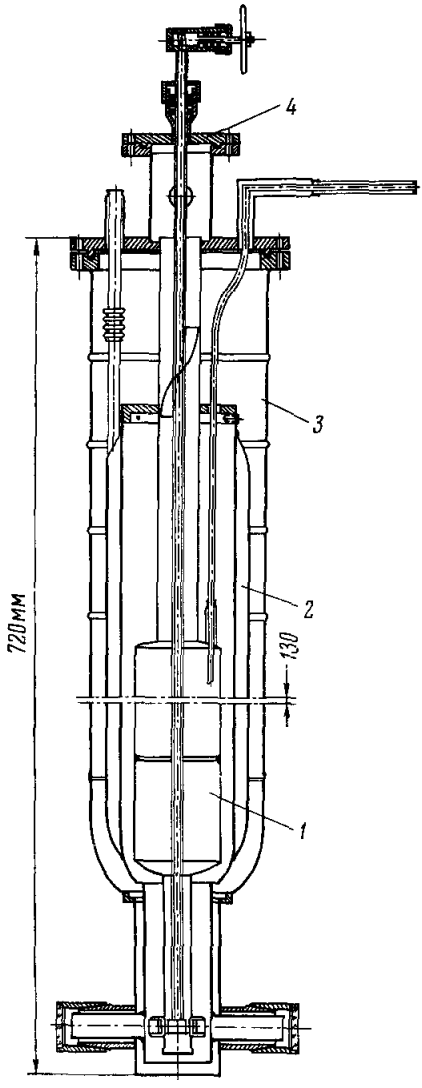

Рис. 1. Криостат для магнитооптических исследований кристаллов [2].

Поэтому установки для спектральных исследований магнитоупорядоченных кристаллов прежде всего должны быть оснащены криостатами с прозрачными окнами, позволяющими проводить измерения в широком спектральном и температурном диапазоне. Известно большое число конструкций таких криостатов, среди которых наиболее удачны разработки А. Ф. Прихотько с сотрудниками [1]. Однако они не предназначены для магнитооптических исследований и работы при температурах ниже 4,2° К.

На рис. 1 схематически изображена конструкция криостата, разработанного В. Н. Павловым и В. В. Еременко [2]. Криостат состоит из четырех основных частей: центрального бачка *1* емкостью 850 *см*^{3} с окнами специальной конструкции и верхним узлом фланцев, азотного бачка *2* емкостью 600 *см*^{3}, вакуумной рубашки *3* с наружными окнами и верхнего съемного фланца *4* с подвижным штоком и держателем образца. Внутренние оптические окна из плавленого кварца припаяны соосно в нижней зауженной части бачка. Несмотря на очень большую разницу в термических коэффициентах расширения металла и кварца, применение для вакуумного уплотнения оптических окон клеевой композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-6 дало возможность получить окна, свободные от деполяризующего эффекта. Для уменьшения значительной части тепла, подводимого к жидкому гелию через окна, применены трубчатые экраны, сильно уменьшающие телесный угол, в котором беспрепятственно распространяется инфракрасное тепловое излучение. Высокая степень черноты внутренней поверхности трубки создается нарезкой резьбы и сильным окислением ее поверхности. Держатель специальной конструкции позволяет устанавливать исследуемый кристалл на оптической оси нормально

к ней и производить вокруг нее плавный поворот кристалла в собственной плоскости для правильной ориентации его по отношению к магнитному полю и поляризаторам. Криостат позволяет работать при температурах 1,3° К и выше, сохраняет жидкий гелий (0,8 *л*) в течение многих часов (более 24), что весьма удобно при длительных экспозициях. Наличие зауженной нижней части дает возможность проводить магнитооптические исследования при использовании электромагнита СП-47г в полях напряженностью до 30 *кэ*.

Полей, которые можно получить с помощью обычных лабораторных электромагнитов, оказывается недостаточно при изучении антиферромагнетиков со значительной магнитной кристаллографической анизотропией.

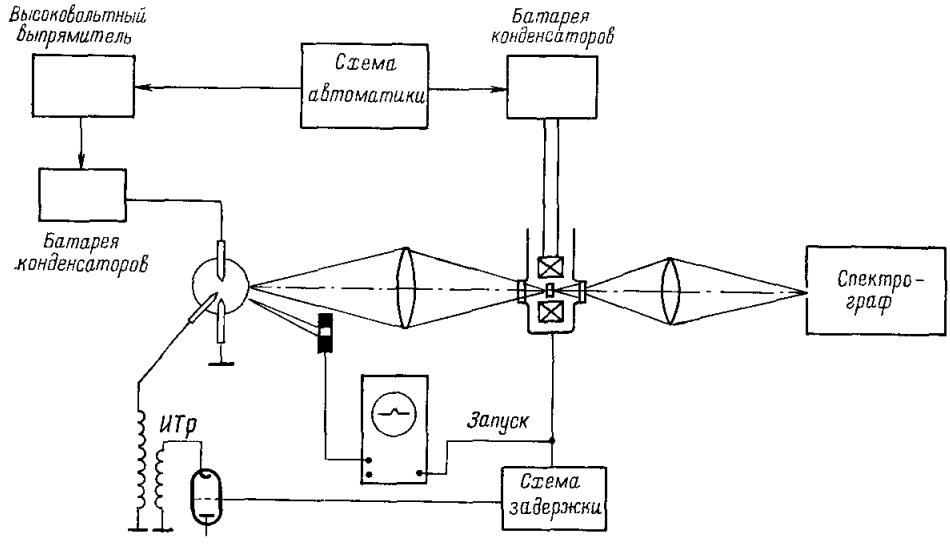

Рис. 2. Схема установки для магнитооптических исследований в импульсных магнитных полях [4].

В этом случае изменение магнитной структуры кристалла возможно лишь в магнитном поле, напряженность которого приближается к напряженности внутренних эффективных магнитных полей (10^5 *э* и более). Несмотря на развитие техники сверхпроводящих соленоидов, наиболее сильные магнитные поля достигаются пока с помощью импульсной техники — чаще всего с помощью разряда мощной батареи конденсаторов через соленоид, охлаждаемый жидким водородом или гелием. В последнее время в литературе появились описания установок для магнитооптических исследований кристаллов в импульсных магнитных полях [3–5], в которых используется идея П. Л. Капицы о фотографировании исследуемого спектра короткими вспышками, синхронизованными с импульсами магнитного поля [6]. Если длительность световой вспышки значительно короче длительности импульса магнитного поля, то импульсный характер методики не вносит заметных погрешностей. В установке, разработанной В. В. Еременко и Ю. А. Попковым [4] (рис. 2), кратковременные (10^{-5} *сек*) мощные импульсы света получаются с помощью газоразрядных ламп ксенонового наполнения. Синхронизация импульсов магнитного поля и света достигается с помощью электронной схемы задержки, позволяющей подавать на лампу-вспышку импульс, инициирующий разряд, в момент достижения максимума напряженности магнитного поля в соленоиде. Поскольку монокристаллические образцы имеют весьма малые размеры, соленоиды для получения магнитного поля напряженностью до 300 *кэ*

могут быть малогабаритными. Последнее обстоятельство позволяет погружать их непосредственно в криогенную жидкость, что дает большой выигрыш в смысле повышения напряженности магнитного поля, так как охлаждение до низких температур уменьшает сопротивление материала обмотки и соответственно резко уменьшает потери запасенной в батарее энергии на джоулево тепло. Хотя при охлаждении падает и удельная теплоемкость материала обмотки соленоида (медь или алюминий), максимум отношения c_v/ρ (c_v — удельная теплоемкость, ρ — удельное электросопротивление) для упомянутых металлов расположен в области температуры кипения жидкого водорода [7].

При импульсных магнитооптических исследованиях следует, однако, помнить, что релаксационные процессы могут существенно сказаться на результатах. В реферируемой работе проводился специальный контроль путем варьирования длительности импульса магнитного поля. Поскольку влияния длительности магнитного импульса не было замечено, следует считать, что полученные результаты соответствуют практически стационарному магнитному полю. Импульсная методика тем не менее может быть использована для измерения времен спин-решеточной релаксации, если они достигают больших величин — порядка 10^{-3} *сек* [4, 5].

Для обнаружения тонких особенностей спектра поглощения света в магнитоупорядоченных кристаллах необходимо применение приборов с большой разрешающей способностью: дифракционных спектрографов ДФС-13 (с линейной дисперсией 2 Å/*мм*) в видимой и ультрафиолетовой областях спектра и двулучевых спектрофотометров (например, ИКС-22) в инфракрасной области. В последнем случае, однако, понадобилась некоторая переделка прибора, чтобы сделать его пригодным для исследований образцов малых размеров. Бóльшая часть зарубежных исследований в видимой области спектра выполнена на дифракционных спектрографах с линейной дисперсией 2,5 Å/*мм*.

I. ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА МАГНИТОКОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ КРИСТАЛЛАМИ В ПАРАМАГНИТНОМ СОСТОЯНИИ

В этой главе ограничимся рассмотрением кристаллов, в стехиометрический состав которых входят ионы группы железа. Большинство антиферромагнетиков относится именно к этой группе веществ. Поглощение

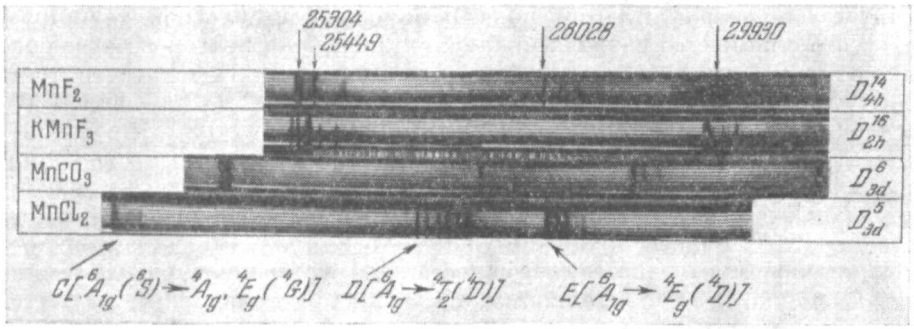

Рис. 3. Спектры поглощения света кристаллами, в стехиметрический состав которых входят ионы Mn^{2+} ($T = 20{,}4°$ K).

света такими кристаллами обусловлено оптическими переходами между уровнями недостроенной 3*d*-оболочки магнитных ионов, о чем свидетельствует прежде всего сходство спектров веществ, в стехиометрический

состав которых входят различные лиганды (немагнитные ионы), но один и тот же ион с незаполненной $3d$-оболочкой. Это обстоятельство на примере ряда веществ, содержащих ион марганца Mn^{2+} и обладающих различной кристаллографической структурой, иллюстрируется рис. 3. Общее сходство спектров очевидно, заметно различие лишь в деталях их структуры.

3. Структура спектра. Применимость теории кристаллического поля. Электрон-фононное взаимодействие

Для идентификации спектра поглощения магнитоконцентрированных кристаллов обычно используется теория кристаллического поля. В этой теории предполагается, что парамагнитный ион в кристалле окружен зарядами катионов, создающих «внутрикристаллическое поле». В этом случае задача сводится к рассмотрению штарк-эффекта в электрическом поле заданной напряженности и симметрии. Так как для ионов группы железа энергия взаимодействия с кристаллическим полем на два порядка меньше энергии кулоновского взаимодействия внутри иона, расчет влияния кристаллического поля на энергетические уровни ионов выполняется с помощью теории возмущений. Основные положения теории кристаллического поля были сформулированы Бете [8]. В дальнейшем результаты его исследования развиты и применены к расчету оптических спектров и спектров электронного парамагнитного резонанса $3d$-ионов Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+} в кристаллах и достаточно полно освещены в монографиях и обзорах [9, 10]. В связи с этим не будем подробно останавливаться на изложении этой теории.

Чтобы продемонстрировать применимость теории кристаллического поля к объяснению спектров магнитоконцентрированных кристаллов, рассмотрим наиболее простой случай — поглощение кристалла фторида кобальта CoF_2 в ближней инфракрасной области спектра. Это поглощение обусловлено оптическими переходами между компонентами расщепленного в поле кристалла основного терма иона Co^{2+} — $^4F_{9/2}$, что делает значительно более простой его интерпретацию по сравнению с поглощением в более простой его интерпретацию по сравнению с поглощением в более коротковолновой области спектра, обусловленного переходами между разными термами.

Фторид кобальта имеет структуру типа рутила (пространственная группа D_{4h}^{14}) [11]. Ион Co^{2+} окружен шестью ионами фтора F^-, удаленными от него почти на равные расстояния. Поэтому, хотя действительная симметрия поля в месте расположения Co^{2+} орторомбическая, D_{2h}, в первом приближении ее можно считать кубической. Это и определяет схему расчета. Сначала рассматривается расщепление в поле преобладающей кубической симметрии. В качестве более слабых возмущений учитываются истинная, ромбическая симметрия места расположения Co^{2+} и спин-орбитальное взаимодействие. Методика подобных расчетов подробно изложена в монографиях Бальхаузена [9] и Гриффитса [12].

В кристаллическом поле кубической симметрии основной терм иона кобальта $^4F_{9/2}$ расщепляется на три компоненты $^4A_{2g}$, $^4T_{1g}$ и $^4T_{2g}$ *), т. е. на орбитальный синглет и два орбитальных триплета. Расщепление терма $^4F_{9/2}$ с учетом орторомбической компоненты кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия рассчитывали Камимура

*) Здесь и ниже используются милликеновские обозначения неприводимых представлений.

и Танабе [13] и А. И. Звягин [14]. В последнем случае результаты приводятся в виде графических зависимостей энергий расщепленных уровней от параметров спин-орбитального взаимодействия λ, кристаллического поля осевой (тригональной) симметрии Δ и ромбической симметрии Γ. Наилучшее согласие с экспериментом получается при следующих значениях параметров: $\lambda = -157$ *см*$^{-1}$, $\Delta = -707$ *см*$^{-1}$, $\Gamma = -183$ *см*$^{-1}$. Однако с помощью такого анализа не удается полностью идентифицировать все детали тонкой структуры спектра поглощения CoF_2. Например, в области частот 800—2000 *см*$^{-1}$ в спектре CoF_2 экспериментально обнаружено одиннадцать полос в антиферромагнитном состоянии и не менее семи в парамагнитном ($T > T_N$) [15, 16]. Приведенная же схема расчета позволяет объяснить наличие лишь пяти полос поглощения в этой области частот.

Более строгий расчет основного терма $^4F_{9/2}$ в CoF_2 провели В. И. Пересада и Е. С. Сыркин [17] для случая, когда отклонение от кубической симметрии велико и влияние поля низкой симметрии нельзя рассматривать как малую поправку к взаимодействию электронов с полем кубической симметрии. При этом рассматривалась не только первая координационная сфера соседних ионов фтора F^-, но и большое число следующих сфер. Необходимость этого вытекает из таких соображений: вторая координационная сфера состоит из ионов кобальта Co^{2+}, обладающих вдвое большим ($2e$) зарядом, чем ионы фтора F^-. Число ближайших к выбранному ионов кобальта — восемь, а фтора — шесть, расстояния же между рассматриваемым ионом и соседями соизмеримы (Co^{2+}—Co^{2+} = 3,3 Å, а Co^{2+}—F^- = 2,4 Å). Расчет Пересады и Сыркина может объяснить появление большого числа полос поглощения в области частот 800—2000 *см*$^{-1}$ при учете дополнительного обменного расщепления (снятия крамерсова вырождения). Экспериментально же «лишние» полосы наблюдаются в этой области спектра при температурах, существенно превышающих температуру Нееля T_N. Кроме того, расчет предсказывает появление в спектре CoF_2 двух полос поглощения в области ~6000 и ~4000 *см*$^{-1}$, тогда как экспериментально наблюдается одна полоса с $\nu_{max} = 7140$ *см*$^{-1}$.

Таким образом, следует признать, что ни одна из схем расчета не дает полностью согласия с экспериментом даже в случае инфракрасного спектра кобальта Co^{2+} в CoF_2, обусловленного переходами между компонентами расщепления одного терма $^4F_{9/2}$. Поэтому в случае оптического и ультрафиолетового спектров, когда нужно рассматривать переходы между разными термами, столь детальное сопоставление с расчетом, учитывающим отклонение симметрии поля от кубической, вряд ли оправдано вообще.

Теория кристаллического поля в случае магнитоконцентрированных кристаллов, как правило, имеет ограниченное применение и позволяет понять только общие черты спектра. Для анализа же его тонкой структуры необходимо привлекать механизмы, специфичные для магнитоконцентрированных кристаллов и магнитоупорядоченного состояния. Например, «лишние» полосы в области частот 800—2000 *см*$^{-1}$ спектра CoF_2 можно объяснить [13], предположив, что при поглощении инфракрасного излучения в CoF_2 реализуются двойные оптические переходы: один фотон возбуждает одновременно два иона, связанных обменным взаимодействием. Тогда, комбинируя энергетические интервалы между компонентами расщепленного уровня $^4T_{1g}$ ($^4F_{9/2}$) *), удается объснить все инфракрасные

*) Здесь, как обычно, приняты следующие обозначения уровней иона в поле кубической симметрии: указывается неприводимое представление группы O_h, а в скобках — состояние свободного иона, от которого произошло рассматриваемое состояние иона в кристалле.

полосы поглощения CoF_2 (рис. 4). Такие «двойные» переходы приобретают заметную интенсивность лишь при значительном взаимодействии между

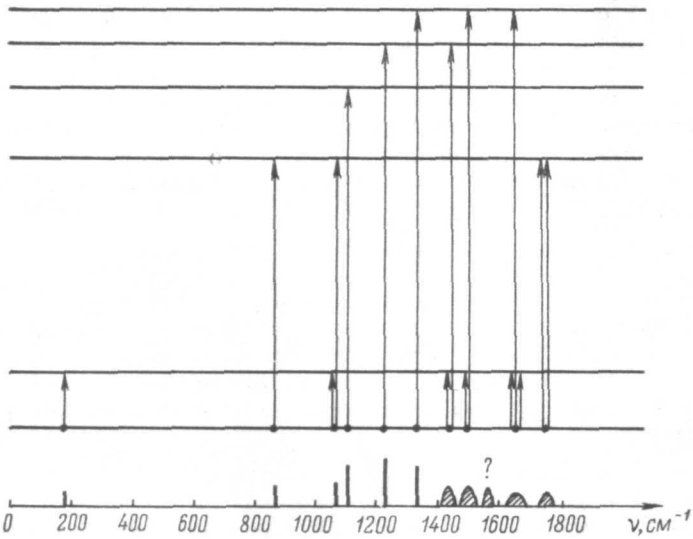

Рис. 4. Схема одинарных и двойных переходов, объясняющая структуру спектра поглощения CoF_2 в инфракрасной области.

ионами и, конечно, специфичны для магнитоконцентрированных кристаллов. Для объяснения тонкой структуры спектра в области $^4T_{1g} \to {}^4T_{2g}$- и $^4T_{1g} \to {}^4A_{2g}$-переходов между компонентами расщепления основного

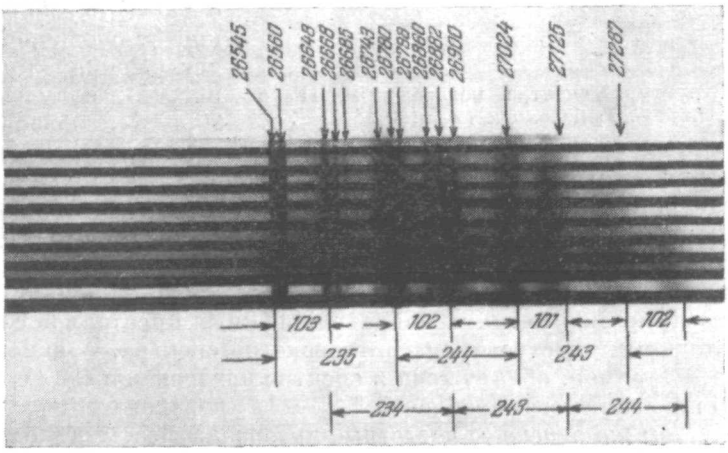

Рис. 5. Электронно-колебательная структура $^6A_{1g}(^6S) \to {}^4T_{2g}(^4D)$-перехода в спектре поглощения $MnCl_2$ ($T = 20{,}4°$ K).

состояния $^4F_{9/2}$ в CoF_2 Ван-дер-Циль и Гугенхейм[18] привлекают эффекты, связанные с коллективными возбуждениями спиновой системы в кристалле. Аналогичные усложнения тонкой структуры спектра,

связанные с особенностями магнитоупорядоченного состояния, наблюдались во многих других соединениях, содержащих ионы Mn^{2+} и Ni^{2+}, и будут обсуждаться в гл. II обзора.

Структура оптических спектров магнитоупорядоченных кристаллов может усложняться благодаря электрон-фононному взаимодействию. В их спектрах поглощения света наблюдаются электронно-колебательные полосы, образующие эквидистантные серии. Рис. 5 в качестве примера иллюстрирует электронно-колебательную структуру в спектре поглощения света кристалла хлорида марганца $MnCl_2$, подробно изученного в ряде работ. Это типичный пример дискретной структуры, состоящей из узких полос поглощения, частоты которых укладываются в сериальные зависимости типа

$$\nu_n = \nu_0 + n_k \nu_k,$$

где ν_n — частота n-го члена серии, ν_0 — частота чисто электронной линии, n — целое число, ν_k — предельная частота k-й оптической ветви. Такие серии часто наблюдаются в оптических спектрах поглощения и люминесценции молекулярных кристаллов и кристаллов, содержащих примеси и локальные центры. Они типичны для случая слабого электрон-фононного взаимодействия. Неудивительно, что слабая связь реализуется и для рассматриваемых нами кристаллов с частично заэкранированной $3d$-оболочкой. Спектр поглощения $MnCl_2$ (см. рис. 5), полученный при 20,4° К, обладает большой четкостью и делает электронно-колебательный анализ очень убедительным. Надежно выделяется интервал $\Delta\nu \sim 240$ $см^{-1}$, с помощью которого строятся электронно-колебательные серии. Величина его близка к частоте колебаний решетки, определенной по поглощению в инфракрасной области: $\nu_{кол} \sim 220$ $см^{-1}$ [19]. Хлорид марганца — не единственный пример магнитоконцентрированных кристаллов с электронно-колебательным построением оптического спектра. Эквидистантная структура, например, обнаружена в спектре поглощения $CoCO_3$ и NiF_2 [20]. На рис. 6 показан спектр в области $^3A_2 \rightarrow {}^1T_2$-перехода NiF_2 [21] при $T = 20{,}4°$ К. Там же отмечены частотные интервалы между линиями поглощения, очень близкие по величине к колебательным частотам решетки NiF_2, непосредственно измеренным в инфракрасной области спектра [22]. Оптические фононы, несомненно, участвуют в формировании структуры полос поглощения фторидов переходных металлов со структурой перовскита, что убедительно показано Балканским с соавторами [23] на примере $KNiF_3$. Таким образом, взаимодействие с колебаниями решетки существенно для формирования тонкой структуры спектра поглощения магнитоконцентрированных кристаллов.

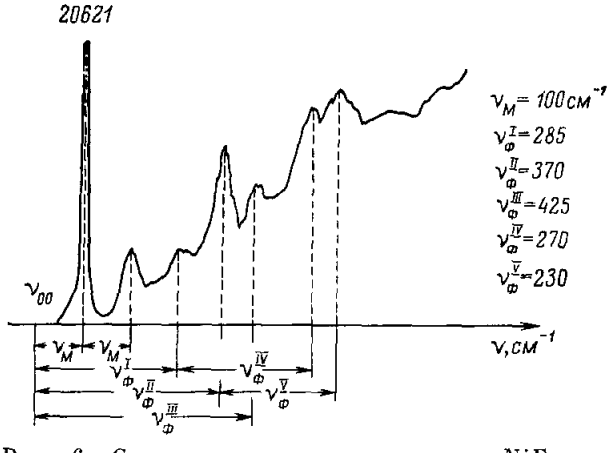

Рис. 6. Структура спектра поглощения NiF_2 в области $^3A_2 \rightarrow {}^1T_2$-перехода ($T = 20{,}4°$ К) [21].

4. Мультиплетность и механизмы разрешения запрещенных оптических переходов в кристаллах

Экспериментально мультиплетность оптических переходов обычно определяется с помощью поляризационных исследований. В основе этого метода лежат простые соображения: если переход электрический дипольный, то интенсивность соответствующей полосы поглощения должна определяться ориентацией электрического вектора световой волны $\mathbf{E}_\omega$ относительно осей анизотропного кристалла; в случае же магнитного дипольного перехода определяющей является ориентация магнитного вектора световой волны $\mathbf{H}_\omega$. Экспериментально анизотропия поглощения наиболее подробно исследовалась на примере тетрагональных фторидов CoF_2 [16] и MnF_2 [24].

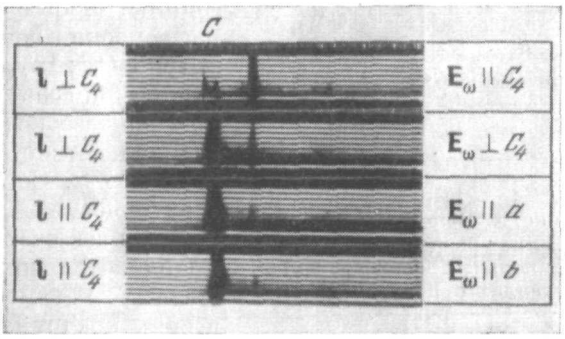

Рис. 7. Дихроизм поглощения в области C-группы полос ($^6A_{1g}(^6S) \rightarrow {}^4A_{1g}, \rightarrow {}^4E_g(^4G)$-переход) в спектре MnF_2 ($T = 20{,}4°$ K) [24].

l — вектор падающего света; $\mathbf{E}_\omega$ — электрический вектор световой волны; C_4 — тетрагональная ось кристалла, a и b — перпендикулярные ей оси второго порядка.

На рис. 7 в качестве примера иллюстрируется анизотропия поглощения в области $^6A_{1g}\,(^6S) \rightarrow {}^4A_{1g} \rightarrow {}^4E_g\,(^4G)$-перехода в спектре MnF_2. Видно, что интенсивность полос определяется ориентацией вектора $\mathbf{E}_\omega$ относительно тетрагональной оси C_4 и не зависит от ориентации $\mathbf{H}_\omega$ и от направления распространения света $\mathbf{l}$. Аналогичные исследования показывают, что все полосы поглощения, имеющие значительную интенсивность в спектрах магнитоконцентрированных кристаллов, обусловлены электродипольными переходами. С длинноволновой стороны им часто сопутствуют слабые и очень узкие линии магнитного дипольного происхождения, анизотропия интенсивности которых определяется ориентацией магнитного вектора $\mathbf{H}_\omega$ световой волны.

Вывод об электрическом дипольном характере большинства полос поглощения отнюдь не тривиален. Действительно, рассматриваемые переходы в пределах $3d$-оболочки запрещены по четности (правило Лапорта [25]) и чаще всего по спину (например, все переходы в $3d$-оболочке иона Mn^{2+}). В то же время интенсивности наблюдаемых полос довольно велики. Силы осцилляторов *) полос поглощения (10^{-8}—10^{-5}) часто заметно бо́льшие, чем в случае магнитных дипольных переходов. По-видимому, в кристалле в какой-то мере снимаются оба запрета.

Вопрос о снятии запрета по четности подробно рассматривался Ван-Флеком [26]. Этот запрет может нарушаться, если происходит смешивание орбитальных состояний с разной четностью. В кристалле такое смешивание может индуцироваться при отсутствии центра симметрии кристаллического поля, либо при смещении иона из центра симметрии в результате взаимодействия его с несимметричными колебаниями окружающих ионов.

*) Речь идет о силе осцилляторов отдельных полос поглощения, а не всей группы, относящейся к определенному переходу.

Большинство магнитоконцентрированных кристаллов обладает центром симметрии. Кроме того, начальные и конечные уровни иона в кристалле для наблюдаемых переходов являются четными. Поэтому возможен лишь второй механизм разрешения оптических переходов, схематически изображенный на рис. 8. Колебания кристаллической решетки смещают парамагнитный ион из центра симметрии, смешивая при этом состояния обеих четностей.

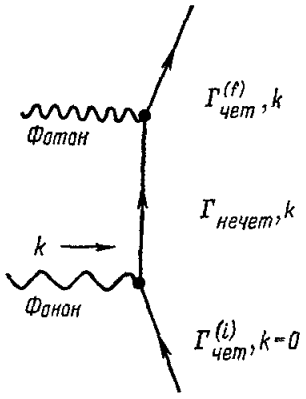

Рис. 8. Ван-флековский механизм разрешения электродипольных переходов в кристаллах с центром симметрии [26].

В качестве примера экспериментально обнаруженного проявления механизма Ван-Флека рассмотрим поведение полосы поглощения с частотой максимума $\nu_{max} \approx 7140$ *см*$^{-1}$, наблюдающейся в ближней инфракрасной области спектра у всех соединений кобальта и идентифицированной с переходом между компонентами расщепления основного терма $^4F_{9/2}$ в поле симметрии O_h : $^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$. Теоретико-групповой анализ колебаний ближайших соседей иона Co^{2+} показывает, что среди них есть такие моды, взаимодействие с которыми разрешает переход $^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$. Согласно теории [27] интенсивность электрических дипольных переходов, разрешенных за счет взаимодействия с фононами, приблизительно на два порядка сильнее разрешенных магнитных дипольных или электрических квадрупольных переходов и приблизительно на три порядка слабее разрешенных электрических дипольных переходов. Экспериментально измеренная [28] интенсивность $^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$-перехода в CoF_2 удовлетворяет этим оценкам.

При ван-флековском механизме разрешения оптического перехода интегральная интенсивность полосы поглощения должна заметно зависеть от температуры. Приближенное рассмотрение, проведенное Лиром и Бальхаузеном [27], показывает, что эта зависимость может быть описана выражением

$$J \sim \mathrm{cth}\left(\frac{h\nu_k}{2kT}\right), \qquad (4,1)$$

где $h\nu_k$ — энергия фонона, взаимодействие с которым разрешает переход. Температурная зависимость интегральной интенсивности [28] $^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$-перехода в спектре CoF_2 хорошо описывается выражением (4,1) при $h\nu_k \approx 0{,}056$ *эв* (450 *см*$^{-1}$). Подобным же образом ведет себя эта полоса в спектре других соединений кобальта. По данным о температурной зависимости интегральной интенсивности полосы $^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$-перехода были определены значения колебательных частот $CoCO_3$ (0,054 *эв*), CoO (0,070 *эв*) и $CoCl_2$ (0,030 *эв*) [16, 29]. Значения колебательных частот близки к полученным независимо при исследовании колебательного спектра этих кристаллов в инфракрасной области. Следует отметить, что найденные по температурной зависимости интенсивности полосы $^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$-перехода предельные частоты фононных ветвей близки для кристаллов CoO, CoF_2 и $CoCO_3$ и отличаются от частоты для $CoCl_2$. Частота же $\nu_k \approx 220$ *см*$^{-1}$ для $CoCl_2$ является характерной для хлоридов со слоистой структурой и недавно была найдена для $CoCl_2$ непосредственно в колебательном спектре по поглощению в инфракрасной области [30]. Этот факт лишний раз подтверждает электрон-фононный механизм формирования рассматриваемой полосы поглощения.

Таким образом, можно утверждать, что гипотеза об электрон-фононном механизме разрешения оптических переходов внутри 3*d*-оболочки

ионов, входящих в состав кристаллов, имеющих центр инверсии, подтверждается на примере $^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$-перехода в спектре соединений кобальта.

Для снятия запрета по спину существенным оказывается обменное взаимодействие между магнитными ионами. Даже в случае кристаллов, содержащих небольшие количества таких ионов, это взаимодействие приводит к образованию обменно-связанных ионных пар [31–34]. Оператор обменного взаимодействия пары ионов имеет вид

$$\hat{V}_{S_1S_2} = A\hat{\mathbf{S}}_1\hat{\mathbf{S}}_2, \tag{4,2}$$

где A — константа обменного взаимодействия (обменный интеграл), $\hat{\mathbf{S}}_1$ и $\hat{\mathbf{S}}_2$ — спиновые операторы первого и второго иона соответственно. Собственные значения оператора (4,2) равны

$$V_{S_1S_2} = A\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 = \frac{A}{2}[S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)] \tag{4,3}$$

(S — собственное значение полного спинового момента обменно-связанной пары ионов). Если интересоваться относительным расположением уровней, то энергию расщепления можно записать в виде

$$\frac{1}{2}AS(S+1). \tag{4,4}$$

Константа обменного взаимодействия A положительна в случае ферромагнитной связи в паре и отрицательна, если связь антиферромагнитна. При $A > 0$ наинизшей из компонент расщепления является состояние с минимальным возможным S, т. е. $S = |S_1 - S_2|$; если $A < 0$, наинизшим является состояние с $S = S_1 + S_2$. Рассмотрим в качестве примера наиболее исследованный случай обменно-связанной пары ионов марганца. В основном состоянии $S_1 = S_2 = 5/2$, а в возбужденном $S_1 = 5/2$, $S_2 = 3/2$, т. е. в паре при поглощении света возбуждается один ион Mn^{2+}. В таком случае нетрудно получить с помощью (4,3) спектр пары, исходя из спектра свободного иона. При этом появляются четыре линии поглощения, соответствующие правилу отбора $\Delta S = 0$ [31, 32], существенно более интенсивные по сравнению с запрещенными одноионными переходами, для которых $\Delta S_1 \neq 0$. Именно поэтому парное поглощение удалось наблюдать в кубическом кристалле ZnS с малой примесью марганца (1—2%) [31]. Концентрационная зависимость парного поглощения света должна быть необычной, так как число пар нелинейно зависит от концентрации поглощающих ионов (нарушение закона Бера).

В магнитоконцентрированных кристаллах, представляющих собой соединения ионов переходных металлов с немагнитными ионами, обменное взаимодействие особенно существенно должно сказываться на интенсивности полос поглощения света. Рассмотрение можно свести к вышеизложенному, если обменное взаимодействие магнитных ионов представить как суперпозицию парных взаимодействий. Во всяком случае, наблюдавшееся экспериментально нарушение закона Бера в ряду твердых растворов $KMnF_3 - KZnF_3$ [32], $KMnF_3 - KNiF_3$ [35, 36], $KMnF_3 - KCoF_3$ [35], аномально большие интенсивности полос поглощения в спектрах чистых кристаллов $KMnF_3$ и $RbMnF_3$ [37], по-видимому, однозначно свидетельствует о значительной роли обменного взаимодействия в снятии запрета по спину.

Рассмотренные в данном разделе примеры показывают, что для снятия запрета по четности актуальным часто оказывается электрон-фононное взаимодействие, а спиновый запрет может сниматься за счет обменного взаимодействия. Однако оба эти механизма не являются универсальными. Можно привести ряд примеров, когда интенсивность полосы не зависит

от температуры, а закон Бера соблюдается (например, D-группа полос в MnF_2). В этих случаях рассматриваемые механизмы оказываются малоэффективными, а определяющую роль играют другие, еще не выясненные. В частности, заслуживает внимания механизм возбуждения переходов с изменением спина за счет спин-орбитального взаимодействия [38].

5. Форма полос и экситонный характер поглощения света

До сих пор молчаливо предполагалось, что поглощение света ионами переходной группы в кристаллах аналогично поглощению локальными центрами. В предыдущем разделе, правда, уже упоминалось о существенной роли «парных» эффектов в кристаллах даже с малыми концентрациями $3d$-ионов. В предельном же случае магнитоконцентрированных кристаллов нельзя говорить об одиночных ионах или о парах. Ионы с незаполненными $3d$-оболочками расположены в кристалле строго периодически. В связи с этим a priori можно утверждать, что возбуждение электрона, обусловленное поглощением фотона, не локализуясь в пределах одной элементарной ячейки, будет мигрировать по кристаллу. Это приведет к коллективному возбуждению кристалла или образованию экситонной волны.

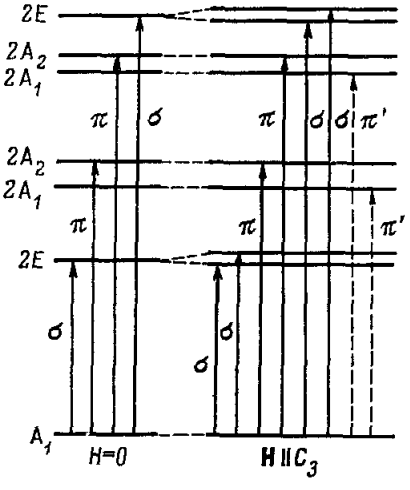

Рис. 9. Экситонные уровни в кристалле Cr_2O_3, полученные из ^2E-уровня одиночного иона.

Показаны только экситонные переходы, активные в электрическом дипольном приближении. Пунктиром обозначены экситонные переходы, разрешенные во внешнем магнитном поле [39].

В случае магнитоконцентрированных кристаллов с $3d$- или $4f$-ионами, когда связь внутри иона сильнее, чем между ионами, и радиус электронного возбуждения ограничен незаполненной оболочкой, следует говорить о генерации френкелевских, а не ванье-моттовских экситонов. В этом смысле в спектрах рассматриваемых кристаллов возможны особенности, присущие молекулярным кристаллам. Детальное же исследование молекулярных кристаллов позволило сформулировать основные критерии экситонного поглощения, к которым прежде всего следует отнести давыдовское расщепление на поляризованные полосы, число которых определяется числом неэквивалентных молекул (ионов) в элементарной ячейке, и детали формы полос поглощения. Давыдовское расщепление полос поглощения света в анизотропном магнитоконцентрированном кристалле на примере $^4_uA_2 \rightarrow {}^2E$-перехода в Cr_2O_3 недавно наблюдал Ван-дер-Циль [39]. Экспериментально в отсутствие внешнего магнитного поля наблюдается только одна компонента давыдовского дублета, вторая появляется во внешнем магнитном поле, параллельном C_3-оси кристалла. Этот результат удалось понять в рамках экситонной теории. Полученная на основании этой теории интерпретация наблюдаемых переходов показана на рис. 9. Давыдовское расщепление между уровнями A_1 и A_2 действительно не может наблюдаться в нулевом внешнем поле, так как в силу соблюдения правил отбора возбуждение A_1-экситона возможно только во внешнем магнитном поле, параллельном C_3-оси кристалла [39]. Экстраполяция к нулевому полю дает величину давыдовского расщепления, равную

3,75 $см^{-1}$, которая выражается в терминах диагональных членов гамильтониана магнитного взаимодействия между A_1- и A_2-экситонами.

Расщепление такого же порядка наблюдалось на линии $\nu = 25\,143{,}5$ $см^{-1}$ в кубическом антиферромагнетике $RbMnF_3$ [40]. Антиферромагнетик $RbMnF_3$, благодаря кубической структуре, имеет малое поле анизотропии, что позволяет сравнительно слабым внешним магнитным полем ($H \sim 3$—5 *кэ*) плавно изменять направление магнитных моментов

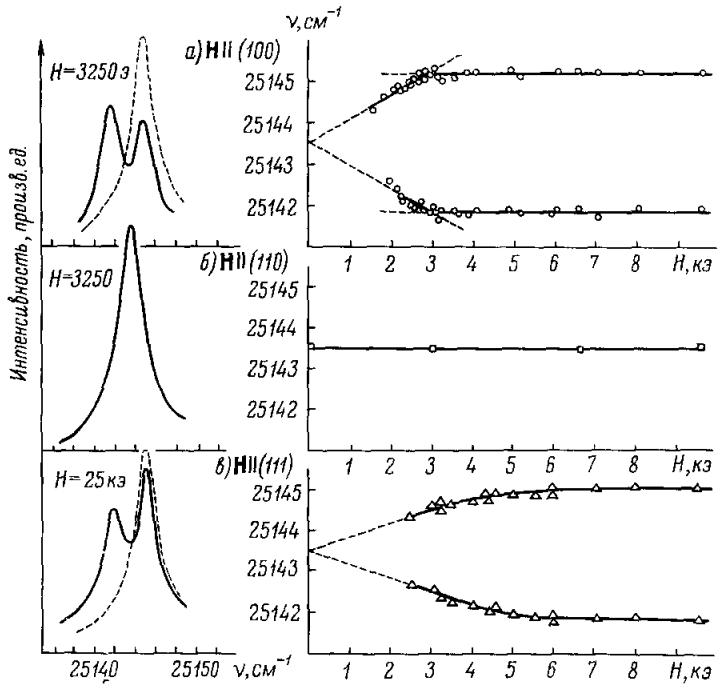

Рис. 10. Зеемановское расщепление линии 25 143 $см^{-1}$ в спектре кубического антиферромагнетика $RbMnF_3$($T = 4{,}2°$ K) [40]. Пунктирная кривая — $\mathbf{E}_\omega \perp \mathbf{H}$, $\mathbf{H}_\omega \perp \mathbf{M}_i$; сплошная кривая — $\mathbf{E}_\omega \parallel \mathbf{H}$, $\mathbf{H}_\omega \perp \mathbf{H}$.

его подрешеток. Измерения были проведены на линии ν, полуширина которой не более 2 $см^{-1}$. Линия ν расщепляется на дублет при ориентации внешнего поля вдоль осей четвертого [100] и третьего [111] порядков и не реагирует на включение магнитного поля напряженностью до 25 *кэ* вдоль оси [110] (рис. 10). В соответствии с этим угловые зависимости величины расщепления линии ν имеют вид розеток, представленных на рис. 11. В сильном магнитном поле ($H \sim 200$ *кэ*) анизотропия расщепления имеет качественно иной характер: дублетное расщепление наблюдается при $\mathbf{H} \parallel [110]$, и величина его резко возрастает с ростом напряженности поля, а при других ориентациях $\mathbf{H}$ величина расщепления при столь сильной напряженности поля уменьшается (рис. 12).

Для анализа результатов исследования анизотропии наблюдаемого эффекта использовались данные Коула и Инса [41] об изменении магнитной структуры $RbMnF_3$ в зависимости от ориентации и напряженности внешнего магнитного поля. Ниже температуры $T_N = 82°$ K $RbMnF_3$ переходит в антиферромагнитное состояние с осью легкого намагничивания, параллельной диагонали куба [111]. При увеличении напряженности внешнего магнитного поля $\mathbf{H} \parallel [100]$ магнитные моменты плавно

поворачиваются от оси [111] и при $H > H_c = \sqrt{1{,}5 H_A H_E}$ становятся перпендикулярно полю вдоль оси второго порядка [110]. При **H**|| [110] не происходит изменения магнитной симметрии кристалла в небольших по напряженности полях $H \ll H_E$. Интересен случай **H**|| [111]. Специальные исследования показали, что в поле $H = \sqrt{2 H_A H_E}$ не происходит опрокидывания магнитных подрешеток. По-видимому, уже в малых полях магнитные моменты выстраиваются вдоль одной из трех других осей третьего порядка под углом 70° к полю. По мере увеличения поля они поворачиваются и лишь в достаточно сильном поле становятся перпендикулярно ему.

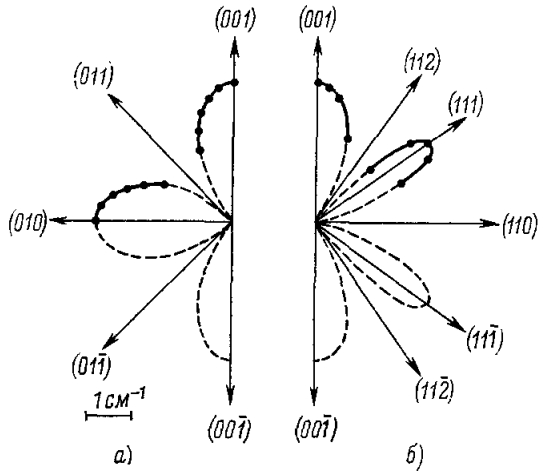

Рис. 11. Анизотропия расщепления линии 25 143 см$^{-1}$ в спектре $RbMnF_3$ (T = 4,2° К, H = 5 *кэ*) [40].

а) **H**—в плоскости (100), *б*) **H**—в плоскости (110).

В полях $H \gg H_c$ ($H \sim 2 \cdot 10^5$ *э*) происходит «скашивание» магнитных подрешеток и появляется момент вдоль внешнего поля. Угол «скоса» ($t \sim H/2H_E$) в полях до 200 *кэ* не превышает 10°. Таким образом, наблюдаемая анизотропия расщепления полосы $\nu = 25\,143{,}5$ *см*$^{-1}$ в $RbMnF_3$ однозначно определяется ориентацией магнитных моментов $\mathbf{M}_i$ подрешеток относительно кристаллографических осей.

Теоретико-групповой анализ с учетом эффективного магнитного поля обменного взаимодействия свидетельствует о полном снятии вырождения для всех возбужденных уровней иона Mn^{2+}. Однако пространственное

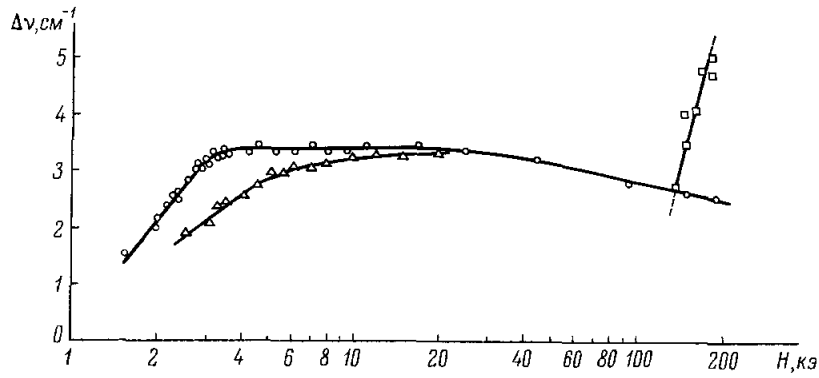

Рис. 12. Зависимость величины расщепления линии 25 143 см$^{-1}$ от напряженности внешнего поля (T = 4,2° К) [40].

○ — **H** || (100); △ — **H** || (111); □ — **H** || (110).

вырождение, которое остается в кристалле с двумя ионами Mn^{2+} в магнитной элементарной ячейке, может сниматься только благодаря резонансному взаимодействию (давыдовское расщепление). Расщепление полосы ν в $RbMnF_3$ наблюдается лишь при определенном направлении магнитного момента $\mathbf{M}_i$ кристалла — вдоль оси [110], что свидетельствует о резкой анизотропии давыдовского расщепления.

Анализ формы полос не дает однозначного определения характера оптических переходов. Конечно, дисперсия энергии в экситонной зоне $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{k})$ сказывается на форме экситонных полос поглощения и ее температурной зависимости, но качественных различий для локальных и экситонных переходов установить не удается. Механизм формирования контура полос поглощения для локальных центров или «локализованных» (т. е. с узкой зоной) экситонов достаточно подробно изучался теоретически [42-44]. Здесь возможны два случая — слабой и сильной элеоктрон фононной связи. В первом случае форма полос, обусловленная однлфононными процессами, близка к лоренцевой. В случае же сильного электрон-фононного взаимодействия происходят многофононные переходы и форма полос имеет вид гауссовой кривой. Для сравнения с экспериментом можно воспользоваться приближенными выражениями для гауссовой кривой

$$f(x) = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} \exp\left\{-\left(\frac{x}{\beta}\right)^2\right\}, \tag{5,1}$$

которая была протабулирована Элсте [45], или лоренцевой кривой

$$K(\nu) \sim \frac{\frac{\delta}{2} + 2\alpha(\nu - \nu_0)}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\delta}{2}\right)^2}; \tag{5,2}$$

здесь $K(\nu)$ — безразмерный коэффициент поглощения, ν_0 — частота оптического перехода, ν — текущая частота, δ — полуширина полосы, α — ее асимметрия:

$$\alpha = \frac{(\nu_{+1/2} - \nu_0) - (\nu_0 - \nu_{-1/2})}{\delta/2}, \tag{5,3}$$

$\nu_{\pm 1/2}$ — частоты, при которых $K = 0{,}5K_{\max}$ с коротковолновой (+) и длинноволновой (—) сторон. Более последовательной, однако, является формула, предложенная Рашбой, которая учитывает линейный член в разложении факторов затухания $\gamma(\omega)$ не только в числителе, но и в знаменателе [43]:

$$K(\nu) \sim \frac{\frac{\delta}{2} + 2\alpha(\nu - \nu_0)}{(\nu - \nu_0)^2 + 2\delta\alpha(\nu - \nu_0) + \left(\frac{\delta}{2}\right)^2}. \tag{5,4}$$

Несколько слов следует сказать об асимметрии экситонных полос. Она существенно зависит от структуры экситонной зоны. Если в оптическом переходе участвуют состояния, близкие к вершине экситонной зоны (где эффективная масса $m^* < 0$), то полоса поглощения имеет более развитое длинноволновое крыло, т. е. отрицательную асимметрию α. Если же $m^* > 0$, то $\alpha > 0$.

Экспериментально форма узких полос поглощения подробно исследовалась на примере магнитоконцентрированных кристаллов — фторидов и карбонатов марганца и кобальта [24, 46-49]. Большинство узких полос поглощения света в этих кристаллах при низкой температуре обладает лоренцевой формой, причем у некоторых полос наблюдается четко выраженная «красная» асимметрия, например D_1-полоса в спектре MnF_2 (рис. 13). Эти факты не противоречат утверждению, что в магнитоконцентрированных кристаллах при поглощении света возникают экситоны. Однако при исследовании спектров указанных кристаллов — ни в их структуре, ни в форме полос — не было получено однозначного доказательства проявления экситонных эффектов. На этом основании было

сделано предположение, что ширины зон френкелевских экситонов, связанных с возбуждением $3d$-оболочки переходных ионов, входящих в состав изучаемых кристаллов, достаточно узки, а их эффективные массы велики.

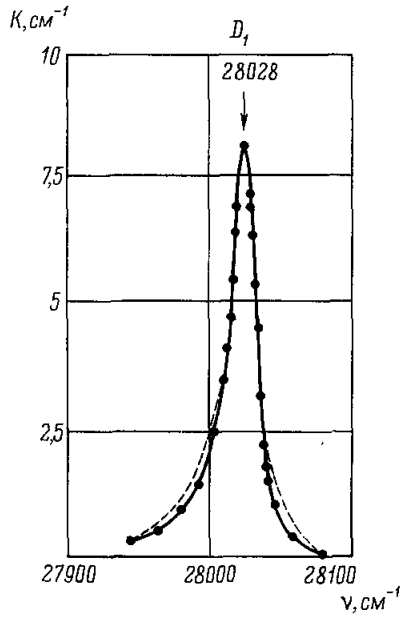

Рис. 13. Форма асимметричной D_1-полосы ($^6A_{1g}(^6S) \rightarrow {}^4T_{2g}(^4D)$-переход) в спектре MnF_2 ($T = 20{,}4°$ K) [24].

Пунктиром нанесена лоренцева кривая с асимметрией $\alpha = -0{,}33$.

Более однозначное доказательство экситонной природы полос поглощения света в магнитоконцентрированных кристаллах получено при экспериментальном изучении зееман-эффекта в антиферромагнитных кристаллах, о чем речь пойдет несколько ниже (п. 7). Измерение же частот комбинированных электрон-магнонных полос и сопоставление с данными по рассеянию нейтронов позволяют даже оценить ширину экситонной зоны, связанной с возбуждением $3d$-экситонов [50, 51]. В случае MnF_2 ширина экситонной зоны $\Delta_{экс} \approx 2$ $см^{-1}$ [50], что сравнимо с величиной давыдовского расщепления в Cr_2O_3 [39].

Справедливость экситонной модели для описания возбужденных состояний антиферромагнитных кристаллов со структурой рутила (MnF_2, FeF_2 и CoF_2) обоснована в обзорах Сэлла, Грина и Уайта [51] и Лаудона [52].

II. ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Эта глава посвящена исследованию особенностей оптических спектров, связанных с антиферромагнетизмом кристаллов. Мы последовательно остановимся на вопросах об изменении электронного спектра под влиянием обменного взаимодействия, об изменении формы и ширины полос поглощения, обусловленных электрон-магнонным взаимодействием; детально будет рассмотрен вопрос об участии магнонов в поглощении света.

6. Влияние магнитного упорядочения на структуру электронного спектра (обменное расщепление энергетических уровней)

Влияние магнитного упорядочения на структуру спектра становится очевидным из теоретико-группового анализа. Действительно, симметрия магнитоупорядоченного кристалла определяется как пересечение групп кристалла и магнитного момента. Это, как правило, приводит к понижению местной симметрии для поглощающего иона и расщеплению полос поглощения.

Однако при переходе кристалла в магнитоупорядоченное состояние не следует ожидать значительных изменений в спектре, так как для большинства антиферромагнитных соединений обменная энергия порядка 100 $см^{-1}$, а энергия оптического перехода 10^3—10^4 $см^{-1}$ (инфракрасная область) или 10^4—10^5 $см^{-1}$ (видимая и ультрафиолетовая области). Тем не менее при упорядочении может заметно изменяться тонкая структура спектра. Сугано и Танабе [53] предложили объяснение влиянию обменного

взаимодействия на электронный спектр магнитоупорядоченного кристалла с точки зрения теории молекулярного поля — приближения весьма грубого, но объясняющего многие экспериментальные результаты.

С точки зрения теории молекулярного поля влияние упорядочения на спектральные линии сводится к рассмотрению эффекта Зеемана в эффективном поле обменного взаимодействия

$$H_E = \frac{6kT_N}{Ng^2\mu_B^2} \frac{M_i}{S(S+1)}, \tag{6.1}$$

где T_N — температура Нееля, N — число Авогадро, g — фактор Ланде, μ_B — магнетон Бора, S — спин магнитного иона, M_i — намагниченность подрешетки. При $T = 0°$ К достигается максимальное значение

$$H_E = \frac{3kT_N}{g\mu_B(S+1)}. \tag{6,1'}$$

Следует отметить, что H_E действует только на спин иона. Если же ион обладает общим моментом J, отличным от спинового, то на него действует некоторое эффективное поле $H_{эфф}$, связанное с обменным соотношением

$$H_{эфф} = 2\frac{g_J - 1}{g_J} H_E. \tag{6,2}$$

$H_{эфф}$ в общем анизотропно и зависит от ориентации намагниченности подрешеток относительно кристаллографических осей: $H_{эфф} = \lambda M_i$. Последнее обстоятельство может приводить к анизотропии внутреннего зееман-эффекта при переориентации магнитных подрешеток внешним полем. Расщепление линий поглощения света в магнитоупорядоченном кристалле наблюдалось в случае феррита-граната европия [54, 55] и антиферромагнитных кристаллов Cr_2O_3 [39, 56], $Dy_3Al_5O_{12}$ [57].

Однако для большинства исследуемых антиферромагнетиков характерно не расщепление, а смещение полос поглощения при магнитном упорядочении (обычно в коротковолновую сторону). Это обстоятельство можно понять, если учесть разницу в заселенности зеемановских компонент основного уровня иона, расщепленного в поле $H_{эфф}$ при низких температурах. Наиболее прост случай, когда зеемановское расщепление уровня возбужденного состояния очень мало по сравнению с расщеплением основного терма. Так как при низких температурах ($T \ll T_N$) заселена лишь нижайшая компонента основного уровня, а расщеплением возбужденного состояния можно пренебречь, сдвиг полосы поглощения на величину, определенную выражением (6,1′), становится очевидным. Такой простой случай реализуется в антиферромагнитных соединениях никеля: NiF_2 [21, 59], $KNiF_3$ [60], $NaNiF_3$ [61, 62], $RbNiF_3$ [63], а также $NiCl_2$. Эффективное поле обменного взаимодействия расщепляет основной уровень иона Ni^{2+} $^3A_2$ на три компоненты с $m_S = -1, 0, +1$. При $T \ll T_N$ заселена лишь компонента с $m_S = -1$, энергия которой понижена на величину $g\mu_B H_E$ по отношению к уровню $^3A_2$ в парамагнитной фазе ($T > T_N$). Расщепление же возбужденного уровня, скажем ^1E, в первом приближении равно нулю. Следовательно, наблюдаемый сдвиг полосы поглощения Ni^{2+} определяется расщеплением $^3A_2$-уровня и равен $\nu_м = g\mu_B H_E$. В соответствии с формулой (6,1′) $\nu_м \sim T_N$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными, представленными на рис. 14.

Резкое изменение частот полос поглощения при магнитном упорядочении наблюдалось также для многих антиферромагнитных соединений марганца и кобальта: $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ [65], $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ [65], MnF_2 [24, 66, 67], $MnCO_3$ [49, 47], $CoCO_3$ [46], CoF_2 [14–16, 28, 46], $CoCl_2$ [15, 29]. На примере $MnCO_3$ этот сдвиг иллюстрируется рис. 15.

В случае ионов Mn^{2+} и Co^{2+} дело обстоит несколько сложнее, чем в случае Ni^{2+}. Для этих ионов спиновый момент отличен от нуля и в возбужденных состояниях, которые поэтому также расщепляются при магнитном упорядочении и усложняют поведение частот полос поглощения вблизи T_N. Однако сдвиг всех полос поглощения в спектре одного и того же кристалла, хотя они и обусловлены переходами в различные возбужденные состояния, практически одинаков (см. рис. 15). Величина же сдвига прямо пропорциональна температуре Нееля кристалла T_N [20]. Обнаруженная связь между $\Delta\nu$ и kT_N находится в хорошем согласии с выводами теории Танабе и Сугано. То обстоятельство, что сдвиг всех

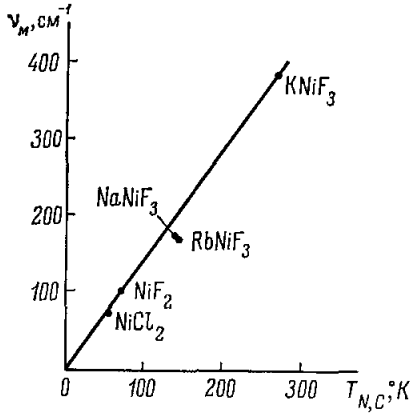

Рис. 14. Зависимость величины $\nu_м = g\mu_B H_E$ обменного расщепления иона Ni^{2+} от температуры магнитного упорядочения в кристаллах: $KNiF_3$ [60], $RbNiF_3$ и $NaNiF_3$ [64], NiF_2 [21], $NiCl_2$.

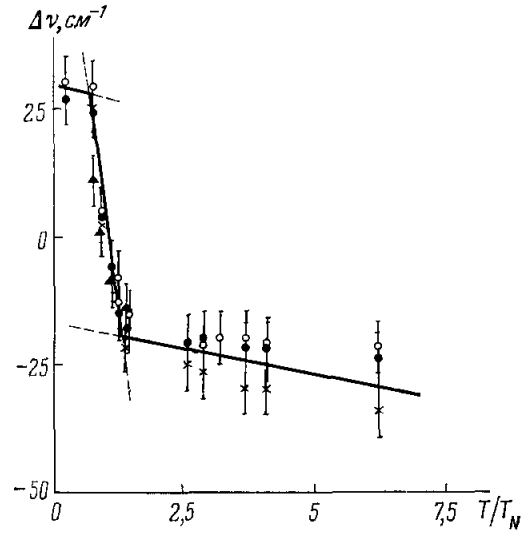

Рис. 15. Сдвиг частот поглощения света в $MnCO_3$ при магнитном упорядочении [49].
×, ● — дублет $^6A_{1g}$ (^6S) → $^4A_{1g}$, ^4E_g (^4G);
▲, ○ — дублет $^6A_{1g}$ (^6S) → $^4T_{1g}$(^4D).

полос поглощения в спектре одного и того же кристалла практически одинаков, свидетельствует о том, что расщепление уровней возбужденных состояний в поле $H_{эфф}$ существенно меньше, чем расщепление основного состояния. Этот вопрос обсуждался Стаутом [66] на примере MnF_2. При полном магнитном упорядочении ($T = 0$) как основное, так и возбужденное состояния Mn^{2+} расщепляются в эффективном поле $H_{эфф}$. Интервал между двумя соседними зеемановскими компонентами с m_S и $m_S + 1$ равен $g\mu_B H_{эфф}$ (6,1′). Следует, однако, учесть то обстоятельство, что обменное взаимодействие в рассматриваемых соединениях имеет косвенный, сверхобменный характер с участием немагнитных ионов F^-, Cl^-, CO_3^{--}. Для MnF_2 сверхобменный механизм осуществляется за счет перекрытия d-орбит Mn^{2+} с соседними ионами фтора F^-. Так как ион Mn^{2+} во фториде MnF_2 находится в центре октаэдра из ионов фтора, перекрытие наибольшее для $d\gamma$-орбит. Обменный интеграл поэтому пропорционален заселенности $d\gamma$-орбит электронами со спином, ориентированным вдоль C_4-оси кристалла. Эта заселенность по Стауту [66] неодинакова для различных состояний Mn^{2+} и составляет 1/5 для основного $^6A_{1g}$-состояния, 2/15 для $^4A_{1g}$ (^4G)-, 4/21 для ^4E_g (^4G)- и 1/7 для ^4E_g (^4D)-состояния. Таким

образом, обменный интеграл, а следовательно, и $H_{эфф}$ не должны существенно изменяться при переходе от основного к возбужденным состояниям (это изменение составляет 20—30% для различных возбужденных состояний), а различия обменной энергии в рассматриваемых состояниях в основном определяются значением спинового момента. С учетом вышеприведенных цифр для заселенностей $d\gamma$-орбит энергии обменного взаимодействия в различных состояниях с окружением

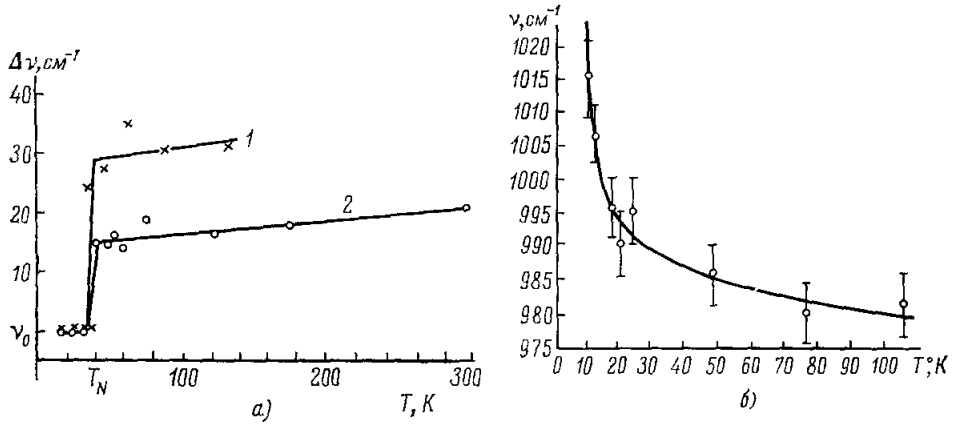

Рис. 16. Температурная зависимость сдвига частот инфракрасных полос поглощения в: *а*) CoF_2 (*1* — полоса 1345 *см*$^{-1}$, *2* — полоса 1285 *см*$^{-1}$ [16]), *б*) $CoCl_2$ (полоса $\nu = 1006$ *см*$^{-1}$) ($T = 15°$ K) [20].

из невозбужденных ионов должны относиться друг к другу как (5/2·1/5) : (3/2·2/15) : (3/2·4/21) : (3/2·1/7). Таким образом, уровни всех возбужденных состояний иона Mn^{2+}, спины которых (3/2) меньше спина основного состояния (5/2), при магнитном упорядочении сдвигаются существенно слабее, чем основной уровень, причем сдвиги уровней всех возбужденных состояний с точностью до 20% можно считать одинаковыми. Следовательно, в первом приближении можно считать, что сдвиги всех полос Mn^{2+} при антиферромагнитном упорядочении обусловлены различным изменением энергии основного и возбужденного состояний ввиду того, что разнятся их спины, эффективное же поле $H_{эфф}$ можно считать одинаковым для всех состояний.

К такому же выводу пришли Цудзикава и Канда [65], исследовавшие бромид и хлорид марганца. При интерпретации они также предполагали, что $H_{эфф}$ одинаково в основном и в возбужденных состояниях марганца. В этом случае сдвиг уровня основного состояния Mn^{2+} при магнитном упорядочении равен $^5/_2 g\mu_B H_{эфф}$, а возбужденного $^3/_2 g\mu_B H_{эфф}$, откуда сдвиг полос поглощения должен равняться $g\mu_B H_{эфф}$. Используя экспериментально наблюдаемые величины (0,9 *см*$^{-1}$ для хлорида, 1,5 *см*$^{-1}$ для бромида), можно оценить $H_{эфф}$. Полученные с помощью такой оценки значения $H_{эфф}$ (9000 *э* для хлорида и 16 500 *э* для бромида) хорошо согласуются с результатами исследования намагниченности. В рамках такого приближения также понятно, почему полосы поглощения, обусловленные переходами между состояниями с одинаковыми спинами, не испытывают аномального сдвига при магнитном упорядочении (*B*-полоса в $CoCO_3$ [46], инфракрасная полоса $\nu \approx 7000$ *см*$^{-1}$ в CoF_2 и $CoCl_2$ [14, 28]).

Однако столь упрощенный подход оказывается совершенно недостаточным для объяснения аномального поведения полос поглощения в инфракрасной области (800—2000 *см*$^{-1}$) спектра антиферромагнитных кристаллов CoF_2 и $CoCl_2$. На рис. 16, *а* представлена температурная зависимость

частотного сдвига двух инфракрасных полос поглощения в спектре CoF_2. Существенно, что обе полосы обнаруживают аномальный частотный сдвиг в длинноволновую сторону при охлаждении кристалла ниже T_N, причем величина сдвига различна у двух подробно изученных полос (1345 и 1285 $см^{-1}$ — их частоты при 15° K). Полоса же $\nu = 1006$ $см^{-1}$ ($T = 15°$ K) в $CoCl_2$ (рис. 16, *б*) сдвигается в районе T_N в коротковолновую область при понижении температуры. Эти факты можно понять с учетом детальной идентификации полос инфракрасного поглощения $CoCl_2$ и CoF_2, о которой речь шла выше (п. 3). Обменное расщепление будем рассматривать как результат зееман-эффекта в эффективном поле $H_{эфф}$. Однако в случае Co^{2+} необходимо учесть [14], что низкосимметричное кристаллическое поле и спин-орбитальное взаимодействие приводят к тому, что волновые функции являются суперпозициями состояний с различными орбитальными m_l и спиновыми m_S квантовыми числами. В этом случае $H_{эфф}$ действует на полный момент. Предполагается, что поле $H_{эфф}$ одинаково для всех состояний и оператор взаимодействия с ним имеет такой же вид, как и для внешнего поля [12]:

$$\hat{\mathscr{H}} = \mu_B H_{эфф} \left(-\frac{3}{2} \hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}} \right) . \tag{6,3}$$

Тогда зеемановское расщепление крамерсовского дублета $\Psi_i^{\pm}$ определяется выражением

$$\Delta E = \left\langle \Psi_i^{\pm} \middle| \left(-\frac{3}{2} \hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}} \right) \middle| \Psi_i^{\pm} \right\rangle \mu_B H_{эфф}. \tag{6,4}$$

С другой стороны, можно записать

$$\Delta E = 2 g_{эфф} \mu_B H_{эфф} S. \tag{6,5}$$

Анизотропию эффекта Зеемана можно учесть, введя анизотропный $g_{эфф}$-фактор, который можно определить, приравнивая (6,4) и (6,5) для эффективного спина $S = 1/2$.

Если направление z совпадает с C_3-осью кристалла $CoCl_2$, оператор магнитного поля имеет вид

$$\hat{\mathscr{H}}_{11} = \mu_B H_{эфф} \left(-\frac{3}{2} \hat{\mathbf{L}}_z + 2\hat{\mathbf{S}}_z \right) . \tag{6,6}$$

Считая, что анизотропия $H_{эфф}$ в базисной плоскости $CoCl_2$ очень мала (что подтверждается изменениями магнитной восприимчивости), запишем оператор магнитного поля для этого направления

$$\hat{H}_{\perp} = \mu_B H_{эфф} \left[\frac{3}{2} (\hat{L}^+ - \hat{L}^-) + 2 (\hat{S}^+ - \hat{S}^-) \right] , \tag{6,7}$$

где

$$\hat{L}^+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y, \quad \hat{L}^- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y.$$

Рассчитанные на основании приведенных выражений $g_{эфф}$ для уровней нижайшего триплета $^4T_{1g}$ ($^4F_{g/2}$) иона Co^{2+} (E_1 — E_6), которые определяют инфракрасный спектр поглощения $CoCl_2$ в области 600—2000 $см^{-1}$, приведены в [14]. Так как в $CoCl_2$ магнитные моменты расположены в базисной плоскости кристалла, ограничимся случаем $\mathbf{H}_{эфф} \perp C_3$ и будем считать $H_{эфф}$ одинаковым для всех уровней E_i ($i = 1 - 6$). Судя по значениям g-факторов, наибольшее расщепление при магнитном упорядочении должен испытывать основной уровень E_1. Уровни E_2, E_5 и E_6 в линейном приближении вообще не расщепляются. Таким образом, можно ожидать, что полосы в инфракрасном спектре $CoCl_2$, связанные с рассмотренными переходами, при магнитном упорядочении будут испытывать коротковолновый сдвиг. Качественно такая картина согласуется с результатами эксперимента (см. рис. 16, *б*).

В случае же CoF_2 Лайнс [68] рассчитал расщепление двух нижайших уровней Co^{2+} при магнитном упорядочении кристалла. Даже в этом простом случае пришлось ввести ряд анизотропных параметров, значения которых выбирались так, чтобы получить наилучшее совпадение расчета с экспериментом. Распространение такого расчета на случай большого числа уровней повлечет увеличение числа подгоночных параметров и скажется на однозначности результатов Можно воспользоваться описанной выше методикой. Однако в этом случае для объяснения длинноволнового смещения инфракрасных полос CoF_2 пришлось сделать дополнительное предположение о том, что $H_{эфф}$ различно в основном и возбужденных состояниях Co^{2+} [14]. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что сдвиг полос поглощения, обусловленный обменным взаимодействием, наблюдается не только вблизи температуры магнитного упорядочения, но и значительно выше ее. Это позволяет предположить, что изменение электронного спектра обусловлено появлением ближнего магнитного порядка К аналогичному выводу о связи особенностей структуры оптического спектра антиферромагнетиков с ближним магнитным порядком пришли Кук, Геринг, Лиск, Смит и Торнли [69], исследовавшие спектр поглощения антиферромагнитного граната $Dy_3Al_5O_{12}$ ($T = 2{,}49°$ K). На примере полосы $\lambda = 3649$ Å им удалось показать, что температурная зависимость сдвига ее частоты подобна температурной зависимости магнитной энергии, найденной интегрированием магнитной части теплоемкости $Dy_3Al_5O_{12}$, и не совпадает с температурной зависимостью намагниченности подрешеток.

Вывод о существенной роли в формировании особенностей оптических и инфракрасных спектров ближнего магнитного порядка подтверждается результатами исследования спектров поглощения света в антиферромагнитных кристаллах, содержащих, кроме основных, примесные ионы переходной группы. Несмотря на то, что при этом значительно изменяется структура спектра кристалла, удается идентифицировать полосы поглощения с оптическими переходами в магнитных ионах, входящих в состав кристалла-матрицы, и в примесных ионах — для системы $xMnF_2 - (1-x)CoF_2$. Температурная зависимость частот полос поглощения примесных ионов в антиферромагнитных кристаллах, как показывает эксперимент, определяется величиной обменного взаимодействия их с магнитными ионами матрицы [70–72].

7. Анизотропия обменного расщепления энергетических уровней

Как отмечалось выше (п. 6), обменное расщепление энергетических уровней может быть анизотропным для состояний со значительным спин-орбитальным взаимодействием. Впервые анизотропию обменного расщепления энергетических уровней Yb^{3+} в обменном поле ионов железа в феррите-гранате иттербия наблюдал Викерсхейм [73] на примере $E_{5/2}$ ($^2F_{7/2}$) $\rightarrow$ $\rightarrow E_{5/2}$ ($^2F_{5/2}$)-перехода. В этом случае структуру обменного расщепления оказалось легко изменять вращением спонтанного магнитного момента кристалла относительно кристаллографических осей с помощью сравнительно слабых внешних магнитных полей. Полученные экспериментальные результаты позволили определить обменные расщепления дублетов основного и возбужденного состояний в зависимости от ориентации эффективного поля обменного взаимодействия. На основании сходства между обменными расщеплениями основного состояния и расщеплениями во внешнем поле, наблюдаемыми с помощью парамагнитного резонанса иттербия в галлиевом и алюминиевом гранатах, Викерсхейм предположил, что

обменные расщепления этого дублета могут вести себя точно так же, как g-тензор двухуровневой системы, т. е. расщепление имеет следующую форму:

$$\Delta E = [(\Delta E)_x^2 l^2 + (\Delta E)_y^2 m^2 + (\Delta E)_z^2 n^2]^{1/2}, \tag{7,1}$$

где ΔE_x, ΔE_y и ΔE_z — основные значения, а l, m и n — направляющие косинусы обменного поля относительно основных осей системы ($\Delta E_i = g\mu_B H_{\text{эфф}\,i}$, $i = x, y, z$). Для иона иттербия в гранате с обменным полем, ограниченным плоскостью (110), например, имеются четыре неэквивалентных узла, причем обменные расщепления дублета задаются соотношениями

$$\left.\begin{aligned}
\Delta E_1 &= [\Delta E_x^2 \cdot \cos^2\theta + \Delta E_y^2 \cdot \sin^2\theta]^{1/2},\\
\Delta E_2 &= [\Delta E_x^2 \cdot \cos^2\theta + \Delta E_z^2 \cdot \sin^2\theta]^{1/2},\\
\Delta E_3 &= \Big[\Delta E_x^2 \cdot \frac{\sin^2\theta}{2} + \Delta E_y^2 \left(\frac{\cos^2\theta}{2} + \frac{\sin^2\theta}{4} + \frac{\sin\theta\cdot\cos\theta}{\sqrt{2}}\right) +\\
&\qquad + \Delta E_z^2 \left(\frac{\cos^2\theta}{2} + \frac{\sin^2\theta}{4} - \frac{\sin\theta\cdot\cos\theta}{\sqrt{2}}\right)\Big]^{1/2},\\
\Delta E_4 &= \Big[\Delta E_x^2 \cdot \frac{\sin^2\theta}{2} + \Delta E_y^2 \left(\frac{\cos^2\theta}{2} + \frac{\sin^2\theta}{4} - \frac{\sin\theta\cdot\cos\theta}{\sqrt{2}}\right) +\\
&\qquad + \Delta E_z^2 \left(\frac{\cos^2\theta}{2} + \frac{\sin^2\theta}{4} + \frac{\sin\theta\cdot\cos\theta}{\sqrt{2}}\right)\Big]^{1/2},
\end{aligned}\right\} \tag{7,2}$$

где θ измеряется относительно направления [100] в плоскости (110). С использованием известных значений g-тензора для иттербия в иттриево-галлиевом гранате и экспериментально найденных обменных расщеплений Викерсхейму удалось определить главные значения эффективных магнитных полей $H_{\text{эфф}}$, а следовательно, по формуле (6,2) и обменные поля для основного состояния иона иттербия, которые по осям x, y и z соответственно равны 349, 611 и 678 *кэ*. Если g-тензор для возбужденного состояния будет известен, например из оптического зееман-эффекта, то можно определить эффективное магнитное поле для возбужденного состояния редкоземельного иона. На основании полученных экспериментальных данных [73] Леви [74] и Костером (см. [75]) было высказано предположение о том, что обменное взаимодействие между редкоземельными ионами и железом не может быть описано изотропным взаимодействием типа Гейзенберга.

Г. С. Кринчик и М. В. Четкин [76] впервые отметили связь поляризации полос поглощения с ориентацией вектора намагниченности феррита-граната. Поскольку расщепление линий определяется ориентацией магнитных подрешеток относительно кристаллографических осей [73], естественно, что взаимная ориентация $\mathbf{H}_\omega$ и $\mathbf{M}_i$ в случае магнитодипольных переходов, и $\mathbf{E}_\omega$ и $\mathbf{M}_i$ в случае электрических дипольных переходов, определяет относительную интенсивность зеемановских компонент. Это подтверждается экспериментально и позволяет обосновать оптический метод исследования магнитной анизотропии, который мы проиллюстрируем на примере феррита-граната эрбия $Er_3Fe_5O_{12}$.

В одной из наших работ подробно исследовалась анизотропия обменного расщепления в области $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$-перехода спектра поглощения Er^{3+} в эрбиевом феррите-гранате [77, 78]. На рис. 17 даже в слабом внешнем магнитном поле наблюдается скачкообразное изменение спектра при определенных значениях угла φ между осью легкого намагничивания [100] и внешним полем $\mathbf{H}$. Детальное исследование зависимости структуры обменного расщепления от напряженности внешнего магнитного поля показало, что для насыщения магнитного момента $\mathbf{M}_S$ вдоль произвольно-

го направления в плоскости образца необходимы значительные магнитные поля. Достаточное для преодоления энергии анизотропии феррита-граната внешнее магнитное поле **H**, отклоняясь от оси [100], увлекает за собой момент $\mathbf{M}_S$, который, однако, не становится ему параллельным и образует угол θ с направлением [100]. Исследования в поляризованном свете показали, что каждому направлению внешнего магнитного поля в плоскости

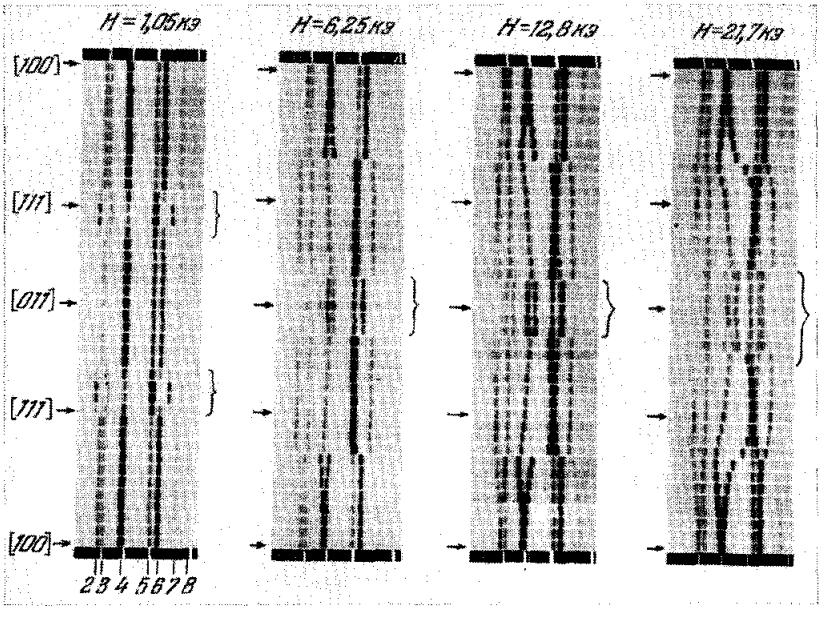

Рис. 17. Анизотропия обменного расщепления в области $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$-перехода иона Er^{3+} в феррите-гранате эрбия ($T = 4{,}2°$ K) [77].

пластины эрбиевого феррита-граната соответствуют два взаимно перпендикулярных направления электрического вектора $\mathbf{E}_\omega$ линейно поляризованного света, при которых поляризованные полосы $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$-перехода имеют экстремальную интенсивность. На рис. 18 приведены спектры, соответствующие наилучшей поляризации линий при различной ориентации внешнего поля (*а*), а также зависимость между углами θ и φ (*б*). Зная углы θ и φ, нетрудно определить первую и вторую константы магнитной кристаллографической анизотропии феррита-граната эрбия. Запишем для этого свободную энергию ферримагнитного кристалла как сумму энергии анизотропии и энергии во внешнем поле, ограничившись константами K_1 и K_2:

$$W = W_a + W_H = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 - \mathbf{H}\mathbf{I}_S. \qquad (7{,}3)$$

Для ориентации **H** в плоскости (110) $\alpha_1 = \cos\theta$, $\alpha_2 = \alpha_3 = \frac{\sqrt{2}}{2}\sin\theta$, и уравнение (7,3) упрощается:

$$W = \frac{1}{4}K_1(\sin^4\theta + \sin^2 2\theta) + \frac{1}{16}K_2\sin^2 2\theta - I_S H\cos(\varphi - \theta). \qquad (7{,}4)$$

Измеряемый экспериментально равновесный угол θ определяется уравнением

$$\frac{\partial W}{\partial\theta} = 0. \qquad (7{,}5)$$

Используя значения угла θ, найденные с помощью предлагаемого оптического метода, известные данные для намагниченности насыщения $I_S = 20$ μ_B/*моль* и параметр элементарной ячейки $a = 12$ Å, получаем следующие значения: $K_1 = 9 \cdot 10^6$ *эрг/см*^{3} и $K_2 = 5 \cdot 10^7$ *эрг/см*^{3}. Это согласуется с данными, полученными традиционным магнитным методом.

Поскольку анизотропию обменного расщепления следует ожидать лишь для состояний со значительным спин-орбитальным взаимодействием [74], для соединений марганца она связана с расщеплением возбужденных состояний, так как основное состояние — $^6S_{5/2}$ ($L = 0$). Наиболее прост

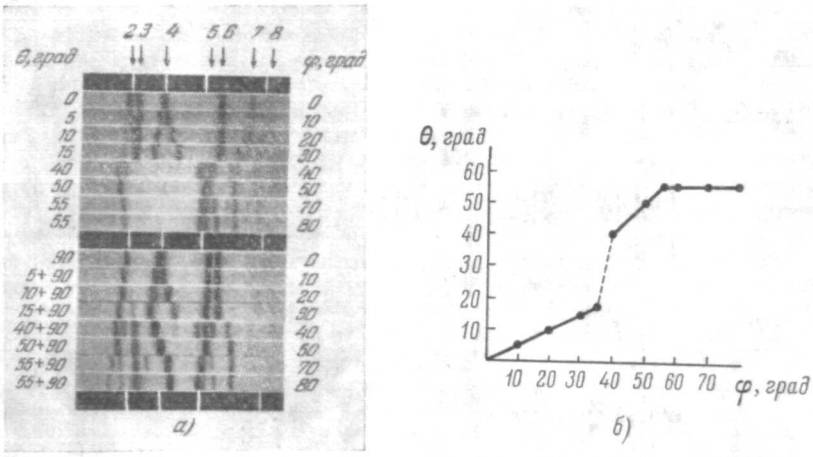

Рис. 18. *а*) Спектр поглощения Er^{3+} в поляризованном свете. Угол между вектором **E** линейно поляризованного света и осью [100] соответствует экстремальной интенсивности поляризованных полос поглощения. $0 \ll \varphi \ll 80°$ ($H = 21{,}7$ *кэ*, $T = 4{,}2°$ K). *б*) Зависимость угла θ между вектором намагниченности $\mathbf{M}_S$ и осью [100] от угла φ между внешним магнитным полем **H** и осью [100] ($H = 21{,}7$ *кэ*, $T = 4{,}2°$ K) [77].

для понимания пример одноосного коллинеарного антиферромагнетика. В этом случае внешнее магнитное поле, ориентированное вдоль главной кристаллографической оси C_n, при достижении критической напряженности $H_c = \sqrt{2H_E H_A}$ (H_A — поле магнитной анизотропии, H_E — обменное поле) опрокидывает магнитные моменты подрешеток, так что они скачком изменяют свою ориентацию от $\mathbf{M}_i \parallel C_n$ до $\mathbf{M}_i \perp C_n$. Опрокидывание магнитных подрешеток сопровождается резким изменением структуры некоторых оптических переходов («пороговый» зееман-эффект). Такой эффект наблюдался Стейджером [79] в спектре Cr_2O_3 ($H_c = 60$ *кэ*) и одним из авторов [80, 81] в спектре MnF_2 ($H_c = 95$ *кэ*). В случае MnF_2 «пороговый» зееман-эффект обнаруживается лишь в области $^6A_{1g}$ (^6S) $\rightarrow$ $^4T_1$ (^4D)-перехода (рис. 19) и обладает резко выраженной анизотропией (рис. 20). Интерпретация «порогового» зееман-эффекта проведена на основе расчета обменного расщепления энергетических уровней с учетом спин-орбитального взаимодействия. Оказывается, что только для состояний, характеризующихся ^4T_g-представлениями в группе O_n, g-фактор в ромбическом кристаллическом поле (случай MnF_2) анизотропен. Поэтому изменения структуры спектра наблюдаются при опрокидывании магнитных подрешеток лишь для D-группы полос MnF_2, связанных с переходом в возбужденное состояние $^4T_{1g}$ (^4D), а структура остальных групп не изменяется, так как для них g-фактор изотропен.

Поведение электрических дипольных полос поглощения MnF_2 во внешнем магнитном поле может рассматриваться как однозначное доказательство экситонного механизма поглощения света в магнитоконцентрированных кристаллах или по крайней мере в MnF_2. Действительно, внешнее магнитное поле **H**, ориентированное вдоль C_4-оси и по напряженности меньшее критического поля $H_c = 95$ *кэ*, хотя и не расщепляет уровней отдельных ионов (местная симметрия D_{2h}, а крамерсово вырождение снято обменным полем H_E), но увеличивает энергию ионов одной подрешетки ($+g\mu_{эфф}SH$) и уменьшает — другой ($-g\mu_{эфф}SH$). Для иона марганца, например, спин основного состояния $S = 5/2$ ($-5/2$) отличается от спина возбужденного состояния $S^1 = S - 1 = 3/2$ ($-3/2$). Во внешнем магнитном поле полоса, соответствующая возбуждению иона одной подрешетки, смещается на величину $[g\mu_{эфф}HS - g'\mu_{эфф}H(S-1)]$, для иона другой подрешетки — на $[-g\mu_{эфф}HS + g'\mu_{эфф}H(S-1)]$, т. е. линия, соответствующая переходу между рассматриваемыми состояниями, расщепляется во внешнем магнитном поле H симметрично на величину

$$\Delta = 2\mu_{эфф}H[gS - g'(S-1)]. \qquad (7,6)$$

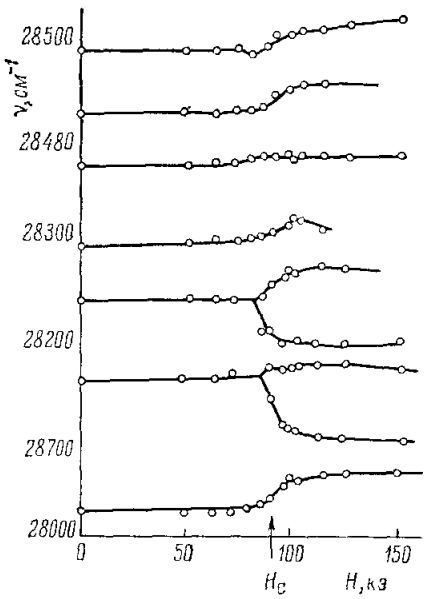

Рис. 19. «Пороговый» зееман-эффект в MnF_2 для полос в области ${}^6A_{1g}({}^6S) \to {}^4T_{1g}({}^4D)$-перехода ($T = 20°$ K)[81]. **H** параллельно тетрагональной оси.

Следовательно, если бы переходы были локализованными, то наблюдалось бы зеемановское расщепление полос в поле $H < H_c$, благодаря снятию подрешеточного вырождения. Экситонные же полосы поглощения, связанные с коллективными возбуждениями, не могут расщепляться, если $\mathbf{H} \parallel C_4$ и по напряженности меньше H_c, так как в этом случае не меняется симметрия кристалла. Расщепление экситонных полос возможно при достижении H_c, так как магнитная симметрия кристалла, определяемая как пересечение фактор-группы D_{4h} и группы магнитного момента $C_{\infty h}$, резко изменяется при опрокидывании подрешеток. Именно при этих условиях наблюдается «пороговый» зееман-эффект электрических дипольных полос MnF_2, что и доказывает их экситонную природу. Отсутствие влияния внешнего магнитного поля до 190 *кэ* на другие электрические дипольные переходы в MnF_2 (${}^6A_{1g}({}^6S) \to {}^4A_{1g}{}^4E_g({}^4G)$ и ${}^6A_1({}^6S) \to {}^4E({}^4D)$)[81] также не противоречит предположению об их экситонной природе. Что касается слабых магнитных дипольных полос поглощения, то для интерпретации их поведения во внешнем поле

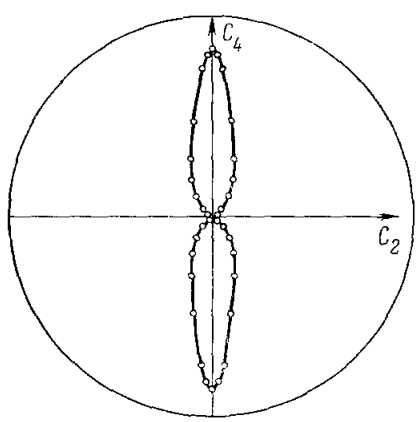

Рис. 20. Анизотропия «порогового» зееман-эффекта для полосы MnF_2 $\nu = 28\,238$ *см*$^{-1}$ ($T = 20°$ K)[20].

справедливой оказывается одноионная модель. В [82] наблюдалось зеемановское расщепление слабых магнитных дипольных линий поглощения $E1$ (18 419,6 $см^{-1}$) и $E2$ (18 436,6 $см^{-1}$) для перехода $^6A_{1g}$ (^6S) $\rightarrow$ $^4T_{1g}$ (^4G) MnF_2 в поле $H < H_c$, ориентированном вдоль тетрагональной оси C_4, и интерпретировали его как результат снятия подрешеточного вырождения во внешнем магнитном поле H. Закономерность такого рассмотрения была обоснована Сэллом, Грином и Уайтом [51]. Согласно их рассмотрению полученный результат не означает, что рассматриваемые полосы $E1$ и $E2$ обусловлены не экситонными эффектами, так как расщепление из-за снятия подрешеточного вырождения возможно в рамках коллективной (экситонной) модели, если возбуждение мигрирует только по ионам, входящим в одну из подрешеток. Сэлл, Грин и Уайт [51] теоретически показали, что в случае MnF_2 для чисто электронных возбуждений такая ситуация может реализоваться. Авторы рассмотрели весьма упрощенную модель, состоящую из N элементарных ячеек, каждая из которых содержит два неэквивалентных магнитных иона, а каждый ион — h оптически активных электронов. Влиянием фононов пренебрегают. Система имеет только два энергетических уровня: основной, $g_{n\mu}$, и возбужденный, $e_{n\mu}$. В нулевом приближении ионы не взаимодействуют, и каждый ион описывается гамильтонианом $\mathscr{H}_{n\mu}$, где $n\mu$ относится к μ-му положению иона в n-й элементарной ячейке. Тогда волновая функция основного состояния всего кристалла имеет вид

$$|G\rangle = \left| A \prod_{n=1}^{N} \prod_{\mu=1}^{2} g_{n\mu} \right\rangle, \tag{7,7}$$

а для состояния, в котором возбужден n-й ион,

$$|E_{n\mu}\rangle = \left| A e_{n\mu} \prod_{j\nu \neq n\mu} g_{j\nu} \right\rangle, \tag{7,8}$$

где A — оператор, антисимметризующий волновые функции кристалла. Если теперь включить энергию взаимодействия $V_{n\mu,\, j\nu}$ между $n\mu$- и $j\nu$-ми ионами, гамильтониан всего кристалла будет

$$\mathscr{H} = \sum_{n=1}^{N} \sum_{\mu=1}^{2} \mathscr{H}_{n\mu} + \frac{1}{2} \sum_{n,\, j=1}^{N} \sum_{\mu,\, \nu=1}^{2} V_{n\mu,\, j\nu}. \tag{7,9}$$

Матричные элементы гамильтониана

$$\langle E^{\mu}\mathbf{k} \,|\, \mathscr{H} \,|\, \overline{E}^{\nu}\mathbf{k}\rangle = \delta_{\mu\nu} W(E) + V_{\mu\nu}(\mathbf{k}) \tag{7,10}$$

являются энергиями кристалла с одним возбужденным ионом. При этом

$$W(E) = \langle E_{01} \,|\, \mathscr{H} \,|\, E_{01}\rangle \tag{7,11}$$

характеризует так называемый энергетический сдвиг зоны. Диагональный член

$$V_{11}(\mathbf{k}) = \sum_{n=1}^{N} \langle e_{n1} g_{01} \,|\, V_{n1,\, 01} \,|\, P g_{n1} e_{01}\rangle \cos(\mathbf{k}\mathbf{r}_{n1}) \tag{7,12}$$

и недиагональный член

$$V_{12}(\mathbf{k}) = \sum_{n=1}^{N} \langle e_{n2} g_{01} \,|\, V_{n2,\, 01} \,|\, P g_{n2} e_{01}\rangle \cos(\mathbf{k}\mathbf{r}_{n2}) \tag{7,13}$$

определяют передачу возбуждения между ионами одной подрешетки и ионами противоположных подрешеток соответственно; P — оператор возмущения.

В MnF_2 все узкополосные оптические переходы являются запрещенными по спину. Для таких переходов межподрешеточная связь $V_{12}(\mathbf{k})$

пренебрежимо мала, что интуитивно следует из результатов Мории [83]: для запрещенных по спину переходов z-компонента общего спинового момента изменяется на 2, когда возбуждение переходит с одной подрешетки на другую, что запрещается требованием сохранения момента. Такой процесс требует спин-орбитальной связи в основном состоянии, которая слаба по сравнению с внутриподрешеточным взаимодействием в случае ионов Mn^{2+}. Тот же вывод получается при оценке величин $V_{11}(\mathbf{k})$ и $V_{12}(\mathbf{k})$ [51].

В случае, когда $V_{12} = 0$, свойства экситонов сильно упрощаются. Следствием этого является то обстоятельство, что подрешеточные состояния становятся собственными состояниями системы. Возбуждение, таким образом, принадлежит эквивалентным состояниям, в то время как в общем случае оно равнораспределено между двумя неэквивалентными подрешетками. Легко видеть, что экситонные эффекты не будут наблюдаться для чистоэлектронного поглощения, такого, как линии $E1$ и $E2$. Так как свет имеет большую длину волны, закон сохранения импульса требует, чтобы импульс рожденного экситона был равен нулю. Давыдовского расщепления не может быть, так как $V_{12}(0) \sim 0$. Таким образом, основной причиной описания чистоэлектронного поглощения одноионной моделью является тот факт, что возбуждение присуще одной подрешетке.

Рассмотренная двухуровневая модель применительно к ионам Mn^{2+}, которые имеют много возбужденных состояний в $3d^5$-конфигурации, верна, очевидно, только в первом приближении (однако приближение более высокого порядка сильно усложняется). Это приближение не полностью применимо даже к экситонным зонам, связанным с линиями $E1$ и $E2$, так как эти зоны имеют почти одинаковую энергию, хотя в данном случае оно, по-видимому, реализуется. Для получения удовлетворительного согласия с экспериментом для всех переходов в MnF_2, по-видимому, нельзя рассматривать коллективную модель независимо для каждого возбужденного состояния иона Mn^{2+}, пренебрегая связью между невырожденными ионными состояниями, смешивание между которыми, очевидно, может быть значительным.

Однако проведенное рассмотрение зееман-эффекта для полос различной природы в MnF_2 позволяет сделать следующий вывод. Для описания слабых магнитных дипольных переходов, которые оказываются в кристалле разрешенными за счет спин-орбитального взаимодействия, реализуется одноионная модель. Сильные же электрические дипольные переходы, механизм разрешения которых в кристалле существенно более сложный (пп. 3 и 8), описываются коллективной (экситонной) моделью.

8. Участие магнонов в поглощении света

При магнитном упорядочении кристаллов, помимо рассмотренного выше изменения электронного спектра, обусловленного обменным расщеплением уровней незаполненных оболочек ионов, возникает новая энергетическая ветвь, связанная с возбуждением колебаний магнитных моментов ионов. Если ограничиться областью низких температур $T < 0{,}3T_N$, речь идет о магнонной или спин-волновой ветви спектра. Для немагнитных кристаллов взаимодействие электронных возбуждений с колебаниями кристаллической решетки (электрон-фононное взаимодействие) обусловливает особенности формы полос поглощения и структуры спектра. В магнитоупорядоченных, кристаллах, благодаря экситон-магнонному и фонон-магнонному взаимодействиям, также возможны новые детали структуры и формы полос поглощения.

В этом разделе остановимся на особенностях структуры спектра антиферромагнитных кристаллов, связанных с возбуждением спиновых волн

при поглощении света. Последовательно будут рассмотрены возможные механизмы взаимодействия света со спиновой системой кристалла в конкретных областях спектра: а) дальняя инфракрасная область (двухмагнонное поглощение), б) инфракрасная область (фонон-магнонное поглощение), в) видимая и ультрафиолетовая область (электрон-магнонные полосы-спутники).

а) Двухмагнонное поглощение. При исследовании спектра поглощения антиферромагнитных фторидов группы железа FeF_2, MnF_2 и CoF_2 в дальней инфракрасной области спектра были обнаружены электрические дипольные полосы поглощения на частотах 154,4 *см*$^{-1}$, 110 *см*$^{-1}$ и 120 *см*$^{-1}$ [84-88]. Особые свойства этих полос позволили предположить, что они связаны с магнитным упорядочением кристалла. Следует отметить наиболее характерные черты этого поглощения, детально исследованные для антиферромагнитных FeF_2 и MnF_2: 1) полоса поглощения резко поляризована, поглощение наиболее сильно при поляризации электрического вектора вдоль тетрагональной оси кристалла; 2) интенсивность полосы максимальна при $T \to 0$ и сравнима с интенсивностью линии антиферромагнитного резонанса; 3) при повышении температуры полоса уширяется и исчезает в районе температуры Нееля кристалла; 4) частота полосы уменьшается менее резко, чем частота линии антиферромагнитного резонанса, когда $T \to T_N$; 5) полоса не чувствительна к внешнему магнитному полю напряженностью до 50 *кэ*.

Недавно аналогичное поглощение было обнаружено Ричардсом [88] для антиферромагнетиков со слабым ферромагнетизмом NiF_2 и $MnCO_3$. В отличие от рассмотренных ранее антиферромагнетиков с легкой осью, двухмагнонное поглощение для NiF_2 и $MnCO_3$ не наблюдается в нулевом внешнем поле и обладает рядом особенностей, которые детально не изучены ни экспериментально, ни теоретически. Сравнение частот обнаруженных полос поглощения для случая FeF_2 и MnF_2 с известными нейтронографическими исследованиями закона дисперсии спиновых волн в этих кристаллах позволило предположить, что они связаны с поглощением света, при котором одновременно рождаются две коротковолновые спиновые волны с частотами и волновыми векторами вблизи границы зоны Бриллюэна.

При объяснении возможности двухмагнонного поглощения прежде всего нужно понять, как электрическое поле световой волны взаимодействует со спиновыми волнами в магнитоупорядоченном кристалле. Как упоминалось в п. 3, переходы в пределах $3d^n$-конфигурации запрещены в электрическом дипольном приближении правилом запрета по четности; наблюдаемое сильное электрическое дипольное поглощение не удается объяснить в рамках одноионной модели. Электрические дипольные переходы, становятся возможными, если в поглощении одновременно участвуют два взаимодействующие иона. Теория такого процесса для случая твердых тел была развита Декстером [89]. Описываемый ниже механизм двухмагнонного поглощения можно рассматривать как частный случай этой теории. Независимо от конкретной природы взаимодействие между парой ионов i и j должно привести к разрешению такого перехода, при котором ион i изменяет свою спиновую компоненту на $\Delta S_i^z = -1$ и переходит в любое нечетное (четное) состояние свободного иона $|e\rangle$, в то время как соседний ион j изменяет спиновую компоненту на $\Delta S^z = +1$ и остается в основном орбитальном состоянии $|g\rangle$. Это приводит к появлению электрического дипольного момента, взаимодействие которого с $\mathbf{E}_\omega$-вектором световой волны можно записать в виде

$$\mathbf{E}_\omega \boldsymbol{\pi}_{ij}^{eg} a_i^+ S_j^+, \tag{8,1}$$

где $a_i^+ = |e\rangle\langle g|$ — оператор перехода между состояниями $|e\rangle$ и $|g\rangle$, $\boldsymbol{\pi}_{ij}^{eg}$ — дипольный момент перехода. Так как равновероятен процесс, в котором ион j переходит в состояние $|e\rangle$, а ион i остается в основном состоянии $|g\rangle$, гамильтониан экситон-магнонного электрического дипольного перехода в паре ионов i и j можно записать в виде

$$\mathscr{H}_{ij}^{\text{ex mag}} = \mathbf{E}_\omega \boldsymbol{\pi}_{ij}^{eg} a_i^t S_j^+ + \mathbf{E}_\omega \boldsymbol{\pi}_{ji}^{eg} a_j^t S_i^- . \tag{8,2}$$

Для частного случая, когда конечным орбитальным состоянием обоих ионов будет основное состояние, а изменяются только спиновые компоненты, гамильтониан преобразуется:

$$\mathscr{H}_{ij}^{2\,\text{mag}} = \mathbf{E}_\omega (\boldsymbol{\pi}_{ij} + \boldsymbol{\pi}_{ji}) S_i^- S_j^+ , \tag{8,3}$$

так как экситонные операторы в этом случае связаны со спиновыми соотношениями [52]

$$a_i^- = \frac{S_i^-}{\sqrt{2S}}, \quad a_j^+ = \frac{S_j^+}{\sqrt{2S}}, \tag{8,4}$$

а знаменатель $(2S)^{1/2}$ учтен в моменте $\boldsymbol{\pi}$. Если в гамильтониане (8,3) провести суммирование по всем парам ионов в решетке и учесть только взаимодействие между ближайшими соседями в противоположных подрешетках, теоретико-групповой анализ с учетом симметрии позволяет в каждом конкретном случае записать гамильтониан двухмагнонного взаимодействия; например, для $MnF_2(FeF_2)$ он имеет вид [52]

$$\mathscr{H}^{2\,\text{mag}} = \sum_{\langle i,\, j\rangle} \{A E_x \sigma_{ij}^y + A^* E_y \sigma_{ij}^x + B E_z \sigma_{ij}^x \sigma_{ij}^y \sigma_{ij}^z\} S_i^- S_j^+ , \tag{8,5}$$

где A и B — простые комбинации компонент $\boldsymbol{\pi}_{ij}$ и $\boldsymbol{\pi}_{ji}$, σ_{ij}^α ($\alpha = x, y, z$) принимает значение ± 1 в зависимости от знака α-компоненты вектора, соединяющей ионы i и j.

Спиновый гамильтониан (8,5) инвариантен относительно всех операций группы магнитной симметрии $MnF_2(FeF_2)$, включая операцию инверсии времени. Другие термы в гамильтониане (8,5), разрешенные симметрией, не приводят к двухмагнонному поглощению.

Коэффициент поглощения можно записать в виде

$$\alpha_i(\nu) \sim \frac{\nu}{n} \int d^3\mathbf{k}\, |M_i(\mathbf{k})|^2 \delta[\hbar\nu - 2E(\mathbf{k})], \tag{8,6}$$

где $M_i(\mathbf{k})$ — матричный элемент электрического дипольного перехода, при котором рождаются два магнона с противоположными импульсами ($i = 1, 2$ соответствует $\mathbf{E}_\omega \parallel C$ и $\mathbf{E}_\omega \perp C$), n — показатель преломления, ν — частота поглощаемого фотона, $E(\mathbf{k})$ — энергия магнона с волновым вектором $\mathbf{k}$. При двухмагнонном поглощении необходимо учесть законы сохранения энергии и импульса:

$$E_1(\mathbf{k}_1) + E_2(\mathbf{k}_2) = \hbar\nu, \quad \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{Q} \approx 0; \tag{8,7}$$

здесь $\hbar\nu$ — энергия поглощаемого фотона, $E_1(\mathbf{k}_1)$ и $E_2(\mathbf{k}_2)$ — энергии рождаемых при поглощении света двух магнонов соответственно, $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$ — их квазиимпульсы, $\mathbf{Q} \approx 0$ — волновой вектор света. Учитывая законы сохранения (8,7) из (8,6), получаем окончательное выражение для коэффициента поглощения

$$\alpha(\nu) = Ck^2 \left(\frac{dE(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}}\right)^{-1} |S(\mathbf{k})|^2. \tag{8,8}$$

Таким образом, форма двухмагнонной полосы поглощения определяется спектральным распределением плотности состояний в спин-волновой зоне

$(dE(\mathbf{k})/d\mathbf{k})^{-1}$ и зависимостью вероятности одновременного возбуждения двух ионов от волнового вектора магнона $S(\mathbf{k})$. Константа C зависит от конкретного механизма индуцирования переходов.

Зная закон дисперсии спиновых волн для конкретного кристалла, можно найти распределение плотности магнонных состояний. На рис. 21 показаны критические точки в распределении плотности состояний для случая MnF_2. В расчете использованы обменные константы $J_1 = 0{,}34°$ К, $J_2 = 1{,}74°$ К, $J_3 = 0{,}05°$ К между первыми, вторыми и третьими соседями соответственно и поле магнитной анизотропии $H_A = 1{,}05°$ К. В антиферромагнитных фторидах группы железа правила отбора таковы, что для электрического вектора $\mathbf{E}_\omega \parallel C_4$ в форме линии двухмагнонного поглощения проявляется особенность в точке A зоны Бриллюэна, для $\mathbf{E}_\omega \perp C_4$ соответствующая особенность — в точке X.

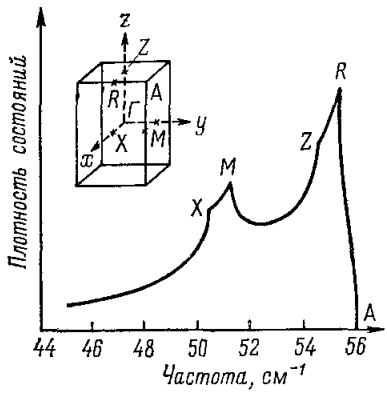

Рис. 21. Зона Бриллюэна и распределение плотности магнонных состояний для антиферромагнитного MnF_2 [87].

Из соотношения (8,8) и известного закона дисперсии спиновых волн можно определить частоту максимума поглощения [90]:

$$2\nu_M = 2(\nu_A + \nu_E), \qquad (8,9)$$

если $\mathbf{k} \parallel C_4$-оси; $\nu_A = \gamma H_A$ и $\nu_E = \gamma H_E$ (H_A и H_E — поля анизотропии и обменное, γ — гиромагнитное отношение) связаны с частотой антиферромагнитного резонанса:

$$\nu_{AFMR} = (\nu_A^2 + 2\nu_A\nu_E)^{1/2}. \qquad (8,10)$$

Используя, например, для FeF_2 известные величины $\nu_{AFMR} = 53$ *см*$^{-1}$ и $\nu_A/\nu_E = 0{,}371$, получают для двухмагнонного поглощения $2\nu_M = 154$ *см*$^{-1}$, что отлично согласуется с экспериментальной величиной 154,4 *см*$^{-1}$ [86]. Для количественной же теории формы наблюдаемого двухмагнонного поглощения необходимо конкретизировать механизм одновременного возбуждения двух магнитных ионов. Холли и Сильвера [86, 91] предложили «спин-орбитальный» механизм «спаривания» двух ионов, и Танабе, Морией и Сугано (ТМС) [83, 92], обосновавшими «обменный» механизм. Холли и Сильвера, исходя из кулоновского взаимодействия между ионами, показали, что «спаривание» между ионами может возникать благодаря взаимодействию электрического дипольного момента иона i с электрическим квадрупольным моментом иона j, индуцированным спин-орбитальным взаимодействием, если возбуждается высокочастотная спиновая волна с $\mathbf{k} \neq 0$, при этом в знаменателях теоретических выражений для A, A^* и B гамильтониана (8,5) появляются энергии четных экситонных состояний магнитного иона, т. е. в механизме Холли — Сильверы присутствует виртуальный разрешенный в кристалле магнитодипольный переход между ближайшими четными экситонными состояниями магнитного иона. Следует отметить, что для иона Fe^{2+} ближайшее четное возбужденное состояние находится на *1000—2000 см*$^{-1}$ выше основного, в то время как для иона Mn^{2+} этот интервал составляет $\sim$20 000 *см*$^{-1}$. В связи с этим, согласно теории Холли — Сильверы, интенсивность двухмагнонного поглощения в случае MnF_2 должна быть на четыре порядка меньше, чем в случае FeF_2. Экспериментально же эти величины одного порядка.

Это несоответствие, однако, исключается, если воспользоваться механизмом ТМС. В этом случае «спаривание» между двумя магнитными ионами возникает благодаря сверхобменному взаимодействию между

ними. В процессе участвует виртуальный электрический дипольный переход между двумя нечетными состояниями магнитного иона, с выходом за пределы $3d$-оболочки, который разрешен в кристалле. Так как упомянутые нечетные возбужденные состояния для ионов Fe^{2+} и Mn^{2+} имеют сравнимые энергии, интенсивность линий двухмагнонного поглощения должна быть одного порядка. Согласно теории линия в MnF_2

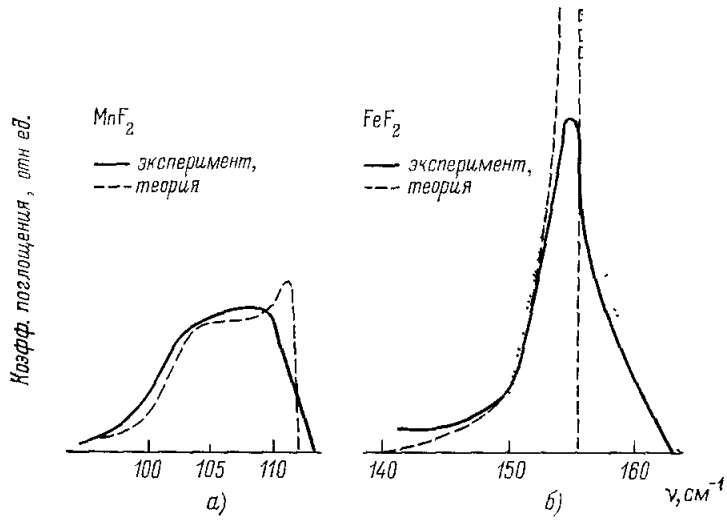

Рис. 22. Экспериментальная форма линии двухмагнонного поглощения для Mn_2F_2 (*а*) [87] и FeF_2 (*б*) [86].

Теоретические кривые *а*) теория ТМС с учетом дальнего взаимодействия; б) теория Холли — Сильверы с учетом взаимодействия с ближайшими соседями Две экспериментальные кривые в случае б) соответствуют различным способам отделения фона поглощения [86]. Шкалы интенсивности в *а*) и *б*) различны.

должна быть в четыре раза слабее, чем в FeF_2, что согласуется с экспериментально обнаруженной величиной $\sim 2{,}5$ [87]. Приведенные соображения позволяют заключить, что теория Холли — Сильверы, по-видимому, не является универсальной для фторидов всех металлов группы железа. Однако, как показало сравнение с экспериментальными результатами для FeF_2, она может объяснить основные особенности двухмагнонного поглощения для случая ионов с существенным спин-орбитальным взаимодействием в основном состоянии. Механизм Холли — Сильверы позволяет объяснить частоту полосы поглощения в FeF_2 (154,4 $см^{-1}$) и ее температурную зависимость, поляризацию и качественно температурную зависимость интенсивности полосы [86, 91]. Что касается формы полосы, то, как следует из рис. 22, теория дает более резкую «красную» асимметрию с четким коротковолновым краем, в то время как экспериментально наблюдаемая форма менее асимметрична. Авторы теории предположили, что это связано с пренебрежением релаксационными эффектами.

В случае MnF_2 удовлетворительное согласие с экспериментальными данными о форме полосы удалось получить Аллену с соавторами [87] на основании механизма ТМС при учете взаимодействия магнитного иона не только с ближайшими, но и с более далекими соседями (рис. 22, *а*). Учет же только ближайших соседей дает форму, аналогичную случаю FeF_2 [87]. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что реальное взаимодействие более дальнедействующее, чем обменное. Однако и в случае MnF_2 коротковолновый край полосы в расчете оказывается более резким, чем наблюдается экспериментально.

Нечувствительность экспериментально наблюдаемой полосы к внешнему магнитному полю следует из предположения о том, что в рассматриваемом процессе два магнона возникают на противоположных подрешетках. В теории ТМС это естественно вытекает из вида константы сверхобменного взаимодействия. В этом случае внешнее поле увеличивает частоту магнона в одной подрешетке и уменьшает в другой; следовательно, экспериментально наблюдаемая полоса от поля не зависит. Учитывая качественное различие в экспериментальной форме полос двухмагнонного поглощения для кристаллов MnF_2 и FeF_2 (рис. 22) и трудности, встреченные Алленом с соавторами [87] при объяснении формы полосы в случае MnF_2, Холли предложил третий механизм для объяснения двухмагнонного поглощения в MnF_2 [91]. Он основан на учете механизмов второго порядка и может быть проиллюстрирован рис. 23. Электрическое поле световой волны взаимодействует с оптическими фононами кристалла, которые в свою очередь взаимодействуют со спиновыми волнами через магнитоупорядоченное взаимодействие. Фонон, участвующий в таком процессе, является виртуальным. Как показал Холли, учет такого непрямого взаимодействия света со спиновыми волнами приводит к гамильтониану, включающему термы, которые использовал Аллен и др. в феноменологической интерпретации своих результатов. С помощью развитой теории удалось качественно объяснить различие в формах полос для MnF_2 и FeF_2 и слабую зависимость их от внешнего поля. Количественных оценок, однако, получено не было в связи с отсутствием информации о величинах констант магнитоупорядоченного взаимодействия, а также силовых констант и данных о частоте оптических фононов для MnF_2.

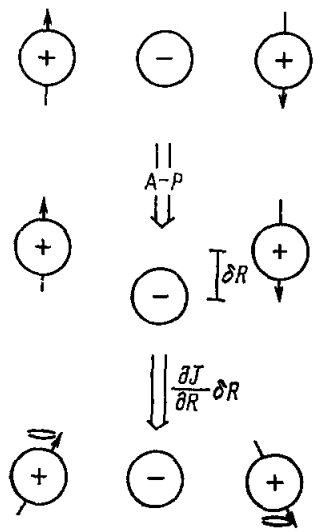

Рис. 23. Схематическая иллюстрация физической природы «магнитоупругого» механизма Холли [91].

Показаны соответственно начальное, промежуточное (виртуальное) и конечное состояния системы.

Рассмотренные три механизма появления двухмагнонного поглощения в антиферромагнитных фторидах в каждом конкретном случае объясняют основные экспериментальные результаты. Это дает основание предположить, что они являются конкурирующими и каждый из них может преобладать в конкретном случае. Ни один из описанных механизмов, однако, не объясняет экспериментально наблюдаемого развитого коротковолнового крыла для исследованных полос поглощения. Этот факт следует считать их основным недостатком.

Тщательный анализ формы двухмагнонных полос поглощения может оказаться очень полезным, так как совместно со знаниями о симметрии кристалла может служить методом оптической идентификации энергии особых точек на границе зоны Бриллюэна. Даже усредненная величина частоты магнона на границе зоны Бриллюэна из оптических данных получается значительно проще, чем из исследований по рассеянию нейтронов.

б) Фонон-магнонное поглощение. В инфракрасной области спектра поглощения кристаллов NiO (1100 и 1940 $см^{-1}$) [93, 94] и $KNiF_3$ 1230 $см^{-1}$) [95] были обнаружены полосы, которые, как и рассмотренные выше двухмагнонные, по-видимому, связаны с антиферромагнитным упорядочением. Эти полосы сильно зависят от температуры. С повышением температуры их максимум сдвигается к более длинным волнам

и спектральная ширина линии увеличивается так, что вблизи T_N полоса полностью сливается с фоном.

Механизм для объяснения наблюдаемого поглощения был предложен Коиде, Мизуно и Цушидой [96]. Авторы отметили, что в кристаллах NiO и $KNiF_3$, где каждая пара магнитных ионов обладает центром симметрии, механизм ТМС не может привести к возникновению индуцированных магноном электродипольных переходов. В связи с этим колебания решетки должны играть важную роль в объяснении зависимых от магнитного упорядочения полос поглощения. Наблюдаемые полосы связывались с индуцированным оптическим фононом (см. п. 3) электродипольным переходом в спиновой системе, включающим возбуждение двух магнонов и одного фонона. Используя вейссовскую аппроксимацию для обменного взаимодействия, авторы получили энергию перехода при $T \ll T_N$:

$$h\nu_S^{\pm} = 2h\nu_M \pm h\nu_k. \tag{8.11}$$

где $h\nu_M = 2zJ\langle S_z\rangle$ — энергия обменного взаимодействия, $h\nu_k$ — энергия фонона. Температурная зависимость $h\nu_S$, очевидно, в основном определяется аналогичной зависимостью для $\langle S_z\rangle$. Полученная в теории температурная зависимость частоты и формы полос поглощения удовлетворительно согласуется с результатами эксперимента.

в) Магнонные полосы-спутники в оптическом спектре. Насколько нам известно, впервые появление дополнительных полос поглощения света в спектрах редкоземельных ферритов-гранатов обнаружил Кринчик с соавторами [54, 55]. Они же интерпретировали дополнительные полосы как электронные переходы, сопровождаемые рождением спиновых волн.

В табл. I собрана наиболее достоверная, по нашему мнению, информация о дополнительных полосах поглощения, обнаруженных в опти-

Таблица I

Оптические переходы для различных антиферромагнитных кристаллов, в которых экспериментально наблюдались экситон-магнонные спутники

Ион	Оптический переход	Вещество	Литература
Mn^{2+}	${}^6A_{1g}({}^6S) \to {}^4T_{1g}({}^4G)$	MnF_2	50, 51, 82, 97, 98
	${}^6A_{1g}({}^6S) \to {}^4T_{1g}({}^4G)$	$KMnF_3$	103
	${}^6A_{1g}({}^6S) \to {}^4T_{1g}({}^4G)$	$RbMnF_3$	103
	${}^4T_{1g}({}^4G) \to {}^6A_{1g}({}^6S)$	MnF_2	103
	${}^6A_{1g}({}^6S) \to {}^4A_{1g}{}^4E_g({}^4G)$	MnF_2	99, 100
	${}^6A_{1g}({}^6S) \to {}^4A_{1g}{}^4E_g({}^4G)$	$KMnF_3$	99, 100
	${}^6A_{1g}({}^6S) \to {}^4A_{1g}{}^4E_g({}^4G)$	$RbMnF_3$	103
	${}^6A_{1g}({}^6S) \to {}^4A_{1g}{}^4E_g({}^4G)$	$CsMnF_3$	103
	${}^6A_{1g}({}^6S) \to {}^4T_{2g}({}^4D)$	MnF_2	103
	${}^6A_{1g}({}^6S) \to {}^4E_g({}^4D)$	MnF_2	37
	${}^6A_{1g}({}^6S) \to {}^4E_g({}^4D)$	$KMnF_3$	37
	${}^6A_{1g}({}^6S) \to {}^4E_g({}^4D)$	$RbMnF_3$	101
	${}^6A_{1g}({}^6S) \to {}^4T_{1g}({}^4P)$	MnF_2	82, 102
Fe^{2+}	${}^5T_{2g} \to {}^3T_{2g}$	FeF_2	104, 105, 106
	${}^5T_{2g} \to {}^5E_g$	FeF_2	21
Ni^{2+}	${}^3A_{2g} \to {}^1T_{2g}$	NiF_2	60
	${}^3A_{2g} \to {}^1E_g$	$KNiF_3$	82, 107
Co^{2+}	${}^4T_{1g}({}^4F) \to {}^4T_{2g}({}^4F)$	CoF_2	

ческом спектре антиферромагнитных кристаллов при $T < T_N$. Более подробная таблица приведена в кратком обзоре Сэлла [103]. Эти полосы называют магнонными спутниками или экситон-магнонными переходами. Характерно, что магнонные спутники связаны с электрическими дипольными переходами, отделены от чистоэлектронного перехода интервалом $\sim kT_N$, сильно поляризованы, существуют при $T < T_N$; некоторые из них характеризуются явно выраженной «красной» асимметрией, в то время как другие почти симметричны.

Первая попытка объяснения дополнительных «магнитных» полос была предпринята Танабе и Сугано [53]. Они прежде всего отметили, что простым расщеплением основного или возбужденного уровня в обменном поле H_E появление дополнительных линий не объясняется. Помимо обычных электронных переходов в Ni^{2+} эти авторы рассмотрели такие, когда один фотон поглощается двумя обменно-связанными ионами: один из них переходит в возбужденное состояние, а второй — на зеемановскую компоненту $m_S = 0$ основного состояния, расщепленного обменным полем H_E ($\Delta m_S = +1$). Помимо такого двойного перехода, возможны и обычные одинарные. Такое рассмотрение позволяет объяснить появление при магнитном упорядочении кристаллов спутников, отстоящих от основных полос на интервал $\Delta\nu_м \sim g\mu_B H_E \approx kT_N$. Однако в рамках упомянутой теории не удается объяснить форму дополнительных полос и ее температурную зависимость. Для решения этих вопросов необходимо учесть коллективный характер возбуждений (экситоны, магноны) и дисперсию энергии в спин-волновой зоне, ширина которой может быть значительной [51, 52].

Следует подчеркнуть, что дополнительные полосы связаны с электродипольными переходами, которые запрещены в кристалле (п. 3), если ион находится в центре симметрии. Аналогично описанному ранее (п. 3) механизму появления фононных спутников магноны могут изменять местную симметрию, что приводит к появлению электрических дипольных магнонных спутников. К такому процессу могут привести механизмы, рассмотренные в п. 8,а. В этом случае гамильтониан экситон-магнонного электродипольного перехода можно получить, проведя суммирование в (8,2) по всем парам ионов в кристалле.

На рис. 24 экситон-магнонные переходы иллюстрируются диаграммами, заимствованными из работы Холли и Сильверы [84]. На этом же рисунке приведены схемы экситон-магнонных переходов, иллюстрирующие соблюдение закона сохранения энергии и импульса (8,7) при таких переходах. Рис. 24 иллюстрирует и частный случай экситон-магнонных переходов, когда при поглощении фотона возбуждаются две квазичастицы одного сорта — два магнона с равными, но противоположно направленными импульсами.

Очевидно, если не учитывать дисперсию в экситонной зоне, которая пренебрежимо мала (п. 5), форма экситон-магнонной полосы, как и двухмагнонных, определяется уравнением (8,8), а максимум ее смещен в коротковолновую сторону от чистоэлектронной линии на величину максимальной энергии спиновых волн $\nu_м$ (8,9).

Впервые анализ формы экситон-магнонной полосы и сопоставление со структурой оптического спектра поглощения в области наиболее длинноволнового электронного перехода $^6A_{1g}$ (^6S) $\rightarrow$ $^4T_{1g}$ (^4G) во фториде марганца провели Грин, Сэлл, Йен, Шавлов и Уайт [50]. Спектр перехода $^6A_{1g}$ (^6S) $\rightarrow$ $^4T_{1g}$ (^4G) состоит из двух узких слабых магнитных дипольных линий $E1$ (18 419,6 $см^{-1}$) и $E2$ (18 436,6 $см^{-1}$) и трех широких относительно сильных электрически дипольных линий $\sigma1$ (18 477,1 $см^{-1}$), $\sigma2$ (18 485,3 $см^{-1}$) и $\pi1$ (18 460,8 $см^{-1}$). Магнитные дипольные линии и две

σ-линии наблюдаются в σ-поляризации и $\pi 1$ наблюдается в π-поляризации. Авторы идентифицировали $E1$- и $E2$-полосы как экситонные возбуждения, а $\sigma 1$-полосу как спин-волновой спутник $E1$-полосы, возникающий при одновременном рождении экситона и магнона. Исследования зееман-эффекта Расселом, Мак-Клюром и Стаутом [82] и влияния аксиального давления Дитцем с соавторами [98] на поведение рассматриваемой группы полос позволило предположить, что $\sigma 1$ и $\pi 1$ являются спин-волновыми спутниками $E1$, в то время как $\sigma 2$ является спутником $E2$.

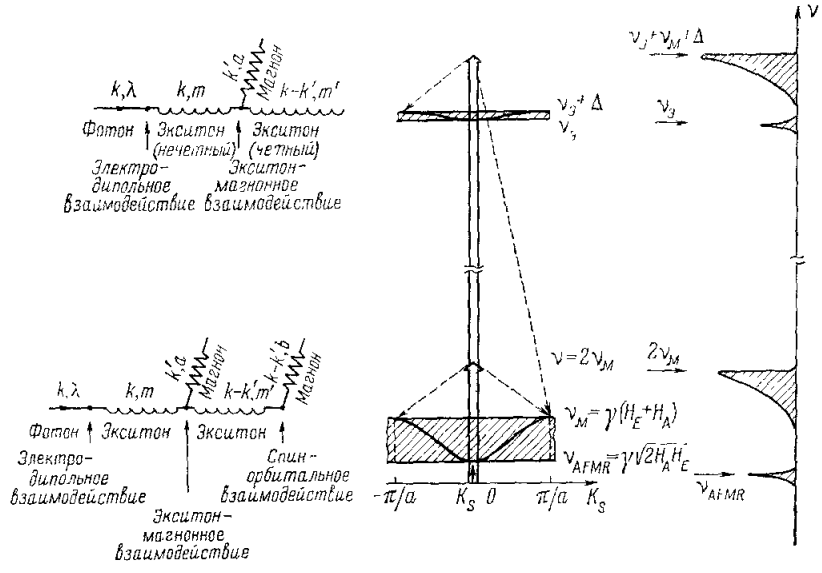

Рис. 24. Диаграммы и схема, иллюстрирующие механизм экситон-магнонных переходов в антиферромагнетиках.

а) Экситон - магнонный переход; *б*) двухмагнонный переход. ν_{AFMR} — частота антиферромагнитного резонанса; $\nu_м$ — частота спиновых волн с максимальным импульсом; $\nu_э$ — минимальная энергия экситонов; Δ — ширина экситонной зоны ($\Delta \gg (\nu_м - \nu_{AFMR})$).

Грин с соавторами [50] показали, что форма электрических дипольных полос поглощения, их спектральное положение (они отстоят от чистоэлектронных полос на $\Delta\nu = \nu_м + \Delta = 57$ *см*$^{-1}$, где $\nu_м = 55$ *см*$^{-1}$ — максимальная частота спиновых волн, $\Delta = 2$ *см*$^{-1}$ — ширина экситонной зоны) согласуются с предложением об экситон-магнонном механизме поглощения света. Результат сопоставления расчетного и экспериментального исследований спектрального распределения коэффициента поглощения в области полосы-спутника приведен на рис. 25, заимствованном из работы [50]. Согласие вполне удовлетворительное, если учесть, что не принималось во внимание конечное время жизни в возбужденном состоянии и ненулевое значение температуры. Более детальная интерпретация экситон-магнонных полос $^6A_{1g}$ (^6S) $\rightarrow$ $^4T_{1g}$(^4G)-перехода с учетом магнитной симметрии MnF_2 дана рядом авторов [51, 52, 102], которые развили для этого случая механизм ТМС. Получено объяснение поляризации полос поглощения. Количественно продемонстрировано наблюдаемое экспериментально различие в формах полос двухмагнонного поглощения и магнонных спутников $^6A_{1g}$ (^6S) $\rightarrow$ $^4T_{1g}$ (^4G)-перехода. Последнее ясно из сопоставления экспериментальных кривых рис. 22 и 25. Качественно это обстоятельство можно понять, если учесть, что появление полос-спутников в оптическом спектре и двухмагнонных полос поглощения

в дальней инфракрасной области связано с возбуждением спиновых волн в различных особых точках зоны Бриллюэна. Как отмечалось ранее (п. 8,а), π- и σ-двухмагнонные полосы в MnF_2 связаны с возбуждением спиновых волн с **k**-вектором в точках A и X зоны Бриллюэна соответственно (см. рис. 21). Спутник $\pi 1$ в оптическом спектре имеет форму, не похожую на σ-поглощение в инфракрасном спектре. Форма $\sigma 1$ свидетельствует

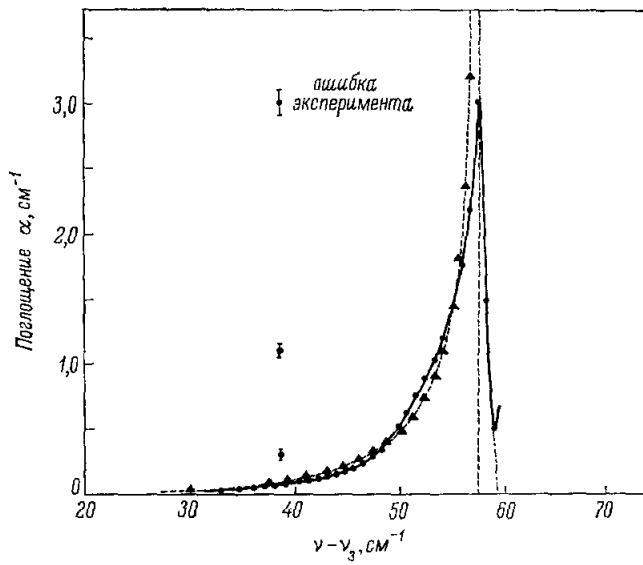

Рис. 25. Спектральное распределение коэффициента поглощения света в области экситон-магнонной полосы поглощения ($T = 2{,}2°$ K)[50].
● — расчет по (8,2); ▲ — эксперимент.

о том, что он возникает от возбуждения спиновых волн с **k** $\parallel C_4$-тетрагональной оси в точке Z зоны Бриллюэна. Энергии спиновых волн с **k**-векторами в A- и Z-точках зоны приблизительно равны, а различие в энергии между A и X порядка 5 *см*$^{-1}$. В то же время пик $\pi 1$ отделен экспериментально от $\sigma 1$ на 16 *см*$^{-1}$. Такое различие Танабе и Гондаира [102] не смогли объяснить в рамках развитой ими теории даже с учетом ширины экситонной зоны ($\Delta \sim 3$ *см*$^{-1}$). Не удалось понять также особенности формы $\sigma 2$- и $\pi 1$-полос, которые не обнаруживают ясно выраженной «красной» асимметрии, а также отсутствия в эксперименте $\pi 2$-полосы. Эти вопросы, а также детали поведения спутников $^6A_{1g}$ (^6S) $\rightarrow$ $^4T_{1g}$ (^4G)-перехода MnF_2 под давлением [98] к настоящему времени не достаточно ясны и требуют дополнительных исследований. Экситон-магнонные полосы в области $^6A_{1g}$ (^6S) $\rightarrow$ $^4T_{1g}$ (^4G)-перехода спектра поглощения MnF_2 исследованы наиболее детально как экспериментально, так и теоретически. Это связано с тем, что основное состояние иона Mn^{2+} ($3d^5$-конфигурация) — $^6A_{1g}$ и спектр спиновых волн наиболее простой, так как отсутствует спин-орбитальное взаимодействие. Для остальных же ионов группы железа (Fe^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+}) ситуация более сложная. Например, основное состояние иона Fe^{2+} возникает от $^5T_{2g}$-состояния, вблизи которого имеется несколько экситонных состояний. Переход к одному из них, ^5E_g, приводит к интенсивному, разрешенному по спину экситонному переходу, у которого наблюдается магнитный дипольный спутник [104]. Возможно, что в случае FeF_2 важную роль может играть спин-орбитальное взаимодействие, предложенное Холли и Сильверой [86]. Для иона Ni^{2+} наиболее под-

робно нами [21] был исследован участок спектра, соответствующий $^3A_2 \rightarrow {}^1T_2$-переходу в NiF_2 (см. рис. 6). Наряду с экситон-магнонной полосой $\nu = 20\,621$ *см*$^{-1}$ в спектре обнаружена двухмагнонная полоса, соответствующая переходу, включающему два магнона ($\nu_м$) и экситон (ν_{00}). Этот пик соответственно находится на расстоянии $2\nu_м$ от чисто электронного перехода. Подобный результат получили Ван-дер-Циль и Гугенхейм [107], которые в соединениях, содержащих ион Co^{2+}, наблюдали двухэкситонные переходы, соответствующие случаю, когда конечные возбужденные состояния обоих ионов пары соответствуют экситонным состояниям.

Особый интерес представляют экситон-магнонные переходы в спектре кубического антиферромагнетика $RbMnF_3$ [100]. Период магнитной структуры этого кристалла равен удвоенному периоду кристаллической структуры ($a_м = 2a_k$). Учитывая это обстоятельство, нетрудно показать, что параметр «спаривания» S_m равен нулю в выражении для коэффициента поглощения (8.8) на краю зоны Бриллюэна ($k = \pi/a$) и максимален на краю магнитной зоны Бриллюэна ($k = \pi/2a$) [50]. Отсюда следует, что в оптическом спектре должны преимущественно проявляться спиновые волны с энергией E ($\pi/2a$), а не E (π/a). По данным нейтронографических исследований E (π/a) $= 72$ *см*$^{-1}$, E ($\pi/2a$) $= 56$ *см*$^{-1}$. В оптическом спектре четко выделяется интервал $\Delta\nu = 56$ *см*$^{-1}$ [99, 100]. Такое совпадение хорошо согласуется с предположением об экситон-магнонной природе полос-спутников в $RbMnF_3$, тем более, что их форма и температурная зависимость спектрального положения также подтверждает эту гипотезу.

Как и в случае тетрагональных фторидов (MnF_2 и NiF_2), экситон-магнонные переходы в кубическом антиферромагнетике $RbMnF_3$, судя по интенсивности, являются электродипольными. Но в спектрах тетрагональных фторидов безмагнонные полосы обусловлены слабыми магнитодипольными переходами, а в $RbMnF_3$ они не менее интенсивны, чем электрон-магнонные спутники. Это заставляет предположить, что безмагнонные полосы уже сами по себе являются комбинированными (электрон-фононными), а полосы-спутники обусловлены переходами, при которых одновременно рождаются экситон, фонон и магнон.

Такие сложные оптические переходы реализуются и в тетрагональных антиферромагнетиках, например MnF_2. Это утверждение основано прежде всего на анализе поведения магнитных спутников во внешнем поле. Выше отмечалось, что, несмотря на коллективный, экситонный характер, магнитодипольные чистоэлектронные линии поглощения расщепляются [82] во внешнем магнитном поле $\mathbf{H} \parallel C_4$, так как электронное возбуждение мигрирует по ионам только одной подрешетки [51], а внешнее поле снимает «подрешеточное вырождение». Электронно-колебательные (электродипольные) полосы во внешнем поле $\mathbf{H}$, ориентированном вдоль C_4-оси и по напряженности меньшем H_c, не расщепляются. По-видимому, это не удивительно, так как поле $\mathbf{H} \parallel C_4$ не меняет магнитную симметрию кристалла, а взаимодействие с несимметричными относительно центра инверсии колебаниями «смешивает» электронные возбуждения обеих подрешеток, так что «подрешеточного» вырождения для таких состояний нет. Поскольку спин-волновая ветвь спектра расщепляется в поле $\mathbf{H} \parallel C_4$ на две, становится понятным поведение магнонных спутников магнитных дипольных и электрических дипольных полос. Для этого следует воспользоваться выражением, определяющим форму и спектральное положение экситон-магнонной полосы в оптическом спектре антиферромагнетика (8.8), и выражением для спектра спиновых волн в поле $H_z < H_c = \sqrt{2H_A H_E}$ и $H_z > H_c$ [101]. Результаты такого расчета иллюстрируются на рис. 26. Полосы «двойных» (экситон-магнонных) переходов — спутники магнитных дипольных линий — не должны расщепляться

во внешнем поле, так как зеемановское расщепление чисто электронного перехода компенсируется расщеплением спин-волновой ветви (см. нижнюю часть рис. 26); дублетная структура полосы при $H < H_c$ объясняется более тонкими особенностями экситон-магнонного взаимодействия [50].

Полосы же электрон-фонон-магнонных переходов (магнонные спутники электродипольных полос) должны расщепляться во внешнем поле, и это расщепление однозначно отражает поведение спин-волновой ветви

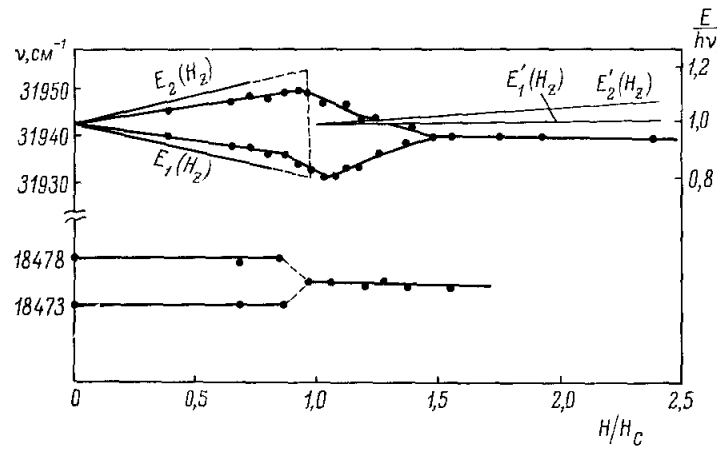

Рис. 26. Рассчитанное и измеренное влияния магнитного поля на полосы поглощения света в антиферромагнитном MnF_2 ($\nu_M = 55$ *см*$^{-1}$, $H_c \sim 9 \cdot 10^4$ *э*) [101].

спектра (верхняя часть рис. 26), так как сама электрон-фононная полоса не реагирует на включение поля $H < H_c$. Последнее связано с тем, что электронно-колебательные возбуждения, обусловленные электрическим дипольным поглощением, по-видимому, мигрируют по ионам обеих подрешеток. В связи с этим предположение [50] о том, что все наблюдаемые нами полосы в области $^6A_{1g}$ (^6S) $\rightarrow$ $^4T_{2g}$ (^4D)-перехода MnF_2 [80], которые не расщеплялись в поле ниже критического, являются экситон-магнонными, вряд ли можно считать обоснованным. Особенно если учесть, что почти все они наблюдаются и в парамагнитной фазе MnF_2 ($T > T_N = 68°$ K).

Из всего сказанного следует, что появление экситон-магнонных полос поглощения обычно для спектров ионов переходных металлов в антиферромагнитных диэлектриках. Исследование экситон-магнонных полос поглощения может дать ценную информацию об экситонах и магнонах вблизи границы зон, которую трудно получить другими методами. Более детальные исследования позволят судить о дисперсии экситонной зоны, об энергии особых точек на границе зоны Бриллюэна, о температурной зависимости энергии магнонов и о природе парного взаимодействия. Несмотря на то, что основные свойства экситон-магнонных полос понятны, некоторые трудности, связанные с их интерпретацией, есть и выше они отмечены. Во всех теоретических работах предполагается, что экситон-магнонное взаимодействие слишком мало для того, чтобы изменить законы дисперсии для экситонов и магнонов. Это утверждение, однако, требует доказательства. Кроме того, необходимо учесть влияние фононов. Не полностью ясна также природа парного взаимодействия. Поэтому невозможно в настоящее время предсказать относительную интенсивность экситон-магнонных полос для различных экситонных состояний в данном кристалле. Эти теоретические проблемы не могут, однако, быть решены без дополнительной надежной экспериментальной информации.

9. Влияние электрон-магнонного взаимодействия на безмагнонные полосы поглощения

Электрон-фононное взаимодействие проявляется не только в появлении электронно-колебательных спутников в спектре поглощения, но и приводит к уширению бесфононной линии. В магнитоупорядоченных кристаллах аналогичные эффекты возникают за счет взаимодействия электронов поглощающего центра со спиновыми волнами. В предыдущем разделе речь шла о влиянии электрон-магнонного взаимодействия на структуру спектра. Остановимся теперь на его влиянии на форму и спектральное положение безмагнонных полос поглощения.

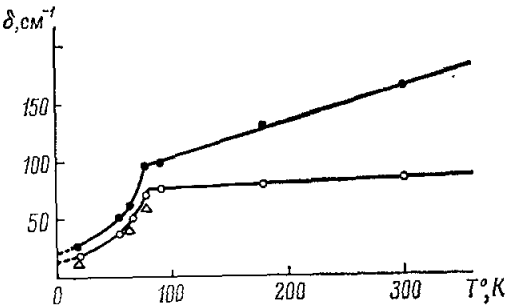

Рис. 27. Температурная зависимость полуширины C- и D-полос поглощения MnF_2 [48]. ● — C-полоса $E_\omega \perp C$ (σ-компонента); ○ — C-полоса, $E_\omega \parallel C$ (π-компонента); △ — D-полоса, $E_\omega \perp C$.

При исследовании формы безмагнонных полос поглощения света в кристалле MnF_2 нами была обнаружена аномалия температурной зависимости их ширины [48]: линейный ход выше температуры Нееля сменяется гораздо более крутой зависимостью при переходе в антиферромагнитное состояние (рис. 27). Аналогичные особенности в температурной зависимости ширин полос наблюдались затем для ряда других антиферромагнитных соединений (CoF_2 [13-16], $CoCO_3$ [29, 46] и $CoCl_2$ [29], $MnCO_3$ [47, 49]). Обнаруженная аномалия однозначно свидетельствовала об

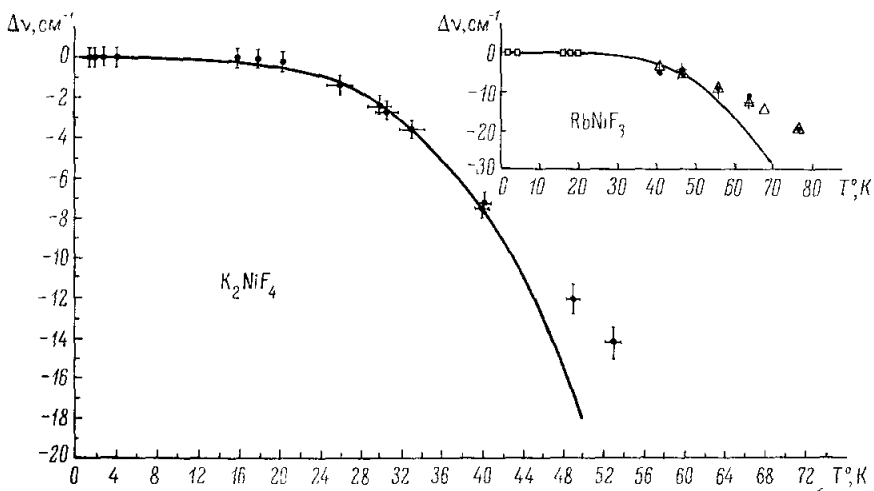

Рис. 28. Температурная зависимость сдвига частот максимумов полос поглощения в $RbNiF_3$ и K_2NiF_4 [113].

Для $RbNiF_3$: ● — $\nu_0 = 20\,459$ см⁻¹, + — $\nu_0 = 20\,485{,}5$ см⁻¹, △ — $\nu_0 = 22\,521$ см⁻¹; для K_2NiF_4: $\nu_0 = 23\,579{,}2$ см⁻¹; $\Delta\nu = \nu_T - \nu_0$ (ν_T и ν_0 — частоты полосы при температуре $T = 1{,}3$ и 20° K соответственно). В интервале $T = 1{,}3$—20° K сдвиг отсутствует, точки для всех полос $RbNiF_3$ совпадают при данной температуре и обозначены □.

определяющей роли электрон-магнонного взаимодействия в формировании контуров полос поглощения антиферромагнитных кристаллов и стимулировала появление теоретических работ, посвященных этому вопросу.

В. А. Попов [108-110] рассмотрел влияние спиновых волн на форму экситонных (безмагнонных) полос поглощения (см. также [110]). а М. А. Кривоглаз и Г. Ф. Левенсон [111, 112] построили теорию формы полос поглощения света локальными центрами в магнитоупорядоченных кристаллах. Качественно результаты теоретических работ состоят в том, что температурная зависимость ширины и частоты оптической полосы (в области $T \ll T_N$) может быть описана степенной функцией, показатель которой меняется от 5/3 до 4 в зависимости от силы электрон-магнонного взаимодействия и характера упорядочения (ферро- или антиферромагнитное).

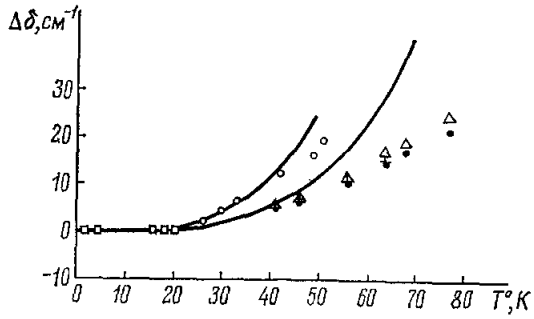

Рис. 29. Температурная зависимость уширения $\Delta\delta = \delta_T - \delta_0$ полос поглощения в $RbNiF_3$ и K_2NiF_4 [113].

Для $RbNiF_3$: ● — $\nu_0 = 20\ 458{,}4$ *см*$^{-1}$, + — $\nu_0 = 20\ 485{,}5$ *см*$^{-1}$, Δ — $\nu_0 = 22\ 521$ *см*$^{-1}$; для K_2NiF_4: ○ — $\nu_0 = 23\ 579{,}2$ *см*$^{-1}$ (δ_T и δ_0 — полуширины полос при температуре $T = 1{,}3$ и 20° К соответственно). В интервале $T = 1{,}3 - 20°$ К полосы не уширяются, точки для всех полос совпадают при данной температуре и обозначены □. Сплошные кривые — теоретический расчет по формуле (9,2) при $n = 4$.

С целью проверки результатов теории было предпринято экспериментальное исследование температурной зависимости спектрального положения и ширины узких полос поглощения в спектрах кристаллов соединений никеля с различной магнитной структурой (NiF_2, $RbNiF_3$ и K_2NiF_4) [113]. На рис. 28 и 29 приведены температурные зависимости сдвига $\Delta\nu = \nu_T - \nu_0$ и уширения $\Delta\delta = \delta_T - \delta_0$ нескольких безмагнонных полос поглощения. Частоты полос определены с точностью $\pm 0{,}2$ *см*$^{-1}$, погрешность в определении полуширины $\pm 0{,}6$ *см*$^{-1}$. Во всей исследованной температурной области как сдвиг, так и изменение полуширины для всех полос одного кристалла описываются едиными зависимостями (см. рис. 28, 29), которые можно представить формулами [110]

$$\nu_T = \nu_0 + aT^l, \tag{9,1}$$

$$\delta_T = \delta_0 + bT^n. \tag{9,2}$$

Сравнение с экспериментальными данными, которое наиболее тщательно удалось провести для случая K_2NiF_4 (см. рис. 28), показало, что сдвиг всех исследованных безмагнонных полос поглощения в области низких температур $T \leqslant 40°$ К пропорционален T^4 ($l = 4$ в формуле (9,1), коэффициент a изменяется от кристалла к кристаллу). На рис. 28 сплошные кривые теоретически рассчитаны по формуле (9,1) при $l = 4$. Значения коэффициентов a для исследованных полос приведены в табл. II. При повышении температуры изменение становится более плавным и в пределах погрешности эксперимента может быть пропорционально $T^{5/2}$ или T^3. Полученный результат для $T \leqslant 40°$ К согласуется с теоретическими выводами, полученными Поповым (см. [109, 110]). В рамках предложенной им модели уширение полосы происходит в результате взаимодействия экситона с магнонами через так называемое «обменное спин-орбитальное взаимодействие», т. е. орбитальное возбуждение иона, поглотившего свет (экситон), рассеивается на спиновых возбуждениях соседних ионов, связанных обменным взаимодействием с возбужденным ионом. Естественно, уширение полосы, обусловленное этим механизмом, должно зависеть от константы обменного взаимодействия Θ_N. Константа a в формуле (9,1)

имеет обменную природу [109]:

$$\nu_T - \nu_0 = aT^4 = M(T_N)\left(\frac{T}{T_N}\right)^4, \tag{9,3}$$

где $M(T_N) = aT_N^4 = 7330\ см^{-1} = 0{,}9\ эв$ для K_2NiF_4. В этом приближении [109]

$$M(T_N) \approx \frac{T_N^4}{\Theta_N^3} \approx T_N\left(\frac{T_N}{\Theta_N}\right)^3, \tag{9,4}$$

откуда обменная константа $\Theta_N \sim 5{,}5\cdot 10^{-3}$ *эв*, что по порядку совпадает с оценочными расчетами обменных интегралов [114].

Таблица II

Характеристика исследованных оптических полос в кристаллах, содержащих Ni^{2+} [113]

Соединение	Переход	ν_0, $см^{-1}$	δ_0, $см^{-1}$	a, 10^{-6} $см^{-1}/град^4$	b, 10^{-6} $см^{-1}/град^4$
$RbNiF_3$	$^3A_{2g} \to {}^1T_{2g}^a$	20 458,4	10	1,2	1,7
	$^3A_{2g} \to {}^1T_{2g}^a$	20 485,5	12,5	1,2	1,7
	$^3A_{2g} \to {}^3T_{1g}^b$	22 521	25	1,2	1,7
K_2NiF_4	$^3A_{2g} \to {}^3T_{1g}^b$	23 579,2	15,5	2,9	4,1

ν_0 и δ_0 — частота и полуширина полос.

Уширение полос измеряется с большей погрешностью, поэтому при низких температурах труднее установить однозначно показатель в формуле (9,2). Можно утверждать, что n лежит в пределах от 5/2 до 4. Однако линейная зависимость между сдвигом и уширением во всей исследуемой области температур для всех безмагнонных полос поглощения [113] дает основание предположить, что сдвиг и уширение описываются одним и тем же законом ($l = n$). Этот экспериментальный результат также согласуется с выводами теории [110]. В табл. II приведены коэффициенты a и b в формулах (9,1) и (9,2) для всех исследуемых полос при $l = n = 4$ в интервале температур $1{,}3° \leqslant T \leqslant 4{,}2°$ K. Следует отметить, что во всей температурной области хорошего согласия с теорией нельзя ожидать, так как она развита, строго говоря, лишь для очень низких температур ($T \leqslant 0{,}1T_N$), где справедливо спин-волновое приближение. Однако полученное согласие экспериментальных результатов с выводами теории можно считать доказательством правильности высказанного предположения о том, что рассмотренный Поповым механизм «обменного спин-орбитального» взаимодействия определяет реальное уширение полос.

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этом обзоре рассмотрены лишь особенности поглощения света в антиферромагнитных диэлектриках. В широкой области исследований взаимодействия света с магнитоупорядоченными кристаллами затронутые вопросы изучены наиболее детально с экспериментальной точки зрения, и теоретическая интерпретация их наиболее близка к завершению. И хотя некоторые детали механизма поглощения света в магнитоупорядоченных кристаллах поняты еще не полностью, все же его уже сейчас можно рассматривать как обоснованный метод исследования структуры экситонных и спин-волновых зон.

К обсуждавшимся выше вопросам вплотную примыкают исследования поглощения в дальней инфракрасной области — как резонансного, обусловливающего возбуждение наиболее низкочастотных спиновых волн с нулевым квазиимпульсом (антиферромагнитный резонанс), так и нерезонансного, двухмагнонного, обусловливающего одновременное возбуждение двух спиновых волн с максимальной частотой и квазиимпульсами, соответствующими границе зоны Бриллюэна. Такие исследования уже к настоящему времени дали однозначную информацию об экстремальных значениях энергии в спектре спиновых волн ряда антиферромагнитных кристаллов. Аналогичную информацию дает изучение комбинационного рассеяния света на спиновых волнах в антиферромагнетиках, наблюдавшееся в MnF_2 и FeF_2 [115, 116] и получившее теоретическое обоснование [117, 118]. В последние годы появился ряд теоретических исследований бриллюэновского рассеяния света на спиновых волнах [119, 120, 58], которое, однако, до сих пор еще не наблюдалось экспериментально.

Мы совершенно не затрагивали вопросов, связанных с особенностями люминесценции и эффекта Фарадея в магнитоупорядоченных кристаллах, которые в последние годы интенсивно изучаются как у нас, так и за рубежом. Конечно, без детального рассмотрения этих вторичных явлений (эффекта Фарадея, люминесценции и рассеяния света) не может быть создано полное представление о взаимодействии света с магнитоупорядоченными кристаллами. Но такому рассмотрению необходимо было предпослать обсуждение результатов исследования первичного процесса — поглощения света в магнитоупорядоченных кристаллах, что мы и пытались сделать в настоящей статье.

Физико-технический институт низких температур
АН УССР, Харьков

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Бабенко, В. Л. Броуде, В. С. Медведев, А. Ф. Прихотько, ПТЭ **1**, 115 (1959).
2. В. Н. Павлов, В. В. Еременко, ПТЭ **3**, 208 (1967).
3. Б. П. Захарченя, А. А. Сибилев, Оптика и спектроскопия **12**, 616 (1962).
4. В. В. Еременко, Ю. А. Попков, Укр. фіз. ж. **8**, 88 (1963).
5. K. Aoyogi, A. Misy, S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan **18**, 1448 (1963).
6. П. Л. Капица, П. Г. Стрелков, Э. Я. Лауэрман, ЖЭТФ **8**, 276 (1938).
7. Е. С. Боровик, А. Г. Лимарь, ЖТФ **31**, 939 (1961).
8. H. A. Bethe, Ann. d. Phys. **3**, 133 (1929); Zs. Phys. **60**, 218 (1930).
9. К. Бальхаузен, Введение в теорию поля лигандов, М., «Мир», 1964.
10. Л. Оргель, Введение в химию переходных металлов, М., «Мир», 1964.
11. J. W. Stout, S. Reed, J. Am. Chem. Soc. **76**, 527 (1954).
12. J. S. Griffith, The Theory of Transition Metal Ions, Cambridge Univ. Press, London, 1961.
13. H. Kamimura, Y. Tanabe, J. Appl. Phys. **34** (2), 1239 (1963).
14. А. И. Звягин, Диссертация (ФТИНТ АН УССР, Харьков, 1966).
15. R. Newman, R. M. Chrenko, Phys. Rev. **115**, 1147 (1959).
16. А. И. Звягин, В. В. Еременко, Укр. фіз. ж. **10**, 526, 636 (1965).
17. В. И. Пересада, Е. С. Сыркин, Тр. Физ.-тех. ин-та низких температур АН УССР (Харьков), вып. 2, 335 (1968).
18. J. P. van der Ziel, H. J. Guggenheim, Bell Telephone Laboratories, New Jersey, Preprint.
19. R. Pappalardo, J. Chem. Phys. **31**, 1050 (1959).
20. В. В. Еременко, Докторская диссертация (ФТИНТ АН УССР, Харьков, 1966).
21. А. И. Беляева, В. В. Еременко, Н. Н. Михайлов, В. Н. Павлов, С. В. Петров, ЖЭТФ **50**, 1472 (1966).
22. M. Balkanski, P. Moch, G. Pariset, Compt. rend. **258**, 2785 (1964).

23. M. B. Balkanski, P. Moch, M. K. Teng, J. Chem. Phys. **46**, 1621 (1967).
24. В. В. Еременко, А. И. Беляева, ФТТ **5**, 2877 (1963).
25. Г. Бете, Квантовая механика, М., «Мир», 1965.
26. J. H. van Vleck, Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities Oxford University Press, London, 1932.
27. A. D. Liehr, C. J. Ballhausen, Phys. Rev. **106**, 1161 (1957).
28. В. В. Еременко, А. И. Звягин, ФТТ **6**, 1013 (1964).
29. А. И. Звягин, В. В. Еременко, И. В. Скоробогатова, Укр. фіз. ж. **11**, 520 (1966).
30. J. R. Ferraro, A. Walker, J. Chem. Phys. **42**, 1278 (1965).
31. D. S. McClure, J. Chem. Phys. **39**, 2850 (1963).
32. J. Ferguson, H. J. Guggenheim, Y. Tanabe, J. Appl. Phys. **36**, 1046 (1965).
33. W. H. Brumage, Ch. R. Yarger, Ch. C. Lin, J. Appl. Phys. **35**, 994 (1964).
34. W. H. Brumage, Ch. R. Yarger, Ch. C. Lin, Phys. Rev. **133**, A765 (1964).
35. J. Ferguson, H. J. Guggenheim, Y. Tanabe, Phys. Rev. Lett. **14**, 737 (1965).
36. J. Ferguson, H. J. Guggenheim, Y. Tanabe, J. Chem. Phys. **45**, 1134 (1966).
37. J. Ferguson, H. J. Guggenheim, Y. Tanabe, J. Phys. Soc. Japan **21**, 692 (1966).
38. Б. С. Цукерблат, Ю. Е. Перлин, ФТТ **7**, 3278 (1965).
39. J. P. van der Ziel, Phys. Rev. Lett. **18**, 237 (1967); Phys. Rev. **161**, 483 (1967).
40. В. В. Еременко, В. Н. Новиков, Ю. А. Попков, ЖЭТФ **54**, 1037 (1968).
41. P. H. Cole, W. J. Ince, Phys. Rev. **150**, 377 (1966).
42. Y. Toyozawa, Progr. Theor. Phys. **20**, 53 (1958).
43. А. С. Давыдов, Э. И. Рашба, Укр. фіз. ж. **2**, 226 (1957).
44. Э. И. Рашба, Изв. АН СССР, сер. физ. **21**, 37 (1957).
45. G. Elste, Zs. Astrophys. **33**, 39 (1957).
46. В. В. Еременко, А. И. Беляева, ФТТ **6**, 3646 (1964).
47. В. В. Еременко, А. И. Беляева, ФТТ **6**, 1967 (1964).
48. А. И. Беляева, В. В. Еременко, ЖЭТФ **44**, 469 (1963).
49. А. И. Беляева, В. В. Еременко, ЖЭТФ **46**, 468 (1964).
50. R. L. Greene, D. D. Sell, W. H. Yen, A. L. Schawlow, K. M. White, Phys. Rev. Lett. **15**, 656 (1965).
51. D. D. Sell, R. L. Greene, K. M. White, Phys. Rev. **158**, 489 (1967).
52. R. Loudon, Adv. Phys. **17**, 243 (1968).
53. S. Sugano, Y. Tanabe, Technical Report of Institute of Solid State Physics (ISSP) (Tokyo), ser. A, No. 71, 1963.
54. Г. С. Кринчик, ФТТ **5**, 373 (1963).
55. Г. С. Кринчик, Г. К. Тютнева, ЖЭТФ **46**, 435 (1964).
56. K. A. Wickersheim, J. Appl. Phys. **34**, 1224 (1963).
57. K. H. Hellwege, S. Hüfner, M. Schinkmann, H. Schmidt, Phys. Lett. **12**, 107 (1964); Phys. Kondens. Materie **4**, 108 (1965).
58. И. А. Ахиезер, Ю. Л. Болотин, ЖЭТФ **53**, 267 (1967).
59. M. Balkanski, P. Mock, R. G. Schulman, J. Chem. Phys. **40**, 1897 (1964).
60. J. Knox, R. G. Schulman, S. Sugano, Phys. Rev. **130**, 512 (1963).
61. Р. В. Писарев, ФТТ **7**, 1382 (1965).
62. Р. В. Писарев, ЖЭТФ **49**, 1445 (1965).
63. Р. В. Писарев, ФТТ **8**, 2300 (1966).
64. Н. Н. Нестерова, И. Г. Синий, С. Д. Прохорова, Р. В. Писарев, Доклад на Всесоюзном семинаре по магнитному резонансу и спиновым волнам, Ленинград, январь 1967 г.
65. J. Tsujikawa, E. Kanda, J. phys. et radium **20**, 352 (1959); J. Phys. Soc. Japan **18**, 1382 (1963).
66. J. W. Stout, J. Chem. Phys. **31**, 709 (1959).
67. D. M. Finlayson, J. S. Robertson, T. Smith, R. W. H. Stevenson, Proc. Phys. Soc. **76**, 355 (1960).
68. M. E. Lines, Phys. Rev. **A137**, 982 (1965).
69. A. H. Cooke, K. A. Gehring, M. S. M. Leask, D. Smith, J. H. M. Thornley, Phys. Rev. Lett. **14**, 685 (1965).
70. А. И. Беляева, В. В. Еременко, Н. Н. Михайлов, С. В. Петров, ЖЭТФ **49**, 47 (1965).

71. W. Holloway, M. Kestigian, J. Appl. Phys. **38**, 1480 (1967).
72. А. И. Звягин, В. В. Еременко, В. И. Кутько, ФТТ **7**, 3102 (1965).
73. K. A. Wickersheim, Phys. Rev. **122**, 1376 (1961).
74. P. M. Levy, Phys. Rev. **135**, A155 (1964).
75. G. F. Koster, H. Statz, Paramagnetic Resonance, vol. 1, Acad. Press, N.Y.— Lnd., 1963.
76. Г. С. Кринчик, М. В. Четкин, ЖЭТФ **41**, 673 (1961).
77. А. И. Беляева, В. В. Еременко, В. Н. Павлов, А. В. Антонов, ЖЭТФ **53**, 1879 (1967).
78. А. И. Беляева, В. Н. Павлов, А. В. Антонов, ФТТ **10**, 683 (1968).
79. C. V. Stager, J. Appl. Phys. **34**, 1232 (1964).
80. В. В. Еременко, Ю. А. Попков, Ю. Г. Литвиненко, ЖЭТФ **47**, 1733 (1967).
81. V. V. Eremenko, Yu. A. Popkov, Physica Status Solidi **12**, 627 (1965).
82. P. G. Russel, S. D. McClure, J. W. Stout, Phys. Rev. Lett. **16**, 176 (1966).
83. T. Moriya, J. Phys. Soc. Japan **21**, 926 (1966).
84. J. W. Halley, I. Silvera, Phys. Rev. Lett. **15**, 654 (1965).
85. J. W. Halley, I. Silvera, J. Appl. Phys. **37**, 1226 (1966).
86. I. Silvera, J. W. Halley, Phys. Rev. **149**, 415 (1966).
87. S. J. Allen, R. Loudon, R. L. Richards, Phys. Rev. Lett. **16**, 463 (1966).
88. P. L. Richards, J. Appl. Phys. **38**, 1500 (1967).
89. D. L. Dexter, Phys. Rev. **126**, 1962 (1962).
90. Ч. Киттель, Квантовая теория твердых тел, М., «Наука», 1967.
91. J. W. Halley, Phys. Rev. **154**, 423, 458 (1966).
92. Y. Tanabe, T. Moriya, S. Sugano, Phys. Rev. Lett. **15**, 1023 (1965).
93. R. W. Johnston, D. C. Cronemeyer, Phys. Rev. **93**, 634 (1954).
94. R. Newman, R. M. Chrenko, Phys. Rev. **114**, 1507 (1959).
95. A. Tsuchida, J. Phys. Soc. Japan **21**, 2497 (1966).
96. S. Koide, Y. Mizuno, A. Tsuchida, Phys. Lett. **13**, 8 (1964).
97. D. D. Sell, R. L. Greene, W. M. Yen, A. L. Schawlow, R. M. White, J. Appl. Phys. **37**, 1229 (1966).
98. R. E. Dietz, A. Misetich, H. J. Guggenheim, Phys. Rev. Lett. **16**, 841 (1966).
99. А. В. Антонов, А. И. Беляева, В. В. Еременко, ФТТ **8**, 3397 (1966).
100. В. В. Еременко, Ю. А. Попков, В. Н. Новиков, А. И. Беляева, ЖЭТФ **52**, 454 (1967).
101. В. В. Еременко, Ю. А. Попков, Л. Т. Харченко, Письма ЖЭТФ **3**, 233 (1966).
102. Y. Tanabe, K. I. Gondaira, J. Phys. Soc. Japan **22**, 573 (1967).
103. D. D. Sell, J. Appl. Phys. **39**, 1030 (1968).
104. J. Tylicki, W. M. Yen, Phys. Rev. **166**, 488 (1968).
105. T. Moriya, M. Inoue, Technical Report of ISSP, ser. A, No. 302, Tokyo, Japan, 1968.
106. J. Tylicki, F. L. Scarpace, M. W. Passow, W. M. Yen, Bull. Am. Phys. Soc. **12**, 285 (1967).
107. J. P. van der Ziel, H. J. Guggenheim, Phys. Rev. **166**, 479 (1968).
108. В. А. Попов, ФТТ **8**, 3339 (1966).
109. В. А. Попов, Изв. АН СССР, сер. физ. **20**, 927 (1966).
110. В. А. Попов, А. А. Логинов, Труды X Международной конференции по физике низких температур, т. 4, Москва, 1967.
111. М. А. Кривоглаз, Г. Ф. Левенсон, ФТТ **9**, 457 (1967).
112. М. А. Кривоглаз, Г. Ф. Левенсон, ФТТ **9**, 2695 (1967).
113. А. И. Беляева, В. В. Еременко, ЖЭТФ **54**, 1303 (1968).
114. A. J. Freeman, R. E. Watson, Phys. Rev. **124**, 1439 (1961).
115. P. A. Fleury, S. P. S. Porto, R. Loudon, Phys. Rev. Lett. **18**, 658 (1967).
116. P. A. Fleury, S. P. S. Porto, L. E. Cheesman, H. J. Guggenhiem, Phys. Rev. Lett. **17**, 84 (1966).
117. T. Moriya, J. Phys. Soc. Japan **23**, 490 (1967).
118. Y. R. Shen, J. Appl. Phys. **38**, 1490 (1967).
119. Y. R. Shen, N. B. Bloembergen, Phys. Rev. **143**, 372 (1966).
120. В. С. Львов, ЖЭТФ **53**, 163 (1967).