

Край оптического поглощения $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: Экситон-магнонная структура

А. И. Галуза, А. Б. Безносов, В. В. Еременко

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины,
Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail: galuza@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 10 мая 1998 г.

Измерены спектры пропускания синтетического и природного кристаллов гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) при температурах 10, 25 и 300 К в диапазоне длин волн 500–1100 нм, рассчитаны спектры поглощения. Выявлены полосы чисто экситонного и экситон-магнонного d - d -переходов, длины волн для которых при 10 К равны соответственно $\lambda_0 = 1020$ нм и $\lambda_1 = 965$ нм; полуширина и сила осциллятора составляют $g_0 = 84 \text{ см}^{-1}$, $f_0 = 4 \cdot 10^{-9}$, $g_1 = 60 \text{ см}^{-1}$, $f_1 = 1,4 \cdot 10^{-7}$ при 10 К, $g_0 = 85 \text{ см}^{-1}$, $f_0 = 5 \cdot 10^{-9}$, $g_1 = 110 \text{ см}^{-1}$, $f_1 = 2,1 \cdot 10^{-7}$ при 25 К. Проведен анализ механизмов формирования полос слабо разрешенных d - d -переходов гематита.

Виміряно спектри пропускання синтетичного і природного кристалів гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) при температурах 10, 25 і 300 К в діапазоні довжин хвиль 500–1100 нм, розраховано спектри поглинання. Виявлено смуги чисто екситонного і екситон-магнонного d - d -переходів, довжини хвиль для яких при 10 К дорівнюють відповідно $\lambda_0 = 1020$ нм і $\lambda_1 = 965$ нм; півширина і сила осциллятора складають $g_0 = 84 \text{ см}^{-1}$, $f_0 = 4 \cdot 10^{-9}$, $g_1 = 60 \text{ см}^{-1}$, $f_1 = 1,4 \cdot 10^{-7}$ при 10 К, $g_0 = 85 \text{ см}^{-1}$, $f_0 = 5 \cdot 10^{-9}$, $g_1 = 110 \text{ см}^{-1}$, $f_1 = 2,1 \cdot 10^{-7}$ при 25 К. Проведено аналіз механізмів формування смуг слабко розрізних d - d -переходів гематиту.

PACS: 78.20.Dj

Интерес к низкотемпературным свойствам окислов 3d-элементов, стимулированный в последние годы развитием физики оксидных сверхпроводников, в значительной мере распространяется и на температурное поведение оптических характеристик магнитоконцентрированных кристаллов и, в частности, окислов железа.

Ион железа в окислах может находиться в различных зарядовых состояниях, разделенных относительно небольшими энергетическими интервалами, что проявляется в существовании соединений железа с разной степенью окисления и разной степенью устойчивости — FeO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Более того, в рамках каждого зарядового состояния иона железа в атомных группах железо–кислород также возможны различные электронные конфигурации, разделенные еще более узкими энергетическими интервалами, что приводит к многообразию фаз с существенно более низкой энергетикой (кристаллических, магнитных, сегнетоэлектрических и т.п.) в

пределах одного химического соединения, а также к заметным интерконфигурационным флуктуациям как термически активируемым, так и квантовым [1,2]. Указанные особенности электронной структуры окислов железа существенно определяют их низкотемпературные свойства.

Прямая информация об электронном энергетическом спектре атомных групп железо–кислород может быть получена из оптических измерений. При этом представляет интерес исследование гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) как эталонного, наиболее устойчивого диэлектрического окисного соединения железа [3].

Оптическое поглощение гематита начинается в ближней инфракрасной области спектра и формируется полосами d - d -переходов между уровнями термов электронной конфигурации d^5 иона Fe^{3+} , расщепленных внутренним кристаллическим полем [4,5]. Основная структура спектра обусловлена электронными переходами с участием магнонов, фононов или

одновременным возбуждением двух магнитных катионов, так как двойной запрет (по четности и по спину) сильно ослабляет чисто экситонные одночастичные $d-d$ -переходы. Полосы такого чисто экситонного поглощения, соответствующего переходу ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4G)$, обнаружены в спектрах пропускания $Y_3Fe_5O_{12}$ [6], $FeBO_3$ [7] и Fe_3VO_6 [8]. Целью настоящей работы является выявление полосы чисто экситонного $d-d$ -перехода в гематите и исследование температурной зависимости края его оптического поглощения.

Образцы и техника эксперимента

Исследованы образцы кристаллов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в виде тонких пластин, вырезанных как из природного минерала гематита (толщина пластин $t = 6$ мкм), так и синтетического монокристалла (срезы, параллельные плоскости (111), с поверхностью плотностью дефектов порядка $10^2\text{--}10^3 \text{ см}^{-2}$, толщина пластин 23 и 170 мкм).

Экспериментально измерены спектры пропускания $\tau(\lambda)$ при гелиевой ($T = 10$ К), водородной ($T = 25$ К) и комнатной температурах в диапазоне длин волн $500 \text{ нм} \leq \lambda \leq 1100 \text{ нм}$. Использована двухлучевая методика [9], двойной призменный монохроматор ДМР-4, стандартный гелиевый криостат с окнами из плавленого кварца и в качестве источника света галогенная лампа накаливания КИМ-12-100. Приемниками излучения служили охлаждаемые жидким азотом фотоэлектронные умножители ФЭУ-79 и ФЭУ-83. Фотокатоды умножителей располагались достаточно далеко от поверхности образца, чтобы возможная в d -соединениях люминесценция неискажала регистрируемый спектр пропускания.

Образец толщиной 6 мкм из-за высокой хрупкости гематита при измерениях не отделялся от стеклянной подложки, на которой был закреплен для механической обработки; связанные с наличием подложки и клея искажения величины пропускания были ослаблены введением в канал сравнения компенсирующей пары из стекол ТФ-4 с высоким показателем преломления $n \approx 1,72$ (последние были соединены между собой тем же клеем, что и образец с подложкой).

Результаты и обсуждение спектров

Приведенные на рис. 1 спектральные зависимости коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)$ гематита рассчитаны по данным пропускания

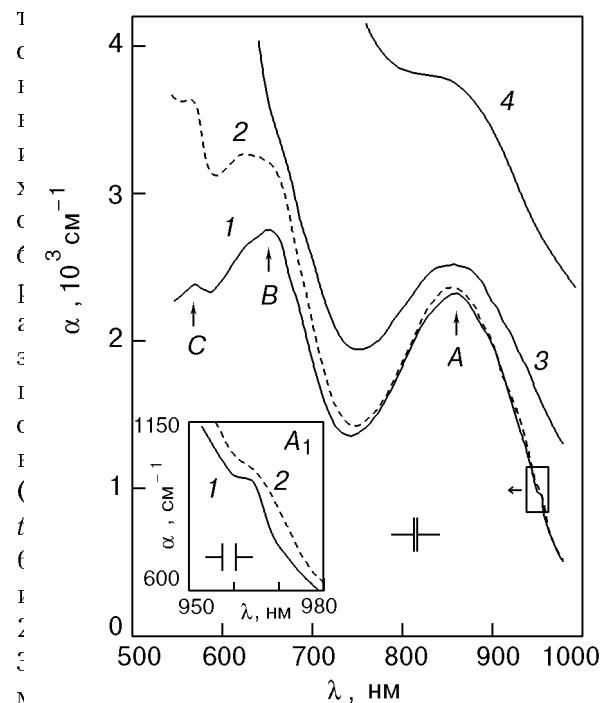


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при температурах 10 К (1), 25 К (2) и 300 К (3, 4). Кривые λ^{-3} относятся к синтетическому монокристаллу толщиной 23 мкм, кривая 4 — к природному минералу гематиту толщиной 6 мкм; А, В и С — полосы многочастичных переходов. На вставке — кривые 1 и 2 в области экситон- phonонной полосы A_1 .

ом коэффициента отражения R [10]:

$$\alpha = \frac{2 \ln(1 - R) - \ln \tau}{t}.$$

В области полос А и В (переходы из ${}^6A_{1g}$ в ${}^4T_{1g}$ и ${}^4T_{2g}$, длины волн $\lambda = 860$ и 640 нм соответственно) полученные спектры согласуются с результатами работ [11–13].

Если под краем поглощения понимать спектральную область, в которой для достаточно массивных образцов ($t = 10$ мкм) еще выполняется соотношение $\alpha t \sim 1$ (т.е. величина пропускания $\tau \sim 0,3$, а поглощения $\alpha \sim 1000 \text{ см}^{-1}$), то у гематита край соответствует длине волны $\lambda \sim 1 \text{ мкм}$. Заметим, что в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на положение края поглощения изменение температуры влияет существенно меньше, чем наличие в образце примесей: поглощение природного образца (минерал содержал примеси Ti, V, Si, Al, Mn, Ca, Mg, Cr, Ni, P, S, перечисленные в порядке убывания их концентрации) примерно в 1,5 раза больше (кривая 4) поглощения синтетического монокристалла (кривые 1–3). В данном случае влияние дефектов решетки, по-видимому, сравнимо с температурным, как это следует из

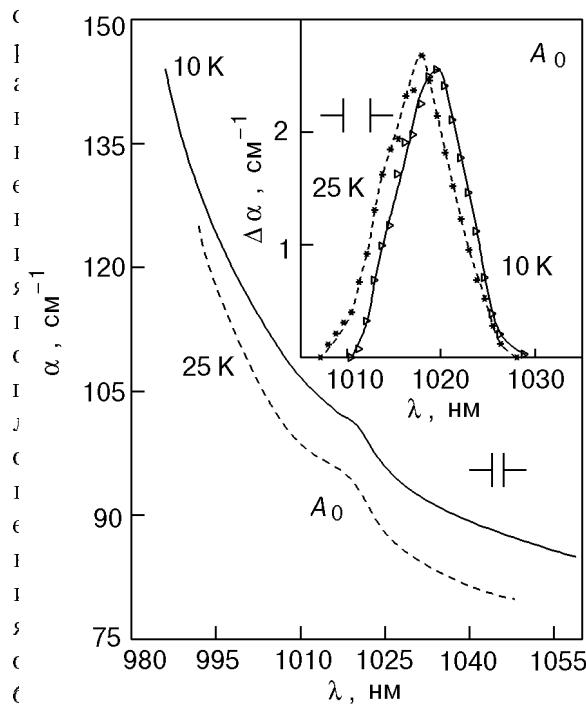


Рис. 2. Спектр поглощения монокристалла $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ толщиной 170 мкм при температурах 10 и 25 К. На вставке — чисто экситонная полоса A_0 .

ов с толщинами 23 мкм (рис. 1) и 170 мкм (рис. 2). Поглощение тонкого образца оказывается несколько выше в соответствии с повышенным относительным вкладом обогащенных дефектами приповерхностных слоев.

Влияние интерференции на форму спектра пропускания было пренебрежимо мало, так как во всей области измерений величина τ не превышала 0,2.

Слабо выраженная структура полосы A включает, как можно видеть на рис. 1, низкотемпературную особенность A_1 в виде небольшого «плеча» на длинноволновом склоне кривых 1 и 2, хорошо наблюдаемого на вставке к рисунку. Исключение фона (правого склона полосы A) позволило установить спектральное положение полосы A_1 (ее максимуму при $T = 10$ К соответствует $\lambda \approx 965$ нм), а также определить число соответствующих ей дисперсных электронов [14]

$$N_e = \frac{mc}{2\pi^2 e^2} \int_0^\infty n(\omega) \alpha(\omega) d\omega,$$

где m и e — масса и заряд электрона; c и ω — скорость и частота света; n — показатель преломления вещества. В приближении лоренцевского осциллятора сила f величина N_e

должна быть равна Nf , где N — полное число электронов, которые могут участвовать в формировании полосы A_1 . Полагая, что на атом Fe приходится пять таких электронов, получаем $f = 1,4 \cdot 10^{-7}$ при 10 К и $f = 2,1 \cdot 10^{-7}$ при 25 К. Максимальное поглощение в полосе равно 93 см^{-1} при 10 К и 77 см^{-1} при 25 К; соответствующие значения полуширины — 60 и 110 см^{-1} . Величина погрешности определения параметров осциллятора $\sim 20\%$.

Такое значение f могло бы быть связано с чисто экситонным переходом, однако такая интерпретация не вполне согласуется с характером спектра поглощения в целом вблизи полосы A_1 , что вынуждает искать иную трактовку. Полагая, что частоты $d-d$ -переходов в окисных соединениях Fe^{3+} с октаэдрической симметрией (к которым относится $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) различаются только в меру различия в них составляющей кубической симметрии в кристаллическом поле (параметр Dq [3,4]), определяемой расстоянием r между Fe^{3+} и O^{2-} , были проанализированы имеющиеся данные по r и частоте ω чисто экситонного перехода ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ в корунде (кристаллическом аналоге гематита [3]) с примесью железа ($r = 1,92 \text{ \AA}$ [15], $\omega = 9450 \text{ см}^{-1}$ [16]) и в $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($r = 2,02 \text{ \AA}$ [17], $\omega = 9807 \text{ см}^{-1}$ [6]). Оказалось, что в линейном приближении функции $\omega(r)$ для гематита (среднее по кислородному окружению $r = 2,025 \text{ \AA}$ [18]) можно ожидать значение $\omega = 9825 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 1018 \text{ нм}$).

Исследование образца большей толщины позволило расширить диапазон измерений пропускания до 1100 нм (рис. 2) и обнаружить слабую полосу A_0 , представленную на вставке рис. 2 после исключения фона. Спектральное положение A_0 определено как (1018 ± 3) нм при 25 К и (1020 ± 3) нм при 10 К, что в пределах погрешности (связанной в основном с процедурой вычитания фона) совпадает с полученной выше оценкой и дает основания идентифицировать полосу A_0 как обусловленную чисто экситонным переходом ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4G)$. Расчет силы осциллятора полосы A_0 также дал характерные для таких переходов значения: $4 \cdot 10^{-9}$ и $5 \cdot 10^{-9}$ при температурах 10 и 25 К соответственно. Максимальное поглощение в полосе равно $2,6 \text{ см}^{-1}$ при 10 К и $2,7 \text{ см}^{-1}$ при 25 К; соответствующие значения полуширины — 84 и 85 см^{-1} . Методика исключения фона и определения параметров осциллятора для полос A_0 и A_1 одинаковы.

Дублетная структура с расстоянием между компонентами порядка 5 нм, просматриваемая в

асимметричной форме полосы A_0 , близка к наблюдаемой в $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [6] и может быть следствием расщепления возбужденного уровня этого перехода T_{1g} под влиянием, в частности, тригональной составляющей кристаллического поля [19].

Идентификация головной линии A_0 позволяет сделать предположения о природе и других составляющих полосы A (рис. 1). Так, более интенсивная по сравнению с A_0 и отстоящая от нее на 693 cm^{-1} низкотемпературная особенность A_1 вероятнее всего связана с одновременным возбуждением экситона и магнона: частотное положение A_1 по отношению к A_0 хорошо согласуется с энергией двухмагнонной полосы в спектре рамановского рассеяния света в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по данным [20] (половина этой энергии, т.е. частота магнона на краю зоны, составляет 690 cm^{-1}), а увеличение на порядок силы осциллятора обусловлено снятием запрета по спину при переходах такого типа [5,21].

При дальнейшем увеличении частоты в процесс поглощения вовлекаются колебания кристаллической решетки (в инфракрасных спектрах [22] обнаружены три оптических фонара с частотами 305 , 435 и 525 cm^{-1}), что ослабляет запрет по четности и поглощение увеличивается, достигая максимума вблизи 860 nm . Структура полосы A , определяемая комбинациями участвующих в процессе поглощения магнонов и фонаров, даже при 10 K разрешается с трудом, хотя можно попытаться приписать особенность при 925 nm участию двух фонаров, 895 nm — двух магнонов, 865 nm — магнона и трех фонаров и т.д.; ширина полосы зависит от максимального числа участвующих в данном оптическом переходе квазичастиц, которое для наблюдаемой полуширины 2400 cm^{-1} может достигать шести и более. Большая сила осциллятора всей полосы A (по нашим оценкам $\sim 1,5 \cdot 10^{-4}$), более чем на четыре порядка превышающая значение f чисто экситонного перехода, свидетельствует о сильном экситон-фононном взаимодействии в гематите.

Некоторый вклад в ширину наблюдаемых полос может дать и уширение переходов кристаллического поля, вызванное возникающими в кристалле напряжениями в процессе механической полировки образцов [23]. Возможно, в гематите механизмом такого уширения является приповерхностная аморфизация с образованием тонкого слоя со своим фононным спектром. Предположение подтверждается ИК спектрами аморфного α -

Fe_2O_3 [22], содержащими только две фононные полосы с частотами 410 cm^{-1} и 950 cm^{-1} , которые существенно отличаются от частот кристаллического гематита.

Наблюдаемая только при низких (начиная с азотных [24]) температурах полоса B , близкая к A по ширине и интенсивности, обусловлена $d-d$ -переходами из основного состояния $^6A_{1g}(^6S)$ в следующий за $^4T_{1g}(^4G)$ уровень $^4T_{2g}(^4G)$ возбужденного состояния с участием фонаров и магнонов (рис. 1); соответствующую этому переходу чисто экситонную полосу выявить не удалось (как и в других окисных соединениях d^5 элементов [6–8,13,25,26]), по-видимому, из-за высокого (в гематите $\alpha \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) уровня фонового поглощения. В полосе B можно выделить дублет с расщеплением, близким по величине к частоте магнона [20], причем с понижением температуры интенсивность перераспределяется в пользу низкочастотной составляющей.

Для электронной конфигурации d^5 следующим по шкале энергии является вырожденный уровень 4E_g , $^4A_{1g}(^4G)$, однако переход на него в окислах ожидается при длинах волн короче 500 nm [6,7,27] и с такой же силой осциллятора, как и у двух первых переходов [27], что не позволяет связывать с ним слабый пик C ($\lambda \approx 560 \text{ nm}$). Последний, по-видимому, входит в структуру полосы B ; наблюдаемый его частотный сдвиг по отношению к B , в принципе, можно представить в виде набора фононных и магнонных частот.

В области $\lambda > 700 \text{ nm}$ коэффициент поглощения гематита незначительно уменьшается только в интервале от комнатной до азотной температуры [12], коррелируя с процессом вымораживания фонаров, тогда как для $\lambda < 700 \text{ nm}$ уменьшение α продолжается и при охлаждении от 25 до 10 K , что можно объяснить влиянием более коротковолновых интенсивных температурозависящих полос поглощения. Такая полоса с сильной температурной зависимостью расположена вблизи 400 nm . Она наблюдалась в спектрах пропускания, отражения и в магнито-оптических эффектах и была идентифицирована как обусловленная переходами $3d$ -электронов в $4p$ -оболочку [12], переносом заряда от $2p$ -оболочки кислорода в $3d$ -оболочку железа [12,13,28] или двухэкситонным $d-d$ -переходом в Fe^{3+} [10,26]. В последнем механизме для случая возбуждения обоих экситонов в одной подрешетке как раз и предполагается возрастание поглощения на $1,5$ – 2 порядка при повышении температуры от 10 до 100 K (как это наблюдалось

при исследовании кристаллов MnF_2 и RbMnF_3 в [29]), что при достаточной ширине полосы может привести к наблюдаемой в гематите температурной зависимости края поглощения.

Таким образом, проведенное исследование края поглощения $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ позволяет утверждать, что обнаруженная слабая низкотемпературная полоса A_0 обусловлена чисто экситонными $d-d$ -переходами и является головной для других полос, связанных с переходом ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4G)$, — экситон-магнонной (как мы полагаем, это низкотемпературная полоса A_1) и полосы сильного поглощения A , формируемой многочастичными переходами с участием экситонов, фононов и магнонов.

Авторы выражают благодарность Н. Ф. Харченко, В. И. Фомину, В. И. Кутько и В. С. Курносову за полезные обсуждения работы.

1. K. Kato, S. Iida, K. Yanai, and K. Mizushima, *J. Magn. Magn. Mater.* **31–34**, Pt. 2, 783 (1983).
2. C. Boekema, K.-C. Chan, R. L. Lichti, V. A. M. Brabers, A. B. Denison, D. W. Cooke, R. H. Heffner, R. L. Huston, and M. E. Schillaci, *J. Magn. Magn. Mater.* **54–57**, 353 (1986).
3. У. Брэгг, Г. Кларингбулл, *Кристаллическая структура*, Мир, Москва (1967).
4. К. Бальхаузен, *Введение в теорию поля лигантов*, Мир, Москва (1964).
5. В. В. Еременко, Н. Ф. Харченко, Ю. Г. Литвиненко, В. М. Науменко, *Магнитооптика и спектроскопия антиферромагнетиков*, Наукова думка, Киев (1989); Springer-Verlag, New-York (1992).
6. W. Wetling, B. Andlauer, P. Koidl, J. Schneider, and W. Tolksdorf, *Phys. Status Solidi* **59**, 63 (1973).
7. B. Andlauer, O. F. Schirmer, and J. Schneider, *Solid State Commun.* **10**, 1655 (1973).
8. B. Andlauer, R. Diehl, and M. S. Skolnick, *J. Appl. Phys.* **49**, 2200 (1978).
9. А. И. Галуза, Ю. Н. Юрковский, *Открытия и изобретения* № 6, 192 (1988).
10. А. И. Галуза, В. В. Еременко, А. П. Кириченко, *ФТТ* **21**, 1125 (1979).
11. F. J. Morin, *Phys. Rev.* **93**, 1195 (1954).
12. P. C. Bailey, *J. Appl. Phys.* **31S**, 39S (1960).
13. L. A. Marusak, R. Messier, and W. B. White, *J. Phys. Chem. Solids* **41**, 981 (1980).

14. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сложных сред*, ГИФМЛ, Москва (1959).
15. K. Moorjani and N. McAvoy, *Phys. Rev.* **132**, 504 (1963).
16. G. Lehmann, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **72**, 279 (1970).
17. F. Euler and J. A. Bruce, *Acta Crystallogr.* **19**, 971 (1965).
18. R. F. Newnham and Y. M. de Haan, *Z. Kristallogr.* **117**, 234 (1962).
19. Т. Ф. Веремейчик, Б. Н. Гречушкин, И. Н. Калинкина, Д. Т. Свиридов, *Оптика и спектроскопия* **36**, 1125 (1974).
20. T. R. Hart, H. Temkin, and S. B. Adams, in: *Proc. 3rd Int. Conf. Light Scattering*, Brasil (1975), p. 254.
21. J. J. Krebs and W. G. Maisch, *Phys. Rev.* **B4**, 757 (1971).
22. С. И. Попова, Т. С. Толстых, А. С. Ивлев, *Оптика и спектроскопия* **35**, 954 (1973).
23. M. L. Jones, D. W. Shortt, and A. L. Schawlow, *Phys. Rev.* **B42**, 132 (1990).
24. R. F. G. Gardner, F. Sweett, and D. M. Tanner, *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 1175 (1963).
25. K. W. Blazey, *J. Appl. Phys.* **45**, 2273 (1974).
26. Г. С. Кринчик, А. П. Хребтов, А. А. Аскоченский, Е. М. Сперанская, С. А. Беляев, *ЖЭТФ* **72**, 699 (1977).
27. G. B. Scott, D. E. Lacklison, and J. L. Page, *Phys. Rev.* **B10**, 971 (1974).
28. C. T. Chen and B. D. Cahan, *J. Opt. Soc. Am.* **71**, 932 (1981).
29. T. Fujiwara, W. Gebhardt, K. Petanides, and Y. Tanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 39 (1972).

Optical absorption edge in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: the exciton-magnon structure

A. I. Galuza, A. B. Beznosov, and V. V. Eremenko

The transmittance spectra of synthetical and natural hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) crystals are measured at temperatures 10, 25 and 300 K in the 500–1100 nm wavelength range, the absorption spectra are computed. The pure exciton and exciton-magnon bands of $d-d$ transitions are revealed, whose wavelengths at 10 K are equal to $\lambda_0 = 1020$ nm and $\lambda_1 = 965$ nm, respectively; the half-widths and oscillator forces are $g_0 = 84 \text{ cm}^{-1}$, $f_0 = 4 \cdot 10^{-9}$, $g_1 = 60 \text{ cm}^{-1}$, and $f_1 = 1,4 \cdot 10^{-7}$ at 10 K, and $g_0 = 85 \text{ cm}^{-1}$, $f_0 = 5 \cdot 10^{-9}$, $g_1 = 110 \text{ cm}^{-1}$, and $f_1 = 2,1 \cdot 10^{-7}$ at 25 K. The mechanisms of band formation of weakly allowed $d-d$ transitions in hematite are analyzed.