Физика низких температур, 1995, т. 21, № 3, с. 278–281 УДК 538.975

Влияние искажений магнитной структуры, индуцируемых примесями ионов Cu^{2+}, на транспортные свойства экситонов в квазиодномерном антиферромагнетике $CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$

В. А. Карачевцев, В. В. Славин, В. В. Шапиро

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47

Статья поступила в редакцию 3 августа 1994 г., после переработки 14 сентября 1994 г.

Изучены особенности экситонного свечения в квазиодномерном антиферромагнетике $CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$ в области низких температур при различных концентрациях примесных ионов Cu^{2+}. Обнаружена квазиодномерная миграция оптических возбуждений в окрестности примеси, обусловленная снятием спинового запрета вследствие искажения магнитной структуры.

Вивчено особливості екситонного світіння в квазіодновимірному антиферомагнетику $CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$ в області низьких температур при різних концентраціях домішкових іонів Cu^{2+}. Виявлено квазіодновимірну міграцію оптичних збуджень поблизу домішки, обумовлену усуванням спінової заборони внаслідок спотворення магнітної структури.

В квазиодномерных антиферромагнетиках (АФМ) антиферромагнитные корреляции спинов в цепочках сохраняются до температур $T_a \sim \varepsilon_{max}/k_B$ (ε_{max} — максимальная энергия спиновой волны), значительно превышающих температуру трехмерного спинового упорядочения. Так, в АФМ диэлектрике $CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$ (СМС) с температурой Нееля $T_N = 4{,}89$ К в цепочке с сильным «АФМ» взаимодействием длина корреляции спинов Mn^{2+} охватывает десятки узлов кристаллической решетки при температурах, превышающих T_N в 4–5 раз [1,2]. О сохранении ближнего порядка в области $T_N < T < T_a$ свидетельствуют также результаты исследования температурной зависимости относительного квантового выхода люминесценции номинально чистого и слабо допированного ионами Cu^{2+} СМС [3]. В этой работе наблюдалось увеличение квантового выхода свечения СМС при повышении температуры от 6 до 40 К, обусловленное термоактивацией дополнительного механизма высвечивания — «горячей» экситон–магнон–фононной люминесценцией. Эффективность такого механизма максимальна при АФМ упорядочении спинов в цепочках. Интенсивный рост квантового выхода свечения наблюдается в эксперименте до тех пор, пока в цепочках сильно взаимодействующих спинов Mn^{2+} сохраняется хотя бы ближний АФМ порядок.

Миграция возбуждений при низких температурах ($T < T_a$) при слабом допировании квазиодномерного АФМ не наблюдается [4, 5]. На наш взгляд, это связано как со спиновым запретом на перескок возбуждения между ближайшими соседними ионами в цепочке, так и с относительно сильным экситон-фононным взаимодействием, формирующим энергетические барьеры для экситонов. Спиновый запрет на миграцию экситонов при низких температурах, по-видимому, может оказаться более «жестким» условием, чем ограничение, связанное с экситон-фононным взаимодействием [6].

Повышение температуры снимает оба запрета, при этом транспорт энергии носит некогерентный характер [5]. Перескок возбуждения может осуществляться как путем надбарьерной термоактивации, так и путем туннелирования, причем последний способ преодоления барьера оказывается особенно эффективным при захвате возбуждения ловушкой при низких температурах [6].

Итак, в области температур $T < T_a$ даже некогерентная миграция экситонов в квазиодномерных АФМ затруднена [6]. Однако еще более сомнительной является предложенная в [7] модель когерентного низкотемпературного транспорта, поскольку автор не учел магнитные особенности СМС. В таком рассмотрении следует учитывать обменное взаимодействие между ФМ соседями в цепочке. Однако расстояние между ближайшими

© В. А. Карачевцев, В. В. Славин, В. В. Шапиро, 1995

ионами марганца с одинаково направленными спинами в два раза больше, а интеграл обменного взаимодействия более чем на два порядка меньше [1,8], чем между ближайшими АФМ соседями (2,5 $см^{-1}$ [9]). Такое слабое взаимодействие вряд ли может обеспечить возможность когерентного транспорта, учитывая сравнительно сильное экситон-фононное взаимодействие в СМС. Кроме того, величина взаимодействия между ФМ соседями одного порядка с межцепочечным взаимодействием. Таким образом, если бы даже транспорт экситонов в СМС при $T < T_a$ осуществлялся когерентным образом, то в таком случае мы имели бы дело с практически изотропным характером движения.

В настоящей работе экспериментальные результаты для кристаллов СМС, допированных ионами Cu^{2+} (до 3 %), показывают, что кинетика затухания свечения имеет немоноэкспоненциальный характер, следовательно, не может описывать изотропное движение [10].

Экспериментальные результаты и обсуждение

Начнем рассмотрение с температурных зависимостей относительного квантового выхода свечения η, изучавшихся в работе [3], дополнив их исследованиями кристаллов СМС с более высоким содержанием (до 3 %) ионов Cu^{2+} (рис 1). Из рисунка видно, что для СМС, допированного 3 % Cu^{2+}, наблюдается тушение экситонного свечения (начиная с 6 К), в то время как для недопированного или слабо допированного кристаллов (0,1 %) отмечается нарастание относительного квантового выхода в интервале температур 6–40 К. Это дает основание предположить, что при низких температурах экситоны начинают захватываться ловушками.

Еще более убедительным аргументом в пользу активизации процессов низкотемпературной миграции экситонов и их захвата ловушками является изменение кинетики затухания свечения при увеличении концентрации допирующей примеси в кристаллах СМС. Как уже отмечалось выше, при низких температурах строгое АФМ упорядочение спинов в цепочках затрудняет экситонный транспорт независимо от концентрации примеси. Прыжки оптических возбуждений между цепочками, а также внутри цепочек между ионами из одной подрешетки представляются маловероятными из-за малости соответствующих обменных интегралов. При этих условиях кинетика затухания свечения экситонов недопированных или слабо допированных кристаллов СМС описывается моноэкспоненциальной зависимостью (рис. 2,*а*). Повышение концентрации примеси приводит к существенным отклонениям кривой затухания люминесценции от экспоненциального закона в низкотемпературной области (рис. 2,*б*). Это указывает на то, что введение магнитной примеси такой концентрации частично снимает запрет по спину на миграцию экситонов. Это может осуществляться либо нарушением АФМ структуры в целом по кри-

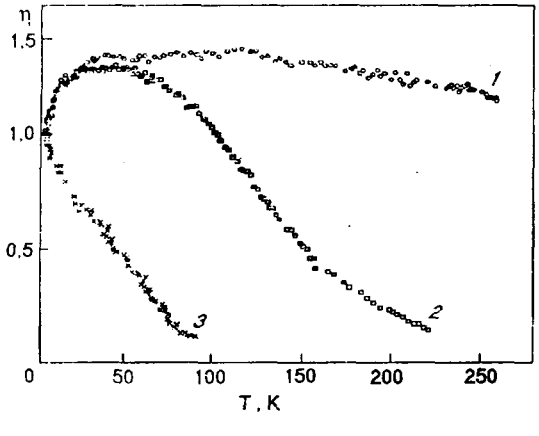

Рис. 1. Температурные зависимости относительного квантового выхода люминесценции для недопированного (*1*) и допированных СМС кристаллов с различной концентрацией Cu^{2+}, %: 0,1 (*2*); 3 (*3*).

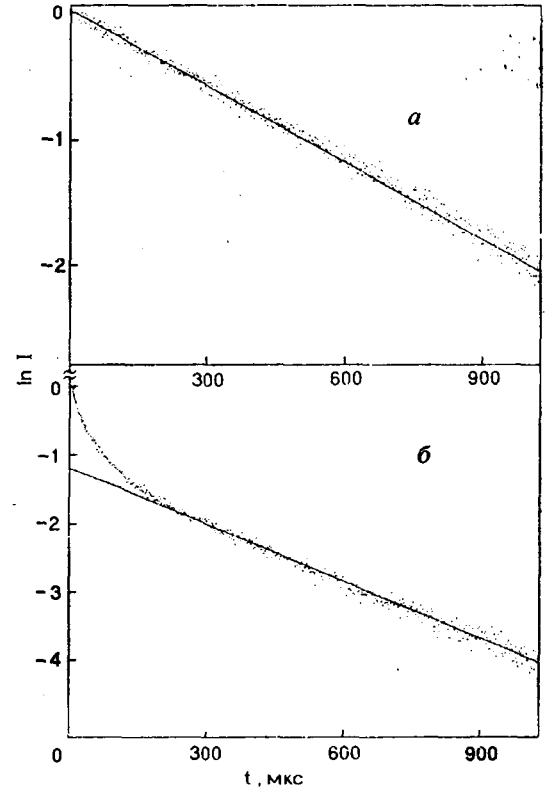

Рис. 2. Кинетика затухания свечения в СМС кристаллах, допированных ионами Cu^{2+}, %: 0,1 (*а*), 3 (*б*). T = 4,2 К.

сталлу, либо искажением магнитного порядка вблизи ловушек.

Действительно, введение в матрицу примесей замещения, даже с близкими ионными радиусами, приводит к локальным искажениям кристаллической структуры. Если к тому же речь идет о магнитоупорядоченной среде и парамагнитных ионах примеси, то, помимо искажений кристаллической структуры, возникают также магнитные искажения, которые могут охватывать ограниченные области кристалла (несколько узлов в непосредственной близости от ловушек). При повышении концентрации примеси искажения могут привести к концентрационному фазовому переходу [11], сопровождающемуся изменением длины и даже переориентацией АФМ вектора. Концентрационный магнитный фазовый переход с изменением ориентации АФМ вектора наблюдался в кристалле СМС, допированном ионами Co^{2+} [12]. Однако следует отметить, что этот фазовый переход в СМС происходит при концентрации $C > 3$ %. Кроме того, переориентация вектора АФМ не приведет к снятию спинового запрета на миграцию экситонов. В СМС, по-видимому, наиболее вероятной ситуацией является нарушение магнитной структуры вблизи примеси.

Вернемся к интерпретации кинетики затухания свечения в кристаллах СМС, допированных 0,1 и 3 % ионов Cu^{2+}. Если при концентрации примеси $C = 0{,}1$ % кривая затухания люминесценции при $T = 4{,}2$ K практически такая же, как и в недопированном кристалле, и почти не отличается от моноэкспоненциальной зависимости (рис.2,*а*), то в случае $C = 3$ % наблюдается заметное отклонение от этого закона, причем именно на начальном участке кривой затухания (рис.2,*б*).

Несмотря на то что при $T < T_N$ СМС является восьмиподрешеточным АФМ кристаллом , можно ввести безразмерный «АФМ вектор» l в отдельной цепочке антипараллельно упорядоченных спинов. Вектор l, отражая степень разупорядочения спинов в цепочке, тем не менее не является истинным параметром порядка, и его среднее значение не обращается в нуль ни при какой температуре.

Схематически пространственное распределение вектора l(r) в цепочке, отвечающее, на наш взгляд, магнитной структуре СМС с 3 % Cu^{2+}, представлено на рис. 3. Вследствие различных взаимодействий иона примеси с ионами Mn^{2+} длина АФМ вектора l может уменьшаться вблизи ловушки (Cu^{2+}), благодаря чему частично снимается спиновый запрет на экситонную миграцию при низких температурах.

Магнитные искажения вряд ли могут внести заметный вклад в кинетику затухания свечения при малых концентрациях примеси ввиду незначительности относительного числа экситонов, оказавшихся в окрестности примеси и попавших в зону таких искажений. При увеличении же концентрации допирующего компонента такой вклад может стать весомым.

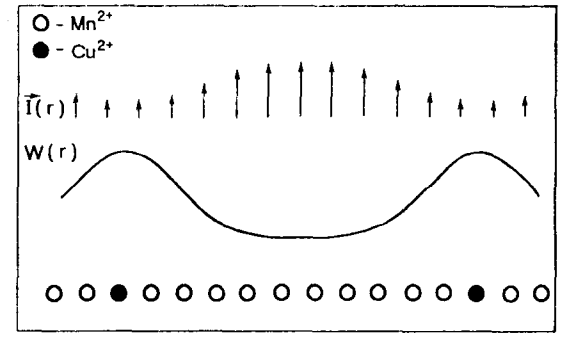

Рис. 3. Схематическое пространственное распределение безразмерного вектора антиферромагнетизма l и прыжковой скорости W вдоль антиферромагнитной цепочки при наличии магнитных примесей.

В зоне магнитных искажений создаются более благоприятные условия для миграции экситонов и их захвата ловушками; возбуждения, возникшие вдали от ловушек и, соответственно, зон сильных магнитных искажений, гораздо менее мобильны.

Из анализа кривой кинетики затухания свечения (рис. 2,*б*) можно получить ориентировочную оценку относительного числа магнитных ионов n, оказавшихся в области с нарушенным магнитным порядком, предполагая распределение примеси в цепочках однородным. Кинетику затухания свечения, начиная с времен $t > 200$ мкс, можно считать моноэкспоненциальной и, следовательно, линейной в логарифмическом масштабе. Пусть точка пересечения этой линии с осью ординат соответствует некоторой интенсивности свечения $\bar{I}$. Тогда $1 - \bar{I}/I(0)$ по порядку величины и есть относительное число спинов в цепочке n , ближний АФМ порядок в которых заметно нарушен. Из кривой на рис.2,*б* получена оценка $n \sim 0{,}7$, т. е. примерно 2/3 спинов в цепочке. Столь высокое значение n наводит на мысль о том, что при 3 % примеси ионов Cu^{2+} в кристалле СМС уже некорректно говорить о каком-либо магнитном порядке. Мы допускаем вероятность того, что при некоторой концентрации $C_{cr} < 3$ % в СМС может происходить концентрационный магнитный фазовый переход типа «порядок—беспорядок». Однако для настоящего рассмотрения не столь существенно, происходит ли в СМС такой переход или искажения магнитной структуры охватывают лишь ограниченные области кристалла непосредственно вблизи ловушек. Существенно, что пространственное распределение вектора АФМ l в этом случае становится пространственно неоднородным (рис. 3), и в окрестно-

стях ловушек снимается спиновый запрет на экситонную миграцию при низких температурах.

К каким же изменениям в ранее развитых моделях экситонного транспорта [13,14] должно привести существование искажения магнитной структуры в окрестности ловушек?

1. В этих моделях скорость прыжка экситона между соседними узлами матрицы W считалась постоянной, т.е. не зависящей от координаты узла, на котором располагается экситон. Учитывая искажения магнитной структуры вблизи ловушек, целесообразно ввести представление о функции $W(r)$, плавно меняющейся вдоль цепочки; значение W в каждой точке r соответствует локальному значению прыжковой скорости (рис. 3). Нетрудно показать, что вероятность прыжка $W(r)$ пропорциональна $1 - l^2(r)$, где $l(r)$ — пространственная зависимость длины «безразмерного» АФМ вектора.

2. В отличие от моделей, рассмотренных в [13,14], функция $W(r)$ теряет свою четность относительно координаты оптически возбужденного иона. Иными словами, вероятности прыжков «влево» и «вправо» становятся различными.

Авторы выражают искреннюю благодарность В. В. Еременко и В. М. Локтеву за полезные замечания, высказанные при обсуждении работы.

1. J. Skalyo, G. Shirane, S. A. Friedberg, and H. Kobayashi, *Phys. Rev.* B2, 1310 (1970).
2. А. Г. Андерс, С. В. Волоцкий, *ФНТ* **13**, 530 (1987).
3. V. V. Eremenko, V. A. Karachevtsev, A. R. Kazachkov, V. V. Shapiro, and V. V. Slavin, *Solid State Commun.* **87**, 1027 (1993).
4. R. A. Auerbach and G. McPherson, *Phys.Rev.* B33, 6815 (1986).
5. V. V. Eremenko, V. A. Karachevtsev, A. R. Kazachkov, V. V. Shapiro, and V. V. Slavin, *Phys. Rev.* B49, 11799 (1994).
6. В. В. Еременко, В. А. Карачевцев, В. В. Славин, В. В. Шапиро, *ФНТ* **19**, 1277 (1993).
7. D. L. Huber, *Phys. Rev.* B45, 8947 (1992).
8. J. Skalyo, G. Shirane, S. A. Friedberg, and H. Kobayashi, *Phys. Rev.* B2, 4632 (1970).
9. T. Smith and S. A. Friedberg, *Phys. Rev.* **176**, 660 (1962).
10. E. W. Montroll and G. H. Weiss, *J. Math. Phys.* **6**, 167 (1965).
11. M. A. Ivanov, V. M. Loktev, and Yu. G. Pogorelov, *Phys. Rep.* **153**, 209 (1987).
12. M. Igarashi, F. Tusuruoka, H. Tanaka, I. Ajiro, and K. Nagata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 236 (1991).
13. A. I. Onipko, L. I. Malysheva, and I. V. Zozulenko, *Chem. Phys.* **121**, 99 (1988).
14. V. M. Kenkre, in: *Exciton Dynamics in Molecular Crystals and Aggregates*, G. Hohler (ed), Springer, Berlin, (1982), p. 1.

The influence of distortions of the magnetic structure, induced by impurities ions of Cu^{2+}, on transport properties of excitons in quasi-one-dimensional antiferromagnet $CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$

V. A. Karachevtsev, V. V. Slavin, and V. V. Shapiro

The peculiarities of the exciton luminescence have been studied in quasi-one-dimensional antiferromagnet $CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$ in the low temperature region at different concentrations of impurity ions of Cu^{2+}. In the vicinity of impurity quasi one-dimensional migration of optical excitations has been found which is related to the spin projection forbiddeness lifting due to distortions of the magnetic structure.