

Температурное поведение тонкой структуры C - и E -полос поглощения в RbMnF_3 ниже температуры Нееля

© А.В. Малаховский, Т.П. Морозова*

Bar-Ilan University, Department of Chemistry,
52900 Ramat-Gan, Israel

* Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

E-mail: ise@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 3 февраля 2005 г.
В окончательной редакции 28 апреля 2005 г.)

Изучено температурное поведение параметров (ширина, положение, интенсивность) компонент тонкой структуры C [${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g({}^4G)$]- и E [${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g({}^4D)$]-полос в RbMnF_3 в интервале температур 10–70 К. В C -полосе выделены две узкие ($< 6 \text{ cm}^{-1}$) линии на расстоянии 77 и 80 cm^{-1} от экситонной линии (при $T = 10 \text{ K}$). Остальные линии в C -полосе и все линии в E -полосе имеют ширину $> 20 \text{ cm}^{-1}$. Показано, что узкие линии разрешены обменным механизмом в модели дальнего магнитного порядка и обусловлены возбуждением связанных состояний экситона и магнона, а остальные линии разрешены обменно-вибронным механизмом в модели ближнего магнитного порядка и обусловлены возбуждением связанных состояний экситона, магнона и фонона (фононы нечетные). Колебательные повторения основных экситон-магнон-фононных линий обусловлены квадратичным вибронным взаимодействием с нечетными колебаниями. Температурное поведение интенсивности и ширины линий поглощения свидетельствует о влиянии релаксации и делокализации связанных состояний на эти параметры.

PACS: 78.20.-e, 78.40.Na, 75.50.Ee

1. Введение

Поведение спектров спин-запрещенных $d-d$ -переходов, к которым относятся все $d-d$ -переходы в ионе Mn^{2+} , непосредственно связано с механизмами их разрешения по спину и четности. Спектры C [${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g({}^4G)$]- и E [${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g({}^4D)$]-полос в RbMnF_3 исследовались неоднократно. В частности, с помощью измерений в магнитном поле было показано [1], что все линии в C -полосе имеют коллективный характер (фотон поглощается обменно-связанными ионами из двух подрешеток). В то же время оставался неясным вопрос об участии колебаний в формировании спектра поглощения в магнитно-упорядочивающихся соединениях. Однако нечетные колебания (а в RbMnF_3 есть только такие: $4t_{1u} + t_{2u}$ [2]) обеспечивает эффективный механизм разрешения по четности и не могут игнорироваться. Соответственно существуют два механизма разрешения спин-запрещенных $d-d$ -переходов в магнитно-упорядочивающихся соединениях: обменный [3] и обменно-вибронный (см. [4], а также стр. 108 [5]). Оба они должны приниматься во внимание, в частности, при обсуждении природы линий C - и E -полос в RbMnF_3 . В кристаллах поглощение света обычно рассматривается в терминах квазичастиц. Мы обсудим особенности такого представления в применении к нашим экспериментальным результатам в случае, когда имеет место одновременно несколько возбуждений (электронное, магнитное и колебательное), необходимых для разрешения оптического поглощения при спин-запрещенных $d-d$ -переходах.

2. Эксперимент

Кристалл RbMnF_3 имеет перовскитную структуру с кубической симметрией O_h^1 . При $T_N = 82.5 \text{ K}$ он становится антиферромагнитным. Образец был вырезан в плоскости (100) и имел толщину 1 мм. Измерения проводились в проточном кварцевом криостате с плоскими окнами из плавленого кварца. Охлаждение обеспечивалось продувкой паров гелия из сосуда Дьюара, требуемая температура поддерживалась с точностью $\pm 0.2 \text{ K}$. Образец находился в потоке газа.

Спектры поглощения (рис. 1, 2) получены в неполяризованном свете по двухлучевой модуляционной методике [6]. Через вибрационный обтюратор на ФЭУ попеременно попадал свет, прошедший через образец и мимо образца. Сигнал с ФЭУ подавался на логарифмический усилитель. В результате переменная составляющая сигнала на выходе усилителя оказывалась пропорциональной оптической плотности образца. Такая методика имеет большие преимущества при изучении слабых линий поглощения. Благодаря этой методике, в частности, надежно зарегистрирована очень слабая экситонная линия E_0 (рис. 1, b). Оптическая ширина щели при записи спектров была $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$ в области C -полосы и $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$ в области E -полосы. Результаты измерений регистрировались компьютером. Установка создана на базе спектрографа ДФС-8.

Спектры поглощения были разложены на элементарные компоненты методом наименьших квадратов с помощью ЭВМ. Могли варьироваться не только положение, ширина и амплитуда, но и форма компонент

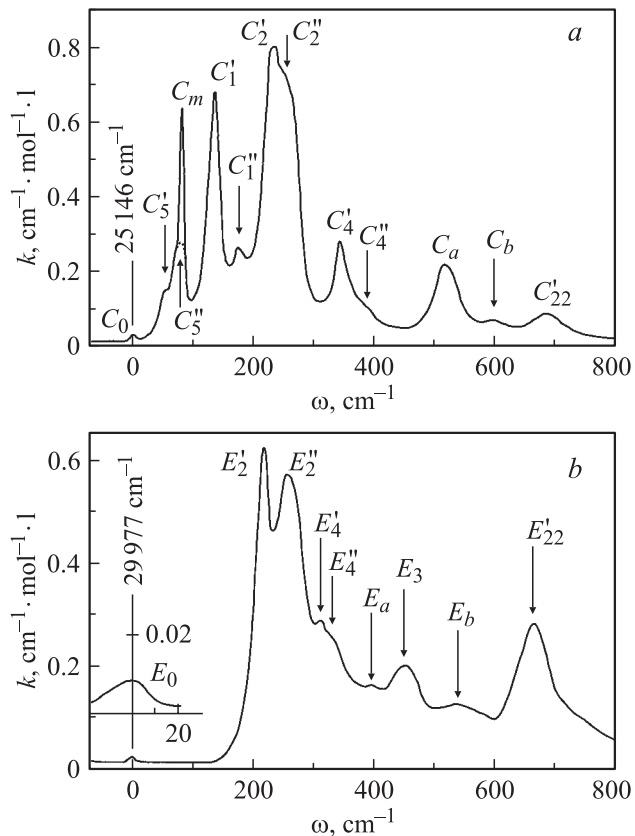


Рис. 1. Спектры C-полосы поглощения (a) и E-полосы поглощения (b) в RbMnF₃ при $T = 10$ K. Пунктиром (a) показана линия C_5'' . Отсчет энергий ведется от экситонных линий, энергии которых указаны на рисунках. На вставке (b) экситонная линия показана в увеличенном масштабе.

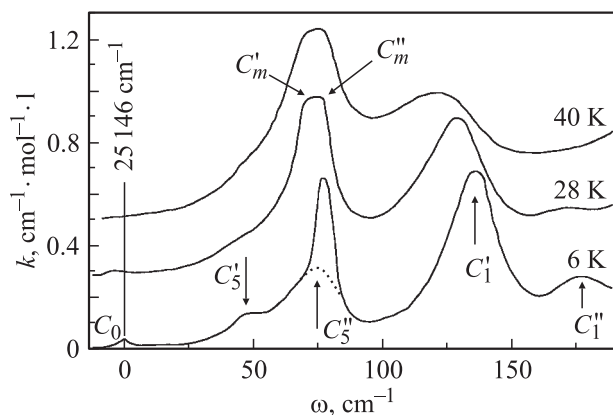


Рис. 2. Изменение участка спектра C-полосы в зависимости от температуры. Пунктиром обозначена линия C_5'' . Отсчет энергий ведется от экситонной линии, энергия которой указана на рисунке.

(от гауссовой до лоренцовой), причем независимо слева и справа от частоты максимума. Меняющаяся форма линии поглощения задавалась с помощью ряда Тейлора с конечным числом членов [7]. Установлено, в частности, что при низких температурах линия C_1' (рис. 1, a; 2)

слева хорошо описывается лоренцовой кривой, а справа — кривой, близкой к гауссовой, а линия C_4' имеет симметричную лоренцову форму.

3. Результаты измерений и интерпретация спектров поглощения

Все линии в спектре C-полосы (рис. 1, a), кроме экситонной линии C_0 , обусловлены коллективным (двух-подрешеточным) поглощением, о чем убедительно свидетельствует отсутствие расщепления этих линий в магнитном поле [1]. Для полосы E аналогичные эксперименты нам неизвестны, но, учитывая почти одинаковую интенсивность C- и E-полос (рис. 1, 2), можно достаточно надежно предположить, что E-полоса также обусловлена коллективным поглощением, так как обменное разрешение по спину значительно увеличивает интенсивность спин-запрещенных $d-d$ -полос поглощения.

Как упоминалось выше, с обменным взаимодействием связаны два механизма разрешения спин-запрещенных $d-d$ -переходов: обменный и обменно-вибрационный. В магнитно-упорядочивающихся веществах первый механизм приводит к появлению экситон-магнонных, а второй — экситон-магنون-фононных линий (фононы нечетные). Запрет по спину в обоих случаях снимается одинаково — за счет обменного взаимодействия, а запрет по четности в centrosymmetric кристаллах снимается по-разному. При обменно-вибрационном механизме он снимается вибранным взаимодействием с нечетными колебаниями, а при обменном — без участия колебаний, но вследствие нецентросимметричности поглощающей свет пары в возбужденном состоянии. Второй механизм разрешения по четности, очевидно, значительно менее эффективен, т.е. экситон-магнонные линии должны быть существенно более слабыми, чем экситон-магنون-фононные линии.

Существует две модели описания обменного разрешения электронных переходов по спину: модель дальнего порядка (рис. 3, a) и модель ближнего порядка (рис. 3, b) (по аналогии с такими же моделями описания магнитного упорядочения). В первом случае состояния иона расщепляются в эффективном обменном поле в соответствии с проекцией спина на направление упорядочения M_S . Происходит разрешение электронного перехода по проекции спина пары ионов вследствие изменения проекции спина иона, соседнего с оптически возбужденным. В такой модели, если обменное взаимодействие антиферромагнитное, „холодный“ экситон-магнонный электродипольный переход (с сохранением проекции спина пары) должен иметь энергию, большую, чем экситонный магнитодипольный переход (с изменением проекции спина пары), на величину энергии магнтона на краю зоны Бриллюэна, это расстояние должно изменяться с температурой как магнитный момент подрешетки.

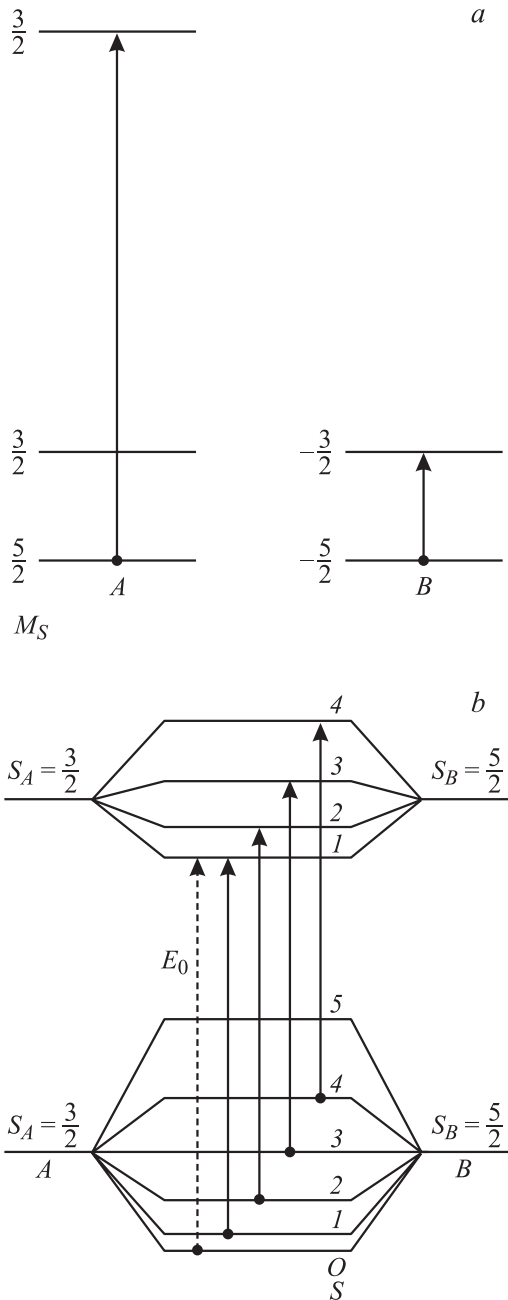


Рис. 3. Модели дальнего (а) и ближнего (b) порядка.

В модели ближнего порядка обмен пары ионов учитывается точно, а влияние остального кристалла заменяется эффективным обменным полем, которое не только расщепляет состояния пары в соответствии с проекцией полного спина пары, но и перемешивает состояния с разными полными спинами S ($\Delta S = 1$) и одинаковыми их проекциями M_S [8]. В этой модели при $T = 0$ К и магнитодипольный (с изменением S), и электродипольный (без изменения S) переходы имеют одинаковую энергию. Действительно, при $T = 0$ К нижнее, единственно заселенное состояние является суперпозицией состояний с одинаковыми значениями $M_S = 0$, но с

разными полными спинами: $S = 0$ и $S = 1$. В результате оба упомянутых перехода могут происходить с нижнего уровня.

В модели дальнего порядка интенсивность обменно-разрешенного по спину „холодного“ экситон-магнонного поглощения сильно уменьшается с ростом температуры от 0 К до T_N [9], а в модели ближнего порядка, наоборот, растет [10]. Таким образом, две обсуждаемые модели дают существенно разные пресказания. Выбор между ними поможет сделать эксперимент.

Вероятность обменно-вибронного поглощения можно представить в виде (см. [4], а также стр. 109 в [5])

$$W_{ev} = kW_eW_v, \quad 1$$

где W_e и W_v — вероятности обменного и вибронного поглощений (первая вероятность не учитывает запрета по четности, а вторая — запрета по спину), k имеет смысл связи между двумя процессами. Зависимость вероятности вибронного поглощения от температуры описывается, как известно, выражением

$$W_v \sim \text{cth}(\Omega/kT), \quad (2)$$

где Ω — частота нечетного колебания, разрешающего переход. Для нечетных колебаний в RbMnF_3 [11,12] (см. таблицу) в рассматриваемой области температур функция (2) является почти постоянной. Поэтому в первом приближении температурные зависимости интенсивностей наблюдаемых линий поглощения должны определяться обменным механизмом разрешения. Однако происхождение температурной зависимости интенсивности обменного (и обменно-вибронного) поглощения не ограничивается изменением заселенности уровней и перемешиванием состояний, как в описанных схемах (см. далее).

Если фотон поглощается атомом периодической решетки, любое из возбуждений (электронное, колебательное или спиновое) может перемещаться по кристаллу, давая начало квазичастицам: экситону, фонону или магнону. В зависимости от связи между ними квазичастицы могут существовать в свободном или связанном состоянии. Если это свободные высокоподвижные, т.е. сильно делокализованные, образования, взаимодействие между ними в расчете на один кластер, поглощающий фотон, близко к нулю; близко к нулю также и вероятность мно-

Энергии ($\Omega_1 - \Omega_5$) колебательных квантов (cm^{-1}) в RbMnF_3 , полученные из ИК-спектров при $T = 85$ К [11,12] и из оптических спектров поглощения (рис. 1 и 2)

Энергии	Тип колебаний	Поперечные		Продольные		C-полоса		E-полоса	
		$k \approx 0$	k_{\max}	$k \approx 0$	k_{\max}	C'	C''	E'	E''
Ω_1	t_{1u}	111	109	126	120	137	179	—	—
Ω_2	t_{1u}	194	193	267	224	232	264	218	261
Ω_3	t_{1u}	396	386	469	434	—	—	461	461
Ω_4	t_{2u}		311			346	390	313	320
Ω_5	t_{1u}	0	80	0	90	72	48	—	—

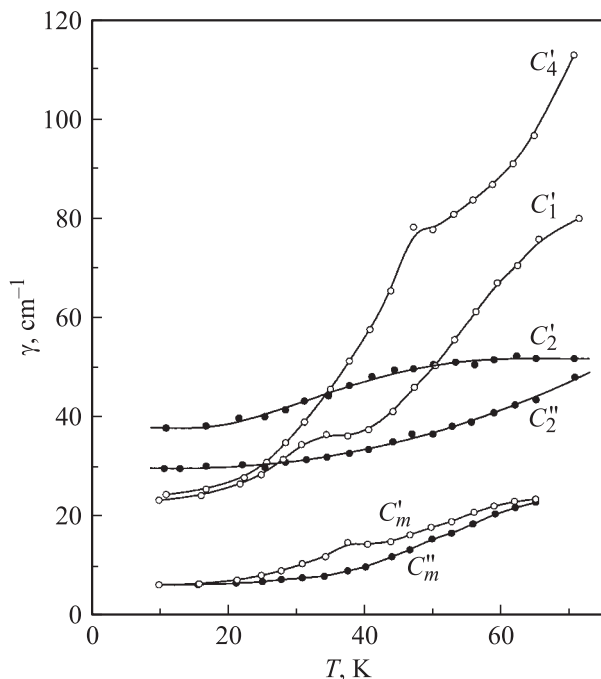


Рис. 4. Ширины линий C-полосы в зависимости от температуры.

гочастичного поглощения. (Полностью свободные квазичастицы не взаимодействуют по определению). Однако экситон, магنون и фонон могут образовать связанное локализованное и малоподвижное возбуждение, которое мало отличается от соответствующего возбуждения примеси [13–15]. Вероятность фотоперехода в устойчивое связанное состояние пропорциональна вероятности существования совмещенной конфигурации (интересующие нас возбуждения находятся на одном узле) в составе связанного состояния, которое делокализовано. Вероятность перехода в совмещенную конфигурацию описывается локальными (кластерными) моделями разрешения электронных переходов, упомянутыми выше.

Таким образом, если в периодическом кристалле наблюдается экситон-магنونное или экситон-магنون-фононное поглощение, это означает, что при поглощении фотона рождается достаточно устойчивое связанное экситон-магنونное или экситон-магنون-фононное (или безэкситонное [15]) состояние и свойства такого поглощения в первом приближении могут быть описаны локальными (кластерными) моделями. Однако даже устойчивое связанное состояние неизбежно релаксирует, распадаясь на свободные квазичастицы. Скорость этой релаксации в первом приближении равна сумме скоростей релаксации всех возбуждений, составляющих связанное состояние. Поэтому ширина экситон-магنونной линии должна быть существенно меньше ширины экситон-магنون-фононной линии. Уширение линий поглощения связано также с делокализацией связанных состояний. Делокализация приводит к преобразованию монохроматического строго локального возбуждения в

энергетическую зону квазилокальных возбуждений. Это уширение в первом приближении от температуры не зависит, тогда как релаксационное уширение сильно зависит от температуры. Сочетанием этих механизмов можно объяснить разнообразие температурных зависимостей ширины линий (рис. 4).

Полоса в районе 80 cm^{-1} в C-спектре (рис. 1, a; 2) считалась до сих пор одиночной линией. Из рис. 2 видно, что здесь присутствуют четыре линии, существенно различающихся по своим свойствам. Две из них, C'_m и C''_m , являются наиболее узкими (рис. 1, a; 4) и наименее интенсивными (рис. 5) в C-полосе. При $T = 10 \text{ K}$ они имеют энергии 77 и 80 cm^{-1} (отсчет ведется от экситонной линии C_0), близкие к энергии магнтона на краю зоны Бриллюэна (72 cm^{-1}), а интенсивность их существенно убывает при $T \rightarrow T_N$ (рис. 5). Эти свойства в соответствии с указанным выше позволяют считать линии C'_m и C''_m экситон-магنونными линиями, описываемыми в модели дальнего порядка. В то же время из рис. 6 видно, что температурные зависимости частот линий C'_m и C''_m принципиально не отличаются от таковых для упругих линий и не повторяют температурную зависимость магнитного момента M , что, казалось бы, должно следовать из модели дальнего порядка. Такое расхождение наблюдается не впервые. Например, в тригональном антиферромагнетике FeCO_3 с большой одноосной анизотропией, где экситонная линия наблюдается в широком интервале температур, расстояние между экситонной и экситон-магنونной линиями не зависит от температуры даже при $T > T_N$ [16]. На температурной зависимости ширины линии C'_m наблюдается особенность в районе 40 K (рис. 4). Приблизительно при той же температуре

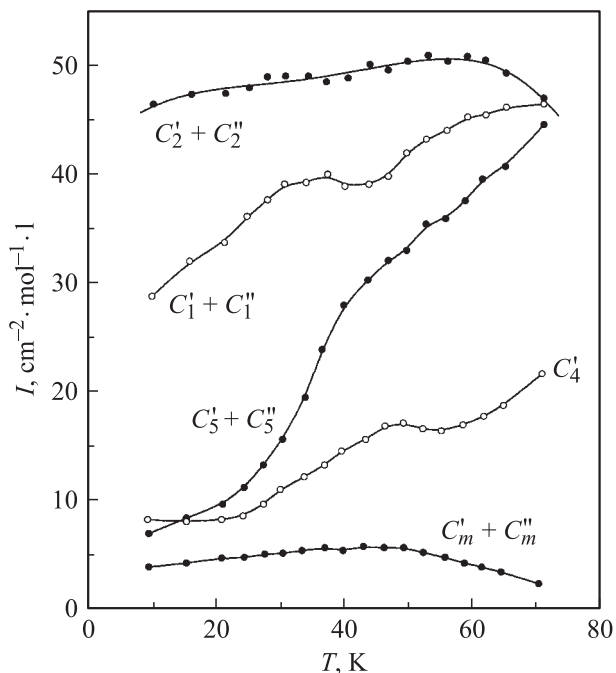


Рис. 5. Интенсивности линий C-полосы в зависимости от температуры.

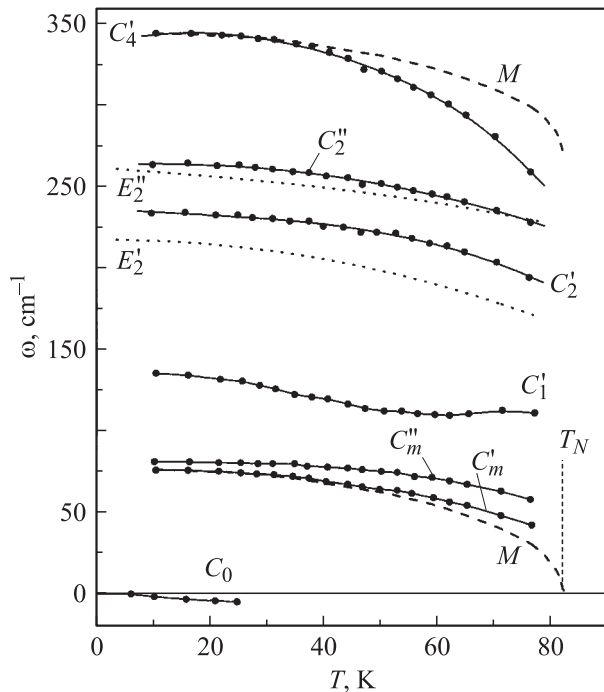


Рис. 6. Изменение частот некоторых линий в зависимости от температуры.

происходит скачок положения максимума люминесценции, который был объяснен магнитным упорядочением иона Mn^{2+} в возбужденном состоянии и окружающих ионов в основном состоянии [17]. В полосе E экситон-магنونная линия отсутствует. Все остальные линии в спектрах C - и E -полос значительно шире (рис. 1) и в большинстве значительно интенсивнее (рис. 5, 7), чем линии C'_m и C''_m , интенсивности первых в основном растут при увеличении температуры. Таким образом, все широкие линии можно считать экситон-магنون-фононными, их разрешение по спину описывается в модели ближнего порядка.

Частоты различных линий при изменении температуры меняются по-разному. Так, в интервале 10–70 К частоты линий уменьшаются на величины от 17 cm^{-1} для C''_m до 80 cm^{-1} для C'_4 (рис. 6). Данный факт свидетельствует о том, что сдвиг линий, по-видимому, обусловлен не только изменением эффективного обменного поля, но и изменением частот квазилокальных колебаний.

Разрешение $d-d$ -переходов по четности при экситон-магنون-фононном поглощении происходит вследствие перемешивания четных и нечетных электронных состояний вибранным взаимодействием с нечетными колебаниями (не равны нулю недиагональные по электронным термам матричные элементы линейной по колебательным координатам q части вибронного гамильтониана: $V \sim q$). Диагональные матричные элементы линейной части вибронного гамильтониана строго равны нулю для нечетных колебаний. Это означает, что не может

быть сдвига адиабатического потенциала в таких координатах при электронном переходе, а при разрешении электронного перехода по четности может (и должен) возбудиться только один квант нечетного колебания. Диагональные матричные элементы квадратичной части вибронного гамильтониана $V \sim q^2$ не равны нулю как для четных, так и для нечетных колебаний и могут изменяться при электронном переходе (изменяется частота колебаний). Тогда при $d-d$ -переходе может возбудиться любое нечетное число квантов нечетного колебания (напомним, что в $RbMnF_3$ есть только нечетные колебания). Если же не равны нулю и изменяются при электронном переходе матричные элементы части вибронного гамильтониана $V \sim q_1 q_2$ (где q_1 и q_2 — разные симметризованные координаты), происходит перепутывание нормальных координат (эффект Душинского [18]), и могут возникнуть линии на комбинационных колебательных частотах (с участием квантов различных колебаний) [19–21].

Если диагональное по электронному терму вибронное взаимодействие происходит с участием вырожденного электронного уровня, то адиабатический потенциал этого уровня расщепляется. Число листов расщепленной адиабатической поверхности равно степени вырождения электронного уровня [22]. Когда (как в нашем случае) есть только квадратичное вибронное взаимодействие, эти листы различаются только кривизной. Тогда происходит расщепление колебательных и соответствующих электронно-колебательных состояний согласно степени вырождения электронного уровня, т.е. при переходе $A_{1g} \rightarrow E_g$ на два состояния.

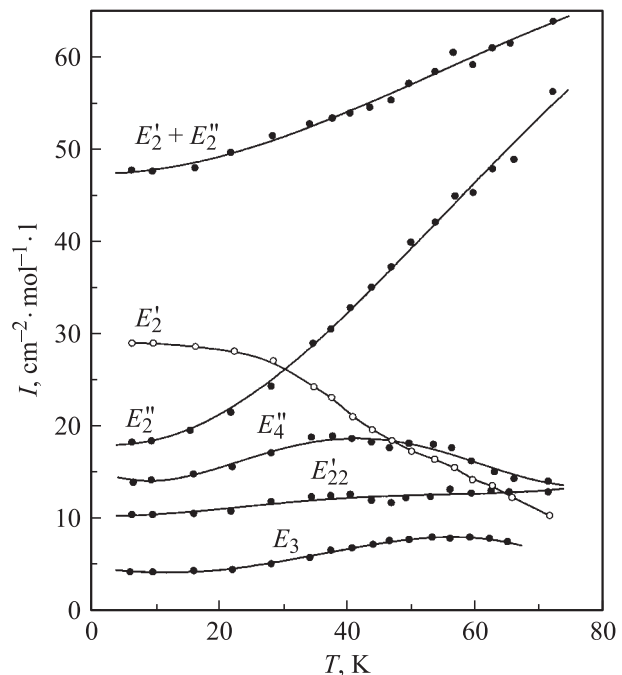


Рис. 7. Интенсивности линий E -полосы в зависимости от температуры.

Матричный элемент электродипольного перехода, разрешаемого нечетным колебанием, можно записать в виде

$$D_{if} \sim \varphi_i^* (D \Delta V_q) \varphi_f dr, \quad (3)$$

где ΔV_q — линейная часть вибронного гамильтониана, соответствующая колебательной координате q ; φ_i и φ_f — начальное и конечное электронные состояния. Чтобы интеграл (3) был отличен от нуля, представление подынтегральной функции должно содержать полносимметричное представление

$$A_{1g} \in \Gamma_i \times \Gamma_D \times \Gamma_q \times \Gamma_f. \quad (4)$$

По формуле (4) с помощью таблиц умножения представлений нетрудно определить, что в группе O_h в разрешении всех переходов, кроме $A_{1g}, A_{2g} \rightarrow A_{1g}, A_{2g}$, с симметричной точки зрения одинаково эффективны колебания t_{1u} и t_{2u} (для переходов $A_{1g} \rightarrow A_{1g}$ и $A_{2g} \rightarrow A_{2g}$ активно колебание t_{1u} , а для переходов $A_{1g} \rightarrow A_{2g}$ — колебание t_{2u}). С помощью (3) можно также определить (см. стр. 75 в [5]) ориентацию компонент активных колебаний относительно вектора \mathbf{E} световой волны. Так, в группе O_h при переходах $A_{1g}, A_{2g}, E_g \rightarrow A_{1g}, A_{2g}, E_g$ активны компоненты колебаний (t_{1u} и t_{2u}) $q \parallel \mathbf{E}$, а при переходах $A_{1g}, A_{2g}, E_g \rightarrow T_{1g}, T_{2g}$ — $q \perp \mathbf{E}$, т. е. активны и колебания вдоль направления распространения света. При переходах $T_{1g}, T_{2g} \rightarrow T_{1g}, T_{2g}$ активны все компоненты упомянутых колебаний. Таким образом, при рассматриваемых переходах $A_{1g} \rightarrow A_{1g}, E_g$ активны только поперечные колебания, и наблюдаемое расщепление экситон-магнотон-фононных переходов (линии со штрихом и двумя штрихами на рис. 1 и 2) следует отнести к расщеплению вибронных функций в возбужденном состоянии вследствие квадратичного диагонального вибронного взаимодействия с состоянием E_g . Более того, в отличие от прямого поглощения ИК-фотонов коллективными колебаниями решетки, когда возникает понятие поперечных и продольных распространяющихся колебаний, в нашем случае это понятие теряет смысл. Действительно, оптический фотон, как отмечалось выше, при его поглощении создает локальное связанное состояние электронного, колебательного и магнитного возбуждений. При этом имеет смысл только взаимная ориентация колебаний и электрического вектора световой волны.

В модели ближнего порядка, как показано выше, магнитодипольный чисто экситонный переход (с изменением спина) и электродипольный переход (без изменения спина) имеют при $T = 0$ К одинаковую энергию, если не учитывать разрешение по четности колебаниями. Следовательно, энергии экситон-магнотон-фононных линий, отсчитываемые от C_0 (или E_0), должны быть равны энергиям локальных колебательных возбуждений в составе связанных состояний. В качестве исходных данных для идентификации линий можно использовать частоты свободных кристаллических фононов RbMnF₃, полученные из ИК-спектров поглощения (см. таблицу). Эти частоты можно, разумеется, использовать только

как ориентировочные величины, так как обсуждаемые колебания относятся к возбужденному электронному состоянию атома и связаны с этим динамическим дефектом пространственно, т. е. являются локальными, а точнее, квазилокальными колебаниями. Полученная идентификация представлена в таблице (линии пронумерованы в соответствии с номерами активных колебаний). При С-переходе вследствие наличия в кристаллическом поле симметрии O_h двух состояний 4E_g и ${}^4A_{1g}$ с одинаковой энергией квадратичное вибронное взаимодействие вносит дополнительные изменения в частоты квазилокальных колебаний при электронном переходе. В спектре С-полосы проявились также колебания с частотами из области акустических колебаний (C'_5 и C''_5 на рис. 2). Но это, конечно, не коллективные кристаллические колебания, а квазилокальные колебания в области поглощающего свет кластера со спектром, отличным от спектра истинных акустических колебаний кристалла.

Изменение колебательных частот при электронном переходе свидетельствует об изменении также и колебательных волновых функций, что приводит к появлению дополнительных линий вследствие возбуждения нечетного числа ($n > 1$) квантов нечетных колебаний. В пределах экспериментальной погрешности энергии $C'_{22} = 3\Omega'_2$ и $E'_{22} = 3\Omega'_2$, где Ω'_2 определено по линиям C'_2 и E'_2 соответственно (см. таблицу). Повторения экситон-магнотонных линий с интервалом $470\text{--}480\text{ cm}^{-1}$ ($2\Omega'_2$) наблюдаются в RbMnF₃ в полосах поглощения ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ и ${}^4T_{2g}$ [23]. Идентификация линий C_a, C_b, E_a и E_b не столь определена. Если предположить, что $C_a = 3\Omega'_1$, $C_b = 3\Omega''_1$, получаем $\Omega'_1 = 173\text{ cm}^{-1}$, $\Omega''_1 = 200\text{ cm}^{-1}$, что заметно отличается от частот, определенных из основных линий (см. таблицу). Более хорошие количественные результаты дает идентификация $C_a = C'_2 + 2\Omega'_1$, $C_b = C''_2 + 2\Omega''_1$, где $\Omega'_1 = 144\text{ cm}^{-1}$, $\Omega''_1 = 168\text{ cm}^{-1}$ (ср. с данными таблицы). Такая идентификация означает повторение линий на комбинационных частотах, что свидетельствует о присутствии эффекта Душинского. Если предположить, что $E_a = 3\Omega'_1$, $E_b = 3\Omega''_1$, то получаем $\Omega'_1 = 132\text{ cm}^{-1}$, $\Omega''_1 = 180\text{ cm}^{-1}$, что хорошо согласуется с частотами, определенными из С-полосы. Однако в E-спектре нет основных линий на этих частотах, поэтому появление линий на более высоких гармониках сомнительно. Представление этих линий аналогично C_a и C_b в виде комбинации колебаний $E_a = E'_2 + 2\Omega'_1$, $E_b = E''_2 + 2\Omega''_1$ дает $\Omega'_1 = 90\text{ cm}^{-1}$, $\Omega''_1 = 140\text{ cm}^{-1}$.

В заключение вернемся к температурной зависимости интенсивности. Если бы эта зависимость определялась, как описано выше, только заселенностью и перемешиванием компонент обменного расщепления, то интенсивности всех экситон-магнотон-фононных линий изменялись бы с температурой одинаково (в рассматриваемой области температур). Однако на самом деле это не так (см. рис. 5 и 7). В [15] (стр. 123) показано, что интенсивность рассматриваемого поглощения и ее

изменение с температурой зависят от скорости релаксации связанного состояния возбуждений. В частности, вероятность обменно-вибронного поглощения при учете только прямой релаксации в фононный резервуар может быть описана формулой

$$W_{ev} = W_0 \{V(J)[1 - \exp(-J/kT)]^{-1} + V(\Omega)[1 - \exp(-\Omega/kT)]^{-1}\}^{-1} \text{cth}(\Omega/2kT). \quad (5)$$

Здесь W_0 — вероятность обменно-вибронного перехода в полностью стабильное связанное экситон-магнотон-фононное состояние с учетом заселенности и перемешивания компонент обменного расщепления, J и Ω — энергии магнитного и колебательного возбуждений, $V(J) \sim B_J J f(J)$ и $V(\Omega) \sim B_\Omega \Omega f(\Omega)$ — параметры, характеризующие взаимодействие соответствующего возбуждения с кристаллическими фононами, B_J и B_Ω — коэффициенты Эйнштейна для вынужденного излучения фонона, $f(J)$ и $f(\Omega)$ — плотности фононных состояний. Вероятность релаксации электронного возбуждения, соответствующего запрещенному переходу, очень мала как при излучении фотона, так и при распаде на фононы, поэтому в (5) она не учтена. Формула (5) справедлива при достаточно большой скорости релаксации (см. стр. 123 в [5]). При малой скорости релаксации

$$W_{ev} = W_0 \text{cth}(\Omega/2kT). \quad (6)$$

Из (5) видно, что, во-первых, вероятность поглощения уменьшается при увеличении связи магнитных и колебательных возбуждений с кристаллическими фононами, а во-вторых, ее зависимость от температуры связана с соотношением скоростей релаксации этих возбуждений (слагаемые в скобках в (5)). Параметры $V(J)$ и $V(\Omega)$ зависят не только от коэффициентов Эйнштейна, но и от плотности фононных состояний на частотах соответствующих возбуждений, которые, кроме того, изменяются при электронных переходах. Именно поэтому температурные зависимости интенсивности спин-запрещенных $d-d$ переходов как при $T < T_N$, так и при $T > T_N$ очень разнообразны и не описываются формулой (6). Примером такой ситуации может служить различие температурных зависимостей интенсивностей линий E'_2 и E''_2 (рис. 7). В то же время в примесных кристаллах, где магнитных возбуждений, связанных с обменом, нет вообще, а связь локальных колебаний примеси с кристаллическими фононами слаба, интенсивность следует формуле (2).

Необходимо отметить, что ряд связанных состояний, в том числе и экситон-магнотон, которые возникают при C -переходе, не образуется при E -переходе и наоборот (рис. 1, см. также таблицу). Спектры C - и E -полос при $\omega > 200 \text{ cm}^{-1}$ качественно аналогичны, а спектр при $\omega < 200 \text{ cm}^{-1}$, наблюдающийся в C -полосе, в E -полосе отсутствует. На основании этого можно было бы предположить, что спектр в C -полосе при $\omega < 200 \text{ cm}^{-1}$ обусловлен переходом ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$. Однако экситонная

линия ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$, обнаруженная в K_2MnF_4 на расстоянии 350 cm^{-1} от экситона ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g({}^4G)$, качественно не меняет спектр C -полосы [24]. Из этого следует, что практически весь спектр C -полосы связан с переходом ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g$, а различие C - и E -полос поглощения обусловлено различной величиной связи квазичастиц и скорости их релаксации при соответствующих переходах.

4. Заключение

Изучено температурное поведение параметров (ширина, положение, интенсивность) компонент тонкой структуры $C[{}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g({}^4G)]$ - и $E[{}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g({}^4D)]$ -полос в RbMnF_3 в интервале температур 10–70 К. Идентифицированы экситон-магнотонные и экситон-магнотон-фононные линии поглощения. Показано, что экситон-магнотонные линии разрешены обменным механизмом в модели дальнего магнитного порядка и обусловлены возбуждением связанных состояний экситона и магнотона, а экситон-магнотон-фононные линии разрешены обменно-вибронным механизмом в модели ближнего магнитного порядка и обусловлены возбуждением связанных состояний экситона, магнотона и фонона (фононы нечетные). Колебательные повторения основных экситон-магнотон-фононных линий обусловлены квадратичным вибронным взаимодействием с нечетными колебаниями. Частоты локальных колебаний в возбужденном электронном состоянии отличаются от частот коллективных колебаний кристалла и расщепляются вследствие квадратичного вибронного взаимодействия с дважды вырожденным электронным состоянием E_g . Температурное поведение интенсивности и ширины линий поглощения свидетельствует о влиянии релаксации и делокализации связанных состояний на эти параметры. Не все связанные состояния, наблюдающиеся в спектре C -полосы, проявляются в E -полосе (и наоборот), что может быть объяснено различием скорости релаксации и силы связи таких состояний при соответствующих электронных переходах.

Список литературы

- [1] V.V. Eremenko, V.P. Novikov, E.G. Petrov. J. Low Temp. Phys. **16**, 5/6, 431 (1974).
- [2] G.R. Hunt, C.H. Perry, J. Ferguson. Phys. Rev. A **134**, 3, 688 (1964).
- [3] Y. Tanabe, T. Moriya, S. Sugano. Phys. Rev. Lett. **15**, 6, 1023 (1965).
- [4] A.V. Malakhovskii. Solid State Commun. **60**, 7, 591 (1986).
- [5] А.В. Малаховский. Избранные вопросы оптики и магнитооптики соединений переходных элементов. Наука, Новосибирск (1992). 222 с.
- [6] А.В. Малаховский, В.С. Филимонов, Е.А. Гончаров. Препринт № 434 Ф. ИФ СО АН СССР, Красноярск (1987). 26 с.
- [7] А.П. Кучеров. ЖПС **41**, 1, 79 (1984).
- [8] В.В. Дружинин, Р.В. Писарев, Г.А. Карамышева. ФТТ **12**, 8, 2239 (1970).

- [9] T. Fujiwara, W. Gebhardt, K. Petanides, Y. Tanabe. *J. Phys. Soc. Jap.* **33**, 1, 39 (1972).
- [10] I. Harada, K. Motizuki. *Solid State Commun.* **11**, 1, 171 (1972).
- [11] C.H. Perry, E.F. Young. *J. Appl. Phys.* **38**, 12, 4616 (1967).
- [12] E.F. Young, C.H. Perry. *J. Appl. Phys.* **38**, 12, 4624 (1967).
- [13] Э.И. Рашба. *ЖЭТФ* **54**, 2, 542 (1968).
- [14] М.А. Кожушнер. *ЖЭТФ* **60**, 1, 220 (1971).
- [15] Yu.B. Gaididei, V.M. Loktev. *Phys. Stat. Sol. (b)* **62**, 2, 709 (1974).
- [16] В.В. Еременко, Ю.Г. Литвиненко, А.А. Моторная, В.И. Мятлик, В.В. Шапиро. *ЖЭТФ* **65**, 3, 1227 (1973).
- [17] E.W. Prohovsky, W.W. Holloway, jr., M. Kestigian. *J. Appl. Phys.* **36**, 3, 1041 (1965).
- [18] F. Dushinskii. *Acta Physicochim. URSS* **7**, 4, 551 (1937).
- [19] M. Wagner. *J. Chem. Phys.* **41**, 12, 3939 (1964).
- [20] А.В. Лукашин. *Опт. и спектр.* **32**, 4, 661 (1972).
- [21] Б.Д. Файнберг. *Опт. и спектр.* **52**, 6, 1099 (1982).
- [22] И.Б. Берсукер, В.З. Полингер. *Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах.* Наука, М. (1983). 336 с.
- [23] E.I. Solomon, D.S. McClure. *Phys. Rev. B* **9**, 11, 4690 (1974).
- [24] R.W. Schwartz, J.A. Spencer, W.C. Yeakel, P.N. Schatz, W.G. Maisch. *J. Chem. Phys.* **60**, 7, 2598 (1974).