

# Экситон-магнонные взаимодействия в монокристаллах $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$

© Н. Миронова-Улмане, В. Скворцова, А. Кузьмин, И. Силдос\*

Институт физики твердого тела, Латвийский университет,  
LV-1063 Рига, Латвия

\* Институт физики, EE-2400 Тарту, Эстония

E-mail: ulman@latnet.lv

Влияние химического состава и температуры на экситон-магнонные взаимодействия в монокристаллах  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  исследовалось по оптическим спектрам поглощения в области магнито-дипольного  ${}^3A_{2g}(G) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$  и электро-дипольного  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1E_g(D)$  переходов. Две бесфоннные линии,  $\sim 7800$  и  $\sim 7840 \text{ cm}^{-1}$ , расположенные с низкоэнергетической стороны магнито-дипольной полосы, были приписаны чисто экситонному переходу и экситон-одномагнонному переходу в центре зоны Бриллюэна. Интенсивность экситон-одномагнонного пика быстро уменьшается с ростом концентрации ионов магния и/или ростом температуры: пик полностью исчезает при  $T = 6 \text{ K}$  для  $c < 0.95$  и при  $130 \text{ K}$  для  $c \geq 0.99$ . Таким образом, вклад длинноволновых магнонов в спектрах оптического поглощения  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  становится пренебрежимо малым при температурах, существенно меньших температуры антиферромагнитного упорядочения — точки Нееля  $T_N$ . Этот результат можно объяснить существенным уменьшением характеристической длины спин-спиновых взаимодействий при увеличении концентрации диамагнитных примесных ионов магния (статическое разупорядочение) и/или при увеличении амплитуды термических колебаний атомов (динамическое разупорядочение). В то же время пик  $14500 \text{ cm}^{-1}$ , расположенный в области электро-дипольного перехода и соответствующий возбуждению экситона и двух магнонов на краю зоны Бриллюэна, наблюдается вплоть до температуры Нееля. Это объясняется чувствительностью коротковолновых магнонов к близкому магнитному порядку, сохраняющемуся до  $T_N$ .

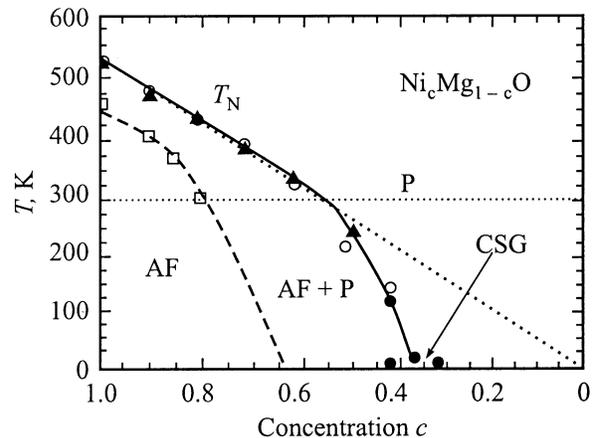
Настоящая работа частично финансировалась грантами Латвийского правительства (N 01.0806 и 01.0821) и научного фонда Эстонии (N 3453).

Чистый оксид никеля  $\text{NiO}$  является антиферромагнетиком 2-го типа с температурой Нееля  $T_N = 523 \text{ K}$ . При замещении части ионов никеля ионами магния происходит образование непрерывного ряда твердых растворов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  [1]. Магнитная фазовая диаграмма системы  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ , установленная ранее методами упругого рассеяния нейтронов [1] и SQUID магнетометрии [2], указывает на существование четырех областей (рис. 1) [1]: 1) область гомогенного антиферромагнетика ( $0.63 \leq c \leq 1$ ), 2) область кластерного антиферромагнетика ( $0.4 \leq c < 0.63$ ), 3) область типа спинового стекла ( $0.25 \leq c < 0.4$ ) и 4) область парамагнетика ( $c \leq 0.2$ ). Необходимо отметить, что оба экспериментальных метода [1,2] чувствительны к дальнему магнитному порядку. Микроскопические исследования [3] влияния состава и температуры на доменную структуру монокристаллов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  позволили получить дополнительную информацию. Было установлено [3], что доменная структура наблюдается при температурах существенно ниже  $T_N$  (рис. 1) и является более чувствительной к составу твердых растворов, чем значение температуры Нееля. Магнитный порядок в твердых растворах  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  также исследовался методами оптического поглощения [4], люминесценции [5] и рамановского рассеяния [6].

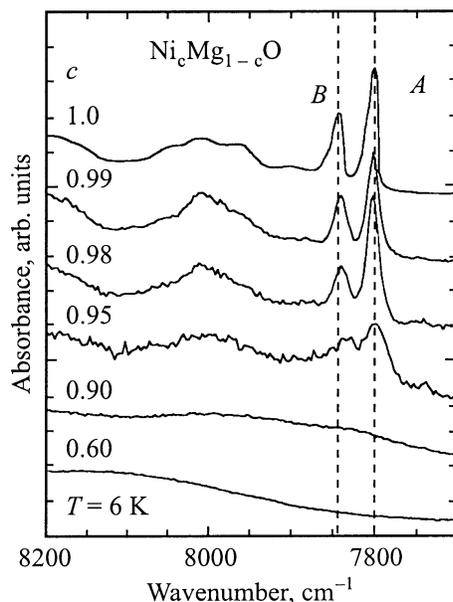
В настоящей работе исследован вклад экситон-магнонных взаимодействий в оптические спектры поглощения монокристаллов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ . Основное внимание уделено зависимости одномагнонного и двухмагнонного вкладов от состава твердых растворов и температуры.

## 1. Образцы и методика измерений

Монокристаллы  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  были выращены на подложках  $\text{MgO}$ , ориентированных в плоскости (100), по методу химических транспортных реакций [7,8]. Образцы имели зеленоватую окраску, интенсивность которой зависела от содержания никеля и изменялась от зеленой для  $c = 1$  до светло-зеленой для малых



**Рис. 1.** Магнитная фазовая диаграмма твердых растворов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ , полученная методом упругого рассеяния нейтронов [1] и SQUID магнетометрии [2]. Область бесконечного антиферромагнитного кластера [3] показана светлыми квадратами. P — область парамагнитной фазы, AF — область антиферромагнитной фазы и CSG — область кластерного спинового стекла.



**Рис. 2.** Низкоэнергетическая часть магнито-дипольной полосы поглощения  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$  в монокристаллах  $Ni_cMg_{1-c}O$  при  $T = 6$  К. Пики, соответствующие чистому экситонному переходу и экситон-одномагнному переходу, обозначены А и В соответственно.

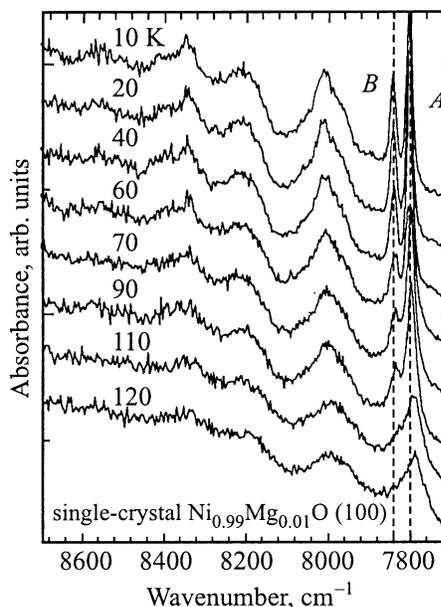
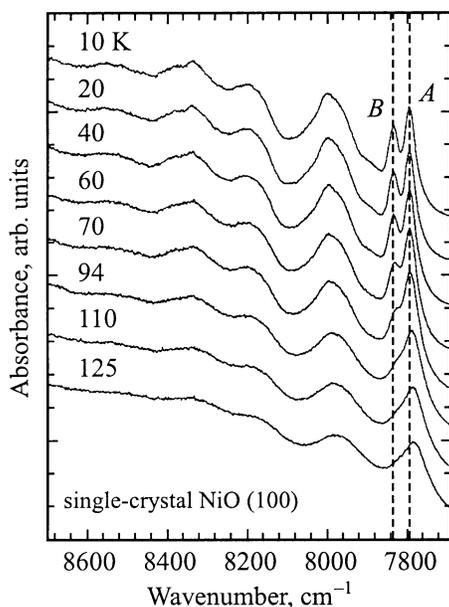
значений  $c$ . Химический состав твердых растворов контролировался методом нейтронно-активационного анализа [9]: содержание никеля соответствовало стехиометрическому составу в пределах  $\pm 0.01\%$ . Оптические спектры поглощения измерялись на двухлучевом спектрофотометре Jasco V-570, использующем

вольфрамовую лампу в качестве источника. Спектры поглощения регистрировались фотоумножителем и фотоэлементом PbS в диапазоне энергий 11 110–18 500 и 7600–12 500  $cm^{-1}$  соответственно. Температура образцов изменялась в интервале 5–293 К с точностью  $\pm 1$  К с использованием гелиевого криостата.

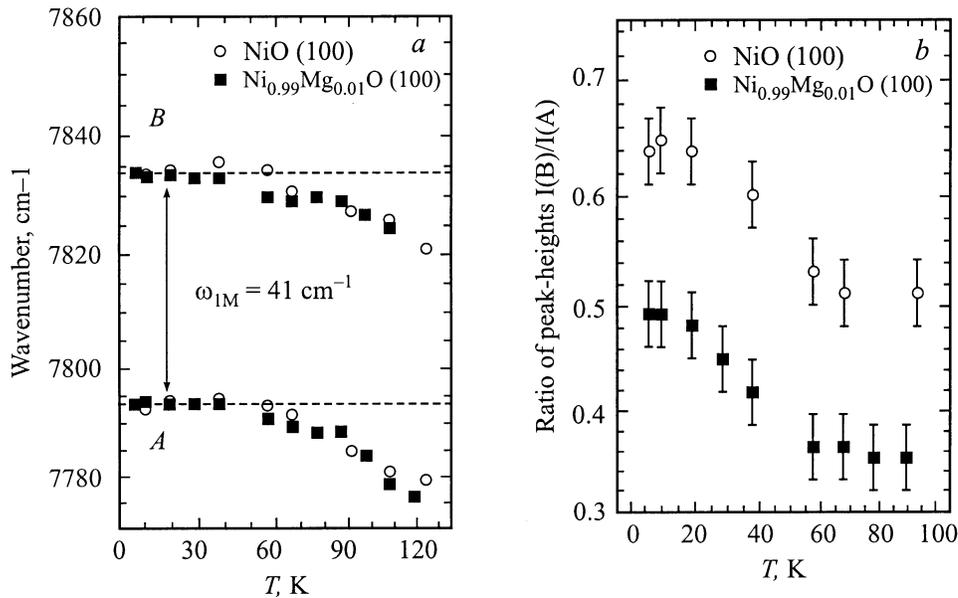
## 2. Результаты и их обсуждение

Оптические спектры поглощения оксида никеля NiO и твердых растворов  $Ni_cMg_{1-c}O$  можно объяснить с помощью диаграммы энергетических уровней свободного иона никеля  $Ni^{2+}$  ( $3d^8$ ) в кристаллическом поле кубической симметрии. Наблюдаемые полосы поглощения соответствуют запрещенным по четности  $d-d$  переходам, три из которых  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ ,  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  и  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  разрешены по спину ( $\Delta S = 0$ ), в то время как остальные запрещены. Далее будем рассматривать две низшие по энергии полосы, отвечающие магнито-дипольному переходу  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$  при  $\sim 8800$   $cm^{-1}$  и электро-дипольному переходу  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1E_g(D)$  при  $\sim 13800$   $cm^{-1}$ .

При низких температурах ( $T < 100$  К) магнито-дипольная полоса поглощения  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$  в NiO состоит из двух узких бесфононных линий (пики А и В на рис. 2 и 3) и широкой электронно-колебательной полосы с несколькими максимумами, которые отвечают одновременному возбуждению экситона и фононов, [4,10]. Пик А при  $\sim 7800$   $cm^{-1}$  соответствует экситонному переходу, а пик В при  $\sim 7840$   $cm^{-1}$  — экситон-одномагнному возбуждению с участием магнона с  $k = 0$ , т.е. в центре зоны Бриллюэна [4,10].



**Рис. 3.** Температурная зависимость перехода  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$  в монокристаллах NiO и  $Ni_{0.99}Mg_{0.01}O$ . Пик А соответствует экситонному переходу, пик В — экситон-одномагнному возбуждению.



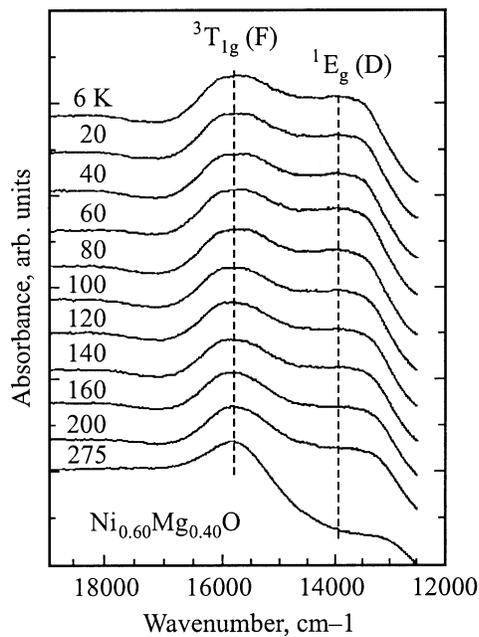
**Рис. 4.** *a* — изменение положения пиков *A* и *B* с температурой в монокристаллах NiO и Ni<sub>0.99</sub>Mg<sub>0.01</sub>O. Разница между двумя пиками остается постоянной и равна энергии магнона  $\omega_{1M} = 41 \text{ cm}^{-1}$ . *b* — отношение  $I(B)/I(A)$  амплитуд пиков *A* и *B* в монокристаллах NiO и Ni<sub>0.99</sub>Mg<sub>0.01</sub>O.

Энергия магнона определяется энергетическим интервалом между пиками *A* и *B* [10]. Изменение температуры и замещение ионов никеля ионами магния приводит соответственно к однородному и неоднородному уширению полосы поглощения, в результате чего изменяется интенсивность и положение как пиков *A* и *B*, так и электронно-колебательной полосы [11].

На рис. 3 показана температурная зависимость магнито-дипольного перехода  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$  в NiO и твердом растворе Ni<sub>0.99</sub>Mg<sub>0.01</sub>O. В обоих случаях пик *B* исчезает при температуре  $\sim 110 \text{ K}$ , существенно меньшей температуры Нееля  $T_N \sim 523 \text{ K}$ . Разница между положениями пиков *A* и *B* (рис. 4, *a*) не изменяется с температурой, что означает постоянство энергии магнона. Тем не менее с ростом температуры энергия обоих пиков, а также максимума полосы поглощения уменьшается, что можно объяснить изменением силы кристаллического поля в результате термического расширения кристаллической решетки [8]. Другим интересным результатом является нелинейное изменение отношения  $I(B)/I(A)$  амплитуд пиков *A* и *B* (рис. 4, *b*). При сравнении двух зависимостей на рис. 4 видно, что отношение  $I(B)/I(A)$  изменяется быстрее при температуре ниже 60 K, когда положение пиков *A* и *B* не изменяется. В то же время положение обоих пиков изменяется в сторону уменьшения энергии при температуре выше 60 K, хотя отношение их амплитуд остается постоянным в пределах точности нашего эксперимента.

Поглощение, обусловленное возбуждением длинноволнового магнона в центре зоны Бриллюэна, чувствительно к дальнему магнитному порядку, поэтому существует зависимость между пиком *B* и магнитной структурой оксида никеля и твердых растворов. Заме-

шение 10% ионов никеля на ионы магния ( $c > 0.9$ ) приводит к сильному уменьшению интенсивности пика *B* уже при  $T = 6 \text{ K}$  (рис. 2), т.е. при температуре значительно ниже температуры фазового перехода из антиферромагнитного в парамагнитное состояние (рис. 1) [1,2]. В пределах точности нашего эксперимента энергия магнона в Ni<sub>c</sub>Mg<sub>1-c</sub>O для  $c > 0.95$  сохраняется постоянной и равна значению для чистого NiO  $\omega_{1M} \approx 41 \text{ cm}^{-1}$ . Уменьшение значения  $\omega_{1M}$  на  $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$  наблюдалось для  $c = 0.95$  (рис. 2). При температуре 6 K вклад одномагнонного процесса не наблюдается в виде изолированного пика для  $c \leq 0.9$ , тем не менее в образце Ni<sub>0.90</sub>Mg<sub>0.10</sub>O хорошо видна сильно размытая особенность на месте пиков *A* и *B* (рис. 2). Согласно магнитной фазовой диаграмме (рис. 1), при температуре 6 K антиферромагнитный порядок наблюдается в твердых растворах Ni<sub>c</sub>Mg<sub>1-c</sub>O при  $c \gtrsim 0.4$  [1,2]; более того, при  $c \gtrsim 0.6$  существует непрерывная антиферромагнитная доменная структура [3]. В чистом NiO или в твердых растворах с малым содержанием ионов магния непрерывная антиферромагнитная доменная структура наблюдается до температуры  $\sim 450 \text{ K}$  [3], в то время как антиферромагнитный порядок существует при температурах существенно выше комнатной, вплоть до 523 K. Эти результаты отражают макроскопические магнитные свойства NiO и Ni<sub>c</sub>Mg<sub>1-c</sub>O, в то время как оптические спектры поглощения чувствительны к магнитным взаимодействиям на микроскопическом уровне. Наши результаты показывают, что длинноволновые магныны в центре зоны Бриллюэна очень чувствительны к нарушениям дальних спин-спиновых корреляций, происходящих при увеличении температуры и/или разбавлении немагнитными ионами.



**Рис. 5.** Температурная зависимость переходов  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ ,  ${}^1E_g(D)$  в монокристалле  $\text{Ni}_{0.60}\text{Mg}_{0.40}\text{O}$ .

На рис. 5 показана температурная зависимость электро-дипольного перехода  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1E_g(D)$  в  $\text{Ni}_{0.60}\text{Mg}_{0.40}\text{O}$ . Отметим, что полоса поглощения  ${}^1E_g(D)$  частично перекрывается с переходом на уровень  ${}^3T_{1g}(F)$ , расположенный около  $15700\text{ cm}^{-1}$ . Интенсивность полосы  ${}^1E_g(D)$  резко уменьшается в интервале температур 200–275 К, несколько ниже температуры Нееля  $T_N \sim 320\text{ K}$ . Наши предыдущие исследования [12] аналогичной полосы поглощения в монокристалле  $\text{KNiF}_3$  позволяют сделать вывод о том, что форма полосы  ${}^1E_g(D)$  определяется электронно-колебательными процессами, при которых происходит одновременное возбуждение экситона и одного или нескольких фононов, и экситон-двухмагнонным процессом, при котором возбуждаются экситон и два магнона на краю зоны Бриллюэна. Чисто экситонный переход в спектре поглощения не наблюдается, так как является запрещенным по четности и спину: он должен находиться около  $12500\text{ cm}^{-1}$ . Возбуждаемые на краю зоны Бриллюэна магноны являются коротковолновыми и, следовательно, чувствительны к близкому магнитному порядку. Поэтому поглощение, отвечающее экситон-двухмагнонному процессу, регистрируется до температуры Нееля (рис. 5). Схожее поведение вклада двухмагнонного процесса было обнаружено ранее в рамановских спектрах  $\text{NiO}$  [6] и  $\text{KNiF}_3$  [13]. Энергия  $\omega_{2M}$ , необходимая для возбуждения двух магнов в  $\text{NiO}$ , приблизительно равна  $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ , что существенно больше чем в  $\text{KNiF}_3$  ( $\omega_{2M} = 813\text{ cm}^{-1}$ ) [12]. Разница двух энергий объясняется более сильным сверхобменным взаимодействием между ионами никеля в  $\text{NiO}$ .

Таким образом, в работе исследованы температурная и концентрационная зависимости оптических спектров поглощения монокристаллов  $\text{NiO}$  и  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ , выращенных на подложках  $\text{MgO}(100)$ . Основное внимание уделено магнотному вкладу в полосах поглощения, соответствующих магнито-дипольному  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$  ( $\sim 8800\text{ cm}^{-1}$ ) и электро-дипольному  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1E_g(D)$  ( $\sim 13800\text{ cm}^{-1}$ ) переходам. Обнаружено, что вклад двухмагнонного поглощения изменяется в близком соответствии с магнитной фазовой диаграммой для  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ ; в то же время одномагнонный вклад наблюдается только при температурах существенно ниже температуры Нееля. Полученные результаты объяснены разным происхождением магнов. В двухмагнонном поглощении участвуют магноны на краю зоны Бриллюэна, в то время как в одномагнонном процессе магнон возбуждается в центре зоны Бриллюэна. Поскольку магноны на краю зоны Бриллюэна являются коротковолновыми, они чувствительны к близкому магнитному порядку, который сохраняется при достаточно высокой температуре и большой степени разбавления оксида никеля ионами магния. В то же время магнон в центре зоны Бриллюэна является длинноволновым и поэтому особенно чувствителен к термическому и/или структурному нарушениям магнитного порядка, возникающим уже при достаточно низких температурах и 10% замещении.

## Список литературы

- [1] A.Z. Menshikov, Yu.A. Dorofeev, A.G. Klimenko, N.A. Mironova. *Phys. Stat. Sol. (b)* **164**, 275 (1991).
- [2] Z. Feng, M.S. Seehra. *Phys. Rev.* **B45**, 2184 (1992).
- [3] Н.А. Миронова, А.И. Беляева, О.В. Милославская, Г.В. Бандуркина. *Укр. физ. журн.* **34**, 848 (1981).
- [4] Н.А. Миронова, Г.А. Гринвалд, В.Н. Скворцова, У.А. Улманис. *ФТТ* **23**, 1498 (1981).
- [5] G.A. Grinvald, N.A. Mironova. *Phys. Stat. Sol. (b)* **99**, K101 (1980).
- [6] R.E. Dietz, G.I. Parisot, A.E. Meixner. *Phys. Rev.* **B4**, 2302 (1971).
- [7] Н.А. Миронова, Г.В. Бандуркина. *Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук* **4**, 14 (1975).
- [8] Н.А. Миронова, У.А. Улманис. *Радиационные дефекты и ионы металлов группы железа в оксидах*. Зинатне, Рига (1988).
- [9] Д.В. Риекстиня, И.Э. Циркунова, Г.Я. Эглите. *Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук* **1**, 3 (1975).
- [10] N. Mironova, V. Skvortsova, A. Kuzmin, I. Sildos, N. Zazubovich. In: *Defects and Surface-Induced Effects in Advanced Perovskites* / Ed. by G. Borstel, A. Kruminis, D. Millers. Kluwer Academic, Dordrecht (2000). P. 155.
- [11] K.K. Rebane. In: *Zero-Phonon Lines and Spectral Hole Burning in Spectroscopy and Photochemistry* / Ed. by O. Sild, K. Haller. Springer, Berlin (1988). P. 1.
- [12] N. Mironova-Ulmane, V. Skvortsova, A. Kuzmin, I. Sidos. *Ferroelectrics* **258**, 177 (2001).
- [13] S.R. Chinn, H.J. Zeiger, J.R. O'Connor. *Phys. Rev.* **B3**, 1709 (1971).