Интегралы переноса в примесных кластерах смешанной валентности. Спектры поглощения и комплексного эффекта Фарадея

© *В.Я. Митрофанов, Л.Д. Фальковская*, А.Я. Фишман*

Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук,
620016 Екатеринбург, Россия
* Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 11 октября 1996 г.)

1. К настоящему времени имеется достаточно экспериментальных данных по спектрам ФМР [1], ЯМР [2], инфракрасного и оптического поглощения [3], а также эффекта Фарадея [4], указывающих на присутствие центров смешанной валентности (СВ) в ряде хромовых халькогенидных шпинелей с неизовалентным замещением или нестехиометрией. Целью настоящей работы является анализ возможностей непосредственной оценки интегралов переноса между $3d$-ионами в кластере СВ из спектров примесного поглощения и эффекта Фарадея в системах указанного типа.

2. В качестве модели орбитально-вырожденного центра СВ рассмотрен, как и в работе [5], комплекс тригональной симметрии, состоящий из двух магнитных ионов с конфигурацией $3d^n$ (орбитально-невырожденное состояние) и одного иона с конфигурацией $3d^{n\pm1}$ (кубический T-терм). Девять нижайших орбитальных уровней кластера СВ классифицируются по неприводимым представлениям $\Gamma = 2A_1 + A_2 + 3E$ группы C_{3v}. Рассмотрим для краткости случай, когда энергия расщепления T-терма в тригональном поле больше интегралов переноса между $3d$-ионами. Тогда выражения для энергий шести нижайших состояний в комплексе СВ с t_{2g}-дыркой имеют вид [5]

$$E(A_1) = h_0 + b_1 - 2b_2, \quad E(A_2) = -h_0 + b_1 + 2b_2,$$

$$E(E) = -b_1/2 - d, \qquad E(E') = -b_1/2 + d,$$

$$d = \Big\{[h_0 + b_2]^2 + (1.5b_1)^2\Big\}^{1/2},$$

$$b_1 = \Big[-2b(t_{2\xi}, t_{2\xi}) + b(t_{2\zeta}, t_{2\zeta}) + b(t_{2\xi}, t_{2\eta})\Big]/3,$$

$$b_2 = -\Big[b(t_{2\xi}, t_{2\xi}) + b(t_{2\zeta}, t_{2\zeta}) + 2b(t_{2\xi}, t_{2\eta})\Big]/3, \qquad (1)$$

где энергии отсчитываются от основного ферромагнитного состояния кристалла без учета спин-орбитального взаимодействия, $b(t_{2\mu}, t_{2\nu})$ — интегралы переноса t_{2g}-дырки в комплексе СВ между t_{2g}-состояниями $\mu, \nu = \xi, \zeta, \eta$, h_0 — величина низкосимметричного кристаллического поля источника избыточного заряда на ионе с конфигурацией $3d^{n\pm1}$.

Наибольший интерес представляет поведение комплекса СВ в случае, когда нижайшим оказывается двукратно вырожденное состояние ($\Gamma = E$) с энергией $E(E)$. Согласно (1), такая ситуация имеет место при $h_0, b_2 > 0$ и $b_1/b_2 \geqslant 1/2$. Операторы дипольного момента, описывающие переход с основного E-терма на возбужденные уровни кластера с энергиями $E(A_1)$, $E(A_2)$ и $E(E')$, имеют вид

$$P_x = \sqrt{3}\, m_x p(U_{E\vartheta} + \sqrt{3}\, U_{E\varepsilon}),$$

$$P_y = \sqrt{3}\, m_y p(U_{E\vartheta} + \sqrt{3}\, U_{E\varepsilon}),$$

$$P_z = -2\sqrt{3}\, m_z p U_{E\vartheta}, \qquad (2)$$

где оси x, y, z направлены вдоль осей четвертого порядка кубического кристалла, m — единичный вектор, параллельный тригональной оси кластера $U_{E\vartheta}$ и $U_{E\varepsilon}$ — орбитальные операторы, преобразующиеся по представлению E группы C_{3v}. Параметр p зависит от типа перехода $E \to \Gamma$: $p = \beta(E \to \Gamma)qR/3$, где R — расстояние между источником избыточного заряда q и ближайшими к нему $3d$-ионами кластера, $\beta(E \to \Gamma)$ — фактор редукции для соответствующих переходов:

$$|\beta(E \to A_1)|^2 = 1 - (b_2 + h_0)/d,$$

$$|\beta(E \to A_2)|^2 = 1 + (b_2 + h_0)/d,$$

$$|\beta(E \to E')|^2 = (9/4)(b_1/d)^2.$$

Примесные кластеры приводят к существенной перенормировке симметричной $\varepsilon(\omega)$ и аномальному росту антисимметричной $\varepsilon_a(\omega)$ компонент тензора диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{ij}(\omega)$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + 4\pi \sum_s \sum_{r=1}^{4} \langle\langle P_{\underline{x},rs} | P_{\underline{y},rs} \rangle\rangle_\omega, \qquad (3)$$

$$\varepsilon a(\omega) = -2\pi i \sum_s \sum_{r=1}^{4} \Big[\langle\langle P_{\underline{x},rs} | P_{\underline{y},rs} \rangle\rangle_\omega - \langle\langle P_{\underline{y},rs} | P_{\underline{x},rs} \rangle\rangle_\omega\Big]. \quad (4)$$

Здесь ε_∞ — сумма электронного и решеточного вкладов в диэлектрическую проницаемость при значениях ω, намного превышающих резонансные частоты ω_r в комплексе СВ (в шпинелях $\varepsilon_\infty = 10$ [6]), индексы s и r нумеруют примесные кластеры и указывают на тип тригональной оси, символ $\langle\langle \ldots | \ldots \rangle\rangle_\omega$ означает Фурье-образ двухвременной гриновской функции, ось z в системе координат $\underline{x}, \underline{y}, \underline{z}$ параллельна намагниченности $\mathbf{M}$ кристалла.

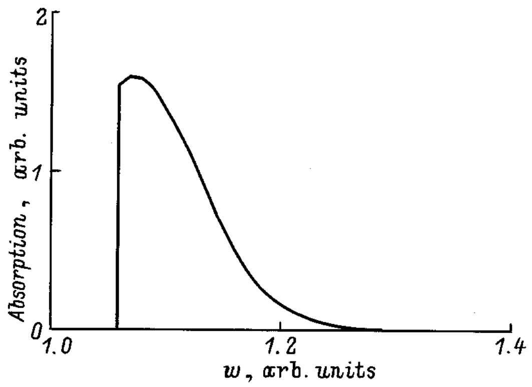

Рис. 1. Спектральное распределение для линий поглощения $E \to \Gamma_i$ комплексами СВ при наличии в системе случайных кристаллических полей ($\mathbf{M} \parallel [001]$). $w = \omega/\omega_i$, $\lambda/\omega_i = 0.2$, $\Delta/\omega_i = 0.2$.

Вклад центров СВ в коэффициент поглощения $\alpha(\omega)$ и эффект Фарадея $F(\omega)$ может быть выражен через указанные функции $\varepsilon(\omega)$ и $\varepsilon_a(\omega)$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\,k_0 \mathrm{Im}\varepsilon(\omega)/[\mathrm{Re}\varepsilon(\omega) + |\varepsilon(\omega)|]^{1/2},$$

$$F(\omega) = k_0\varepsilon_a(\omega)[\mu(\omega)/\varepsilon(\omega)]^{1/2}/2, \tag{5}$$

где $|\mathbf{k}_0| = \omega/c$ ($\mathbf{k}_0 \parallel \mathbf{M}$), c — скорость света, $\mu(\omega)$ — симметричная компонента тензора магнитной проницаемости.

Коэффициент поглощения $\alpha(\omega)$ имеет наиболее простой вид для образцов, намагниченных вдоль кристаллографических осей [001],

$$\alpha(\omega) = \gamma(\omega)k_0 p^2 C_{JT} \sum_i (\omega - \omega_i)\Delta^{-2}\vartheta\Big[\omega - \omega_i - |\lambda|/(2\sqrt{3})\Big] \exp\Big\{-[4(\omega-\omega_i)^2 - \lambda^2/3]/\Delta^2\Big\}, \tag{6}$$

где $\gamma(\omega) = 32\sqrt{2}\pi^2/[\mathrm{Re}\varepsilon(\omega) + |\varepsilon(\omega)|]^{1/2}$, C_{JT} — объемная концентрация центров СВ; $\vartheta(z)$ — тэта-функция, $\omega_i = E(\Gamma_i) - E(E)$, $\Gamma_i = A_1, A_2, E'$, λ — константа спин-орбитальной связи в кластере СВ, Δ — дисперсия двухкомпонентных случайных полей $h_{E\vartheta}$ и $h_{E\varepsilon}$ на примесных центрах.

Выражение для комплексного фарадеевского вращения $F(\omega)$ при произвольном направлении $\mathbf{M}$ можно представить в виде

$$F(\omega) = 9\pi[\mu(\omega)/\varepsilon(\omega)]^{1/2}k_0 p^2 C_{JT} \times \sum_{r=1}^{4}\sum_i C^2(\mathbf{n}, r)\big\langle(\lambda/E_r)\omega/[\omega_{r1}^2 - \omega^2]\big\rangle_c,$$

$$C(\mathbf{n}, r) - m_x^{(r)}m_y^{(r)}n_z + m_x^{(r)}m_z^{(r)}n_y + m_y^{(r)}m_z^{(r)}n_x,\ \ \mathbf{n} = \mathbf{M}/|\mathbf{M}|,$$

$$\omega_{ri} = \omega_i + E_r/2,$$

$$E_r = \Big[3\lambda^2C^2(\mathbf{n}, r) + (h_{E\vartheta})^2 + (h_{E\varepsilon})^2\Big]^{1/2}, \tag{7}$$

где символ $\langle\ldots\rangle_c$ означает усреднение по случайным полям, E_r — энергия расщепления основного E-терма случайными полями и спин-орбитальным взаимодействием.

Типичные частотные зависимости для коэффициента поглощения и угла фарадеевского вращения приведены на рис. 1–3. Форма линий поглощения при наличии случайных кристаллических полей показана на рис. 1. При этом величины ω_i, пропорциональные интегралам переноса $b_{1,2}$, оказываются пороговыми для частотной зависимости коэффициента поглощения. Они же определяют резонансные частоты в спектре $F(\omega)$. Отметим, что для рассматриваемых переходов характерно наличие тонкой структуры линий (рис. 2), связанной со спин-орбитальным взаимодействием. Соответственно должна иметь место и зависимость спектра от направления намагниченности $\mathbf{M}$. Характерной особенностью спектра $F(\omega)$ является зависимость знака эффекта Фарадея (рис. 3) от типа перехода: для переходов $E \to A_1, A_2$ и $E \to E, E'$ эти знаки оказываются противоположными (переход $E \to E$ связывает расщепленные состояния основного E-терма).

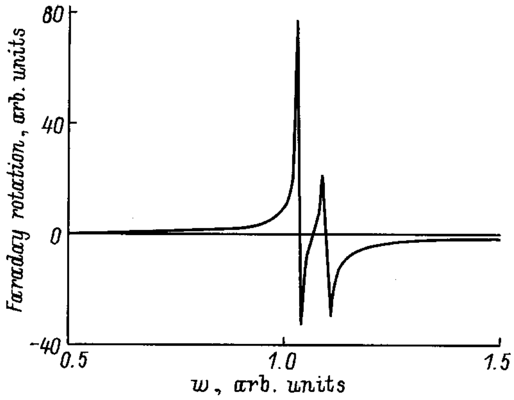

Рис. 2. Влияние спин-орбитального взаимодействия на форму линий $E \to \Gamma_i$ в спектре $F(\omega)$ в отсутствие случайных кристаллических полей ($\mathbf{M} \parallel [111]$). $w = \omega/\omega_i$, $\lambda/\omega_i = 0.2$, $\Delta/\omega_i = 0$.

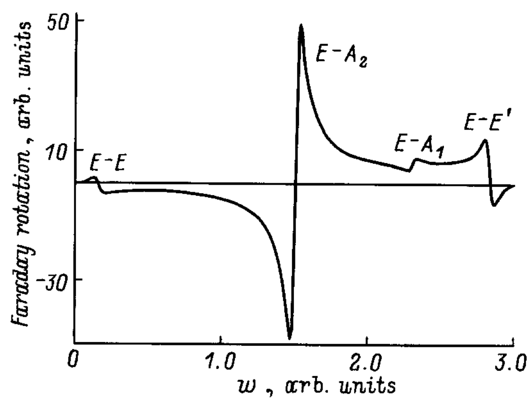

Рис. 3. Частотная зависимость примесного вклада в фарадеевское вращение за счет переходов $E \to E, E', A_1$ и A_2($\mathbf{M} \parallel [001]$). $w = \omega/h_0$, $b_1 = b_2 = 0.3h_0$, $\lambda/h_0 = 0.1$.

Эффекты переноса заряда должны также существенно влиять на спектры $\alpha(\omega)$ и $F(\omega)$ исследуемых систем в диапазоне частот, соответствующем возбуждению иона Cr^{3+} из основного состояния ${}^4A_2(t_{2g}^3)$ в состояние ${}^4T_{2g}(t_{2g}^2 e_g)$. Рост спектральной интенсивности на указанных частотах с увеличением концентрации примесей дает дополнительную возможность идентификации типа кластеров СВ.

Экспериментально наблюдаемые особенности примесного вклада в спектры $\alpha(\omega)$ [3] и $F(\omega)$ [4] кристаллов $CdCr_2S_4$ имеют место в диапазоне частот $\omega = 700{-}2000\,\text{см}^{-1}$. Если реализуется рассмотренный механизм переходов между состояниями комплекса СВ, то величина исследуемых интегралов переноса оказывается порядка $10^3\,\text{cm}^{-1}$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 97-03-33577).

Список литературы

[1] Н.И. Солин, Л.Д. Фальковская, А.А. Самохвалов. ФТТ **36**, *8*, 3090 (1994).
[2] Н.М. Ковтун, В.Я. Митрофанов, В.К. Прокопенко, А.Я. Фишман, А.А. Шемяков. ФНТ **17**, *1*, 110 (1991).
[3] F. Moser, R.K. Ahrenkiel, E. Carnall, T. Coburn, S.L. Lyu, T.H. Lee, T. Martin, D. Pearlman. J. Appl. Phys. **42**, *4* 1449 (1971).
[4] T.J. Coburn, F. Moser, R.K. Ahrenkiel, K.J. Teegarden. IEEE Trans. Magn. **MAG-7**, *3*, 392 (1971).
[5] М.А. Иванов, В.Я. Митрофанов, Л.Д. Фальковская, А.Я. Фишман. ФТТ **38**, *12* (1996).
[6] M.N. Iliev, G. Güntherodt. Phys. Stat. Sol. (b) **98**, K9 (1980).