

УДК 535.343,2; 535+548
© 1990

ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА α -MnS И ИХ СВЯЗЬ С ФАЗОВЫМИ ПЕРЕХОДАМИ

А. В. Малаховский, Т. П. Морозова, В. Н. Заблуда,
Л. И. Рябинкина

Исследованы спектры поглощения, линейного дихроизма, линейного двупреломления и магнитного кругового дихроизма α -MnS в интервале 15 000—23 000 см⁻¹ (т. е. до края полосы фундаментального поглощения), а также их температурное поведение от 86 до 273 К. Объяснена природа большой интенсивности и большой магнитооптической активности $d-d$ -переходов. Обнаружено, что ромбоэдрические искажения в α -MnS возникают при $T \sim 162$ К, т. е. выше $T_N = 148$ К. Показано, что линейный дихроизм обусловлен $d-d$ -переходами и вызван магнитным упорядочением, а линейное двупреломление в той же спектральной области обусловлено преимущественно сильными переходами в полосе фундаментального поглощения и вызвано структурными искажениями.

Моносulfид марганца α -MnS занимает в ряду других моносulfидов переходных металлов особое положение. Такие моносulfиды, как CrS, FeS и NiS, имеют одинаковую гексагональную структуру, являются металлами в высокотемпературной фазе и претерпевают переход металл—диэлектрик с понижением температуры [1]. В отличие от них α -MnS при комнатной температуре имеет кубическую структуру NaCl (группа O_h^5) и не претерпевает перехода металл—диэлектрик по температуре [2, 3]. Ниже температуры Нееля ($T_N \approx 148$ К [4]) α -MnS является антиферромагнитным диэлектриком (спины параллельны [100]) с удельным сопротивлением $\rho > 10^8$ Ом·см, а при $T > T_N$ электропроводность проявляет полупроводниковое поведение p -типа и в интервале $T_N < T < < 300$ К изменяет величину на шесть порядков [3]. При $T \geq 500$ К наблюдается собственная проводимость [2].

С точки зрения оптики и магнитооптики спин-запрещенных $d-d$ -переходов α -MnS представляет интерес как вещество с большой температурой Нееля и высокой ковалентностью связи по сравнению с большинством других соединений Mn^{2+} , потому что именно обменное взаимодействие и ковалентность являются основными факторами, определяющими свойства таких переходов.

Настоящая работа состоит из двух частей. В первой части исследованы спектры поглощения и магнитного кругового дихроизма (МКД), а также магнитооптическая активность переходов. Во второй части исследовано различие влияния магнитного и структурного переходов на возникновение и поведение линейного двупреломления и линейного дихроизма. Спектр поглощения α -MnS исследовался ранее в ряде работ [5-8], а МКД и линейные двупреломление и дихроизм изучаются впервые.

1. Образцы и условия эксперимента

Монокристаллы моносulfидов $3d$ -металлов получают обычно из расплава поликристаллической шихты или методом химической транспортной реакции, а также при высоком давлении [1]. Исследуемые образцы

α -MnS получены методом насыщения жидкого марганца серой (температура плавления марганца 1245 °С) и имеют размер кристаллитов порядка 0,2 мкм. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, проведенного при температуре 300 К на установке ДРОН-2.0 в монохроматизированном излучении FeK_α , исследованные образцы имеют кристаллическую структуру типа NaCl с параметром решетки $a = 5.222 \pm 0.002 \text{ \AA}$, что согласуется с данными для монокристаллов α -MnS, полученных методом химической транспортной реакции [2, 4]. Для оптических измерений была изготовлена пластинка $\sim 2 \times 2$ мм толщиной 30 мкм. Пластинка была помещена между двумя стеклами толщиной ~ 0.5 мм.

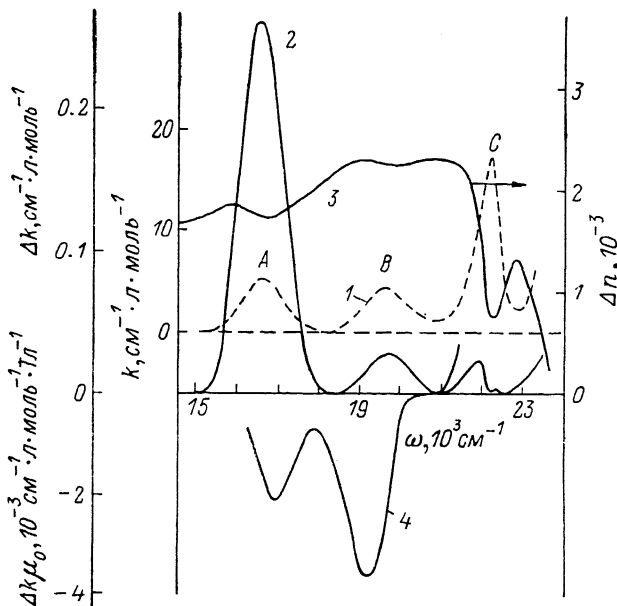


Рис. 1. Спектры поглощения k (1), линейного дихроизма Δk (2), линейного двупреломления Δn (3) и кругового дихроизма $\Delta k\mu_0$ (4) при 86 (1), 94 (2), 106 (3), 153 К (4).

Измерения проводились в проточном кварцевом кристале в интервале температур 85—273 К. Температура поддерживалась с точностью ± 0.2 К. Спектр поглощения снимался по двухлучевой методике, техническая реализация которой описана в [9]. Спектры МКД, линейного дихроизма и линейного двупреломления снимались по модуляционной методике с использованием пьезомодулятора [10]. Линейное двупреломление определялось также из измерения светового потока, прошедшего через скрещенные поляризаторы при помещении между ними образца. Достоинством этого способа является его абсолютность. Первый способ требует специальной калибровки сигнала, но с его помощью сравнительно легко организовать непрерывную запись спектра. Оптическая ширина щели при записи спектров поглощения была $\sim 20 \text{ см}^{-1}$, а при записи спектров МКД, линейного дихроизма и линейного двупреломления $\sim 40 \text{ см}^{-1}$.

2. Оптическое поглощение и магнитный круговой дихроизм в α -MnS

В спектре поглощения α -MnS наблюдаются три $d-d$ -полосы: A (${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4G)$), B ($\rightarrow {}^4T_{2g}({}^4G)$) и C ($\rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g({}^4G)$) (рис. 1). Остальные $d-d$ -переходы перекрываются полосой фундаментального поглощения. В отличие от других авторов мы исследовали температурное поведение всех доступных наблюдению $d-d$ -полос поглощения и края фундамен-

тального поглощения и определяли все их параметры [11], по здесь будут обсуждаться только некоторые из них.

Температурные зависимости интенсивностей полос $d-d$ поглощения в α -MnS (рис. 2) имеют вид, обычный для антиферромагнетиков: заметный рост интенсивности от 0 К до T_N и слабое ее изменение (убывание или возрастание) при $T > T_N$. Поведение, наблюдающееся при $T > T_N$, характерно для обменно-вибронного механизма разрешения спин-запрещенных $d-d$ -переходов при электронно-спиново-колебательном поглощении. Оно качественно описывается соотношением [12, 13]

$$I_{sp} \sim [1 - \exp(-\varepsilon/kT)] \operatorname{cth}(\hbar\omega_a/2kT), \quad (1)$$

где ε — параметр, смысл и величина которого обусловлены наиболее эффективным в каждом конкретном случае механизмом спин-решеточной релаксации обменного резервуара [13]; ω_a — частота активного в разрешении по четности нечетного колебания. В зависимости от отношения параметров $\varepsilon/\hbar\omega_a$ функция (1) может изменяться от медленно убывающей до медленно возрастающей, что и наблюдается в эксперименте (рис. 2).

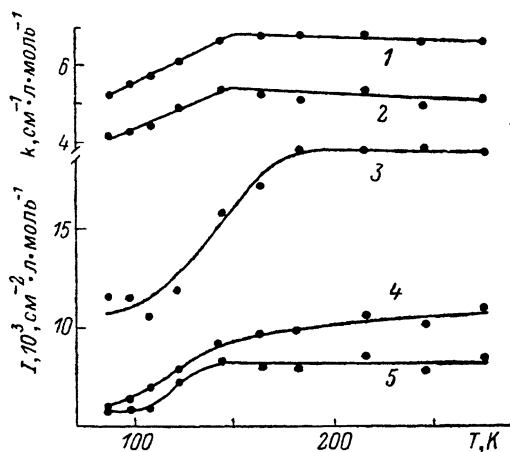


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивностей I и амплитуд k полос $d-d$ -поглощения: k_A (1), k_B (2), I_C (3), I_A (4), I_B (5).

При установлении дальнего магнитного порядка ($T < T_N$) электронно-спиново-колебательное поглощение переходит в экситон-магнон-фононное поглощение с участием нечетных фононов. Теоретические модели для описания температурного поведения такого поглощения в настоящее время отсутствуют.

Таблица 1

Интенсивности полос $d-d$ -поглощения в некоторых соединениях Mn^{2+}

	RbMnF ₃	RbMnCl ₃	α -MnS
Температура Нееля, К	82.5	112.5	148
Симметрия кристалла	O_h^1	O_h^1	O_h^5
Интенсивность полос, $cm^{-2} \times$ $\times l \cdot mole^{-1}$	48 32 200	690 370 2100	5800 10600 5800 8000 10600 19000
Температура измерения, К	90	90	90 270
Положение C -полосы при $T \sim 100$ К, cm^{-1}	25200	24000	22200
Источник	[14]	[14]	Наст. раб.

Обращает на себя внимание очень большая интенсивность $d-d$ -переходов в α -MnS по сравнению с другими соединениями Mn^{2+} (табл. 1). Это невозможно объяснить различиями в величине обменного взаимодействия (или T_N), даже если предположить, что интенсивность коллективного поглощения пропорциональна квадрату обменной константы. В [14] показано, что величина интенсивности спин-запрещенных $d-d$ -переходов при электронно-спиново-колебательном поглощении в гораздо большей степени определяется ковалентностью связи металл-лиганд. Определить параметры ковалентности для α -MnS из оптических данных невозможно,

так как для этого необходимо знать энергии переходов C и E (${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g$ (4D)), второй из которых перекрыт полосой фундаментального поглощения. Однако качественно сравнить степень ковалентности соединений можно по положению полосы C : чем меньше ее частота, тем больше ковалентность. Тогда из табл. 1 следует, что действительно увеличение интенсивности $d-d$ -переходов соответствует увеличению ковалентности.

Спектр МКД получен только в области полос A и B (рис. 1). В области полосы C получить спектр МКД не удается из-за очень большого поглощения (световой поток ослабляется в образце почти на три порядка) и

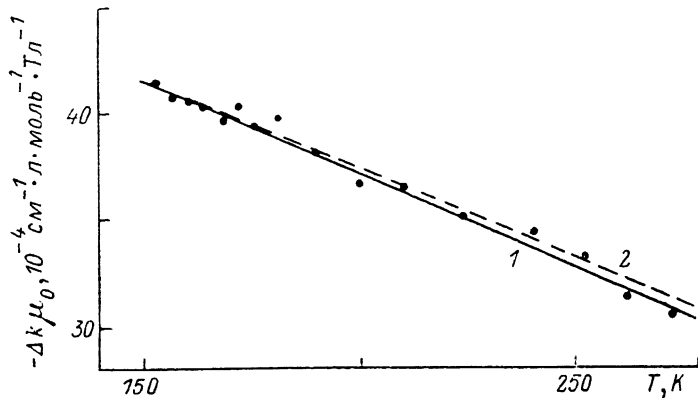


Рис. 3. Температурные зависимости МКД на частоте максимума МКД полосы B (1) и парамагнитной восприимчивости (2).

можно установить только знак МКД. Форма спектра МКД в первом приближении повторяет форму спектра поглощения (рис. 1). Это характерно для парамагнитного члена в МКД. Но парамагнитный МКД распадается на два слагаемых: B -член, не зависящий от температуры, и C -член, у которого парамагнитная магнитооптическая активность (ПМА) — отношение нулевых моментов спектров МКД и поглощения полосы — в первом приближении должна зависеть от температуры так же, как парамагнитная восприимчивость χ .

Таблица 2

ПМА $d-d$ -переходов в единицах $\mu_B H/kT$ при 293 К

Переход	RbMnF ₃	α -MnS	MnCl ₂ + H ₂ O	
A	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4G)$	-1.7	-0.1	-0.56
B	$\rightarrow {}^4T_{2g}({}^4G)$	-1.3	-0.2	+0.40
C	$\rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g({}^4G)$	+0.24	+...	-0.53
D	$\rightarrow {}^4T_{2g}({}^4D)$	-1.5	-	+0.88

На частоте максимума МКД полосы B была получена температурная зависимость МКД при повышенной ширине щели монохроматора (~ 200 см⁻¹), чтобы уменьшить шум и увеличить точность измерений (рис. 3). Измерения проводились до T_N , так как ниже T_N появляется сильное линейное двупреломление, которое затрудняет измерение кругового дихроизма.

Интенсивность полосы поглощения B (рис. 2) и ширина полосы B в спектре МКД от температуры практически не зависят при $T > T_N$. Поэтому можно считать, что температурная зависимость МКД в максимуме (рис. 3) описывает одновременно температурную зависимость ПМА. Там же показано изменение парамагнитной восприимчивости с температурой [15]. Масштаб для χ выбран так, чтобы при $T = T_N$ МКД и χ попадали

в одну точку. Из рис. 3 видно, что, во-первых, МКД (ПМА) зависит от температуры и, во-вторых, эта зависимость близка к таковой для χ , т. е. мы имеем дело с C -членом в МКД.

Теперь обратимся к величинам ПМА $d-d$ -переходов (табл. 2). Видно, что знаки ПМА одинаковых переходов в двух антиферромагнитно упорядочивающихся соединениях Mn^{2+} : $\alpha-MnS$ и $RbMnF_3$ совпадают, а абсолютные величины ПМА в $\alpha-MnS$ существенно меньше, чем в $RbMnF_3$ и в парамагнитном растворе $MnCl_2 + H_2O$. Сравним эти величины с активностью разрешенного перехода из орбитального триплетта в орбитальный синглет (нормальный триплет Зеемана) $a = -\mu_{BG}H/kT$, где H — внешнее магнитное поле. Из табл. 2 видно, что ПМА переходов A и B в $RbMnF_3$ близка к этой, максимально возможной величине при $g \rightarrow 2$ (но при $L \neq 0!$), а ПМА $\alpha-MnS$ всего на порядок меньше.

В то же время известно, что если в основном состоянии орбитальный момент $L=0$, как в обсуждаемом здесь ионе Mn^{2+} , то ПМА (C -член) должна быть равна нулю в первом приближении, так как проекция спина при электродипольном переходе не меняется. ПМА может возникнуть в этом случае за счет спин-орбитального взаимодействия, и она, казалось бы, должна быть малой величиной, по крайней мере второго порядка, по параметру недиагональной спин-орбитальной связи, которая перемешивает термы с различными L и S .

ПМА разрешенных переходов из состояния $L=0$, $S \neq 0$ действительно очень мала, а велика она только для запрещенных по спину переходов [16]. Дело здесь в том, что как разрешение переходов по спину, так и создание парамагнитного МКД при $L=0$ в основном состоянии обеспечивается одними и теми же механизмами. При одноионном поглощении — это спин-орбитальное взаимодействие, при коллективном (например, парном) — обменное взаимодействие, однако при участии спин-орбитального взаимодействия, которое позволяет записать обменное взаимодействие в виде

$$\mathcal{K}_{ax} = -I_1 \mathcal{J}_a \mathcal{J}_b, \quad (2)$$

где \mathcal{J}_a , \mathcal{J}_b — операторы полных моментов ионов a и b . В основном состоянии ионов Mn^{2+} , очевидно, $\mathcal{J}_a = S_a$, $\mathcal{J}_b = S_b$. Матричные элементы оператора (2) не равны нулю, если

$$\Delta \mathcal{J}_a = 0, \pm 1, \Delta \mathcal{J}_b = 0, \pm 1, \Delta \mathcal{J} = 0, \Delta M_J = 0, \quad (3)$$

где \mathcal{J} — полный момент пары ионов. Из (3) очевидно, что обменное взаимодействие (2) осуществляет такое перемешивание состояний пары, которое одновременно обеспечивает разрешение перехода по спину и полноценный парамагнитный C -член в МКД, так как к основному состоянию примешивается состояние с $L \neq 0$ и $\mathcal{J} \neq 0$.

Выше отмечалось, что в $\alpha-MnS$ ковалентность связи существенно больше, чем в $RbMnF_3$, т. е. больше делокализация $3d$ -состояний Mn^{2+} . Это приводит к уменьшению спин-орбитального взаимодействия, что в свою очередь приводит к постепенному переходу от обменного взаимодействия вида (2) к обменному взаимодействию вида

$$\mathcal{K}_{ax} = -I_2 \hat{S}_a \hat{S}_b, \quad (4)$$

где \hat{S}_a , \hat{S}_b — операторы спинов ионов a и b . Обменное взаимодействие (4) обеспечивает снятие запрета по спину не хуже обменного взаимодействия (2), но дает нулевую ПМА. Этим, по-видимому, объясняется существенное уменьшение ПМА спин-запрещенных $d-d$ -переходов в $\alpha-MnS$ по сравнению с $RbMnF_3$.

3. Л и н е й н ы е д в у п р е л о м л е н и е и д и х р о и з м в $\alpha-MnS$

В литературе имеются указания на то, что в районе T_N в $\alpha-MnS$ происходят ромбоэдрические искажения структуры [4, 8]. Такие искажения, естественно, должны вызвать появление линейных двупреломления и

дихроизма. К таким же явлениям должно привести и магнитное упорядочение. Возникает вопрос: какая же из этих причин преобладает?

Прежде всего мы визуально наблюдали за кристаллом, помещенным между скрещенными поляризаторами, при охлаждении. В районе T_N появлялось просветление, что свидетельствовало о возникновении дву-преломления. Образец самопроизвольно распадался на две приблизительно одинаковые области с различной яркостью, положение которых сохранялось при повторных циклах охлаждения. Подбором положений поляризатора и анализатора можно было добиться, чтобы одна из областей была полностью затемненной (тогда вторая оставалась светлой). Ориентации поляризатора и анализатора при этом указывают направления осей оптической индикатрисы в плоскости образца для темной области. Таким способом был найден угол между главными осями двух областей $\sim 120^\circ$.

Измерения по рентгеновской дифракции при комнатной температуре показали, что кристаллиты в образце ориентированы преимущественно одинаково и так, что их плоскости (110) приблизительно параллельны поверхности образца. В плоскости (110) лежат две оси симметрии C_2 под углом 110° друг к другу. Вследствие неточной параллельности плоскости (110) и поверхности образца проекция этого угла на поверхность образца может увеличиться. Вдоль одной из осей C_2 происходит деформация кристалла при охлаждении, и это же направление является одной из главных осей оптической индикатрисы.

Температурная зависимость линейного двупреломления образца в пределах одной из описанных областей была получена упомянутыми выше способами. Калибровка первого способа была осуществлена с помощью второго способа при температуре 94 К. Оба способа дали очень близкие результаты. На рис. 4 показана зависимость, полученная первым способом. Там же приведена температурная зависимость линейного дихроизма в максимумах полос A и B .

Температурные зависимости линейного двупреломления и линейного дихроизма (рис. 4) сильно различаются по форме, что свидетельствует о различной природе эффектов. Если, например, линейный дихроизм имеет магнитную природу, то он должен быть пропорционален квадрату магнитного момента подрешетки M и величине поглощения в точке измерения, т. е. в данном случае в максимуме полосы k_m . Возьмем зависимость k_m от температуры из эксперимента (рис. 2), а M рассчитаем в приближении молекулярного поля при $S=5/2$ и нормируем кривую k_m/M^2 к дихроизму при 88 К. Полученные таким образом кривые нанесены на рис. 4 штрихом. Они близки к экспериментальным зависимостям $\Delta k(T)$. Таким образом, линейный дихроизм имеет магнитную природу, причем содержит преимущественно «парамагнитный» член, так как спектры Δk и k близки по форме (рис. 1). ПМА переходов A , B и C в магнитном линейном дихроизме, оцененная по отношению амплитуд полос в спектрах дихроизма и поглощения, равна $50 \cdot 10^{-3}$, $6.7 \cdot 10^{-3}$ и $1.3 \cdot 10^{-3}$ соответственно. Если привести их к 0 К в соответствии с изменением M^2 , то получим $78 \cdot 10^{-3}$, $10 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-3}$.

Из спектров линейного двупреломления (рис. 1) видно, что оно создается в точке измерения не $d-d$ -переходами, а сильными переходами, формирующими полосу фундаментального поглощения, параметры которых от температуры в первом приближении не зависят. Очевидно, однако, что учет этого обстоятельства приведет к еще большему расхождению кривой M^2 с экспериментальной зависимостью $\Delta n(T)$. Остается предположить, что кривая $\Delta n(T)$ связана не с магнитными (как в случае линейного дихроизма), а со структурными превращениями в α -MnS. Из рис. 4 видно, что структурный фазовый переход происходит при $T_c \sim 162$ К, т. е. несколько выше T_N . В области $T \sim T_c$ ранее наблюдался излом в температурной зависимости парамагнитной восприимчивости [17] и ширины линии ЭПР [18].

Из сказанного выше непосредственно следует, что линейный дихроизм (и двупреломление) $d-d$ -переходов имеет преимущественно магнитную

природу, а линейное двупреломление (и дихроизм) сильных переходов, создающих полосу фундаментального поглощения, имеет преимущественно структурную природу. Эти факты можно понять, если вспомнить, что исходное состояние $d-d$ -переходов в Mn^{2+} имеет спин $S=5/2$ и расщепляется обменным взаимодействием (отсюда и «парамагнитный» характер спектра дихроизма), а исходное состояние переходов с переносом заряда лиганд—металл, которые в основном формируют полосу фундаментального поглощения, имеет $S=0$ и обменному расщеплению не подвержено. Весь эффект в этом случае обусловлен расщеплением возбужденного состояния, причем преимущественно некубической составляю-

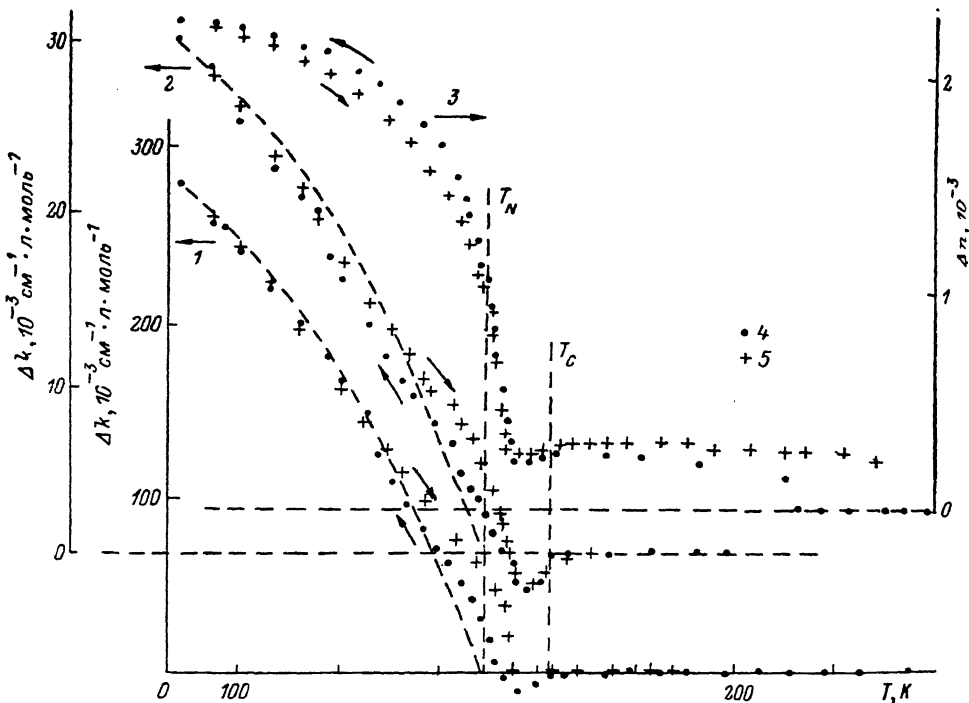


Рис. 4. Температурное поведение линейного дихроизма Δk в максимумах полос поглощения А и В и линейного двупреломления Δn в области прозрачности между полосами А и В: Δk_A (1), Δk_B (2), Δn (3) при понижении (4) и повышении (5) температуры.

щей кристаллического поля. Когда же структурных изменений нет, то и для таких переходов единственным источником двупреломления (или его температурных аномалий) остается магнитное упорядочение, но величина магнитного линейного двупреломления в кристаллах, сохраняющих кубическую симметрию при $T < T_N$, составляет $\sim 10^{-5}$ [19], т. е. на два порядка меньше, чем структурное двупреломление в α -MnS.

В работе [4] был обнаружен фазовый переход при температуре $T_{tr}=131$ К, который заключается в скачкообразном изменении знака угла дисторсии (растяжение заменяется на сжатие). При охлаждении образца ниже этой температуры мы зафиксировали довольно громкий щелчок. Температура, при которой наблюдался щелчок, сильно зависела от условий закрепления образца, т. е. от напряжений в нем: при увеличении напряжений эта температура понижалась. Наивысшая температура, при которой был зафиксирован щелчок, составляла 127 К. Изменения двупреломления при этой температуре замечено не было. Когда же вследствие напряжений в образце щелчок происходил при более низкой температуре, в частности при 110 К, было зафиксировано скачкообразное увеличение двупреломления почти в два раза. Все сказанное позволяет предположить, что наблюдавшийся щелчок связан с описанным в [4]

фазовым переходом, который тоже подавляется механическими напряжениями. Следует еще отметить, что при нагреве щелчок не наблюдается. Более того, он не наблюдается и при повторном охлаждении без выдержки образца при комнатной температуре в течение порядка суток.

Авторы благодарны С. Мисюлю за эксперименты по рентгеновской дифракции, а И. С. Эдельман, Г. В. Лосевой и С. Г. Овчинникову за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] Лосева Г. В., Овчинников С. Г., Петраковский Г. А. Переход металл—диэлектрик в сульфидах 3d-металлов. Новосибирск: Наука, 1983. 144 с.
- [2] Heikens H. H., van Bruggen C. F., Haas C. J. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1978. V. 39. N 8. P. 833—840.
- [3] Лосева Г. В., Рябинкина Л. И., Емельянова Л. С., Баранов А. В. // *ФТТ*. 1980. Т. 22. № 12. С. 3698—3700.
- [4] Heikens H. H., Wieggers G. A., van Bruggen C. F. // *Sol. St. Comm.* 1977. V. 24. N 3. P. 205—209.
- [5] Huffman D. R., Wild R. L. // *Phys. Rev.* 1967. V. 156. N 3. P. 989—997.
- [6] Lohr L. L., McClure D. S. // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 49. N 8. P. 3516—3521.
- [7] Huffman D. R. // *J. Appl. Phys.* 1969. V. 40. N 3. P. 1334—1335.
- [8] Chou H-h, Fan H. Y. // *Phys. Rev. B.* 1974. V. 10. N 3. P. 901—910.
- [9] Малаховский А. В., Флимонов В. С., Гончаров Е. А. // *Препринт ИФ СО АН СССР № 434-Ф*. Красноярск, 1987. 26 с.
- [10] Jaspersen S. N., Schatterly S. E. // *Rev. Sci. Instrum.* 1969. V. 40. N 6. P. 761—767.
- [11] Морозова Т. П., Заблуда В. Н., Рябинкина Л. И., Малаховский А. В. // *Препринт ИФ СО АН СССР № 524-Ф*. Красноярск, 1988. 23 с.
- [12] Malakhovskii A. V., Vasiljev G. G. // *Sol. St. Comm.* 1983. V. 48. N 4. P. 353—356.
- [13] Малаховский А. В. // *Препринт ИФ СО АН СССР № 398-Ф*. Красноярск, 1986. 24 с.
- [14] Malakhovskii A. V., Vasiljev G. G. // *Phys. St. Sol. (b)*. 1983. V. 118. N 1. P. 337—341.
- [15] Lindsay R., Banewicz J. J. // *Phys. Rev.* 1958. V. 110. N 3. P. 634—637.
- [16] Малаховский А. В., Морозова Т. П. // *Препринт ИФ СО АН СССР № 349-Ф*. Красноярск, 1985. 14 с.
- [17] Banewicz J. J., Lindsay R. // *Phys. Rev.* 1956. V. 104. N 2. P. 318—320.
- [18] Battles J. W. // *J. Appl. Phys.* 1971. V. 42. N 4. P. 1286—1287.
- [19] Писарев Р. В., Синий И. Г., Колпакова Н. Н., Яковлев Ю. М. // *ЖЭТФ*. 1971. Т. 60. № 6. С. 2188—2202.

Институт физики им. Л. В. Киренского
СО АН СССР
Красноярск

Поступило в Редакцию
3 апреля 1989 г.
В окончательной редакции
29 августа 1989 г.