

Особенности двойного обмена в кубических кристаллах, содержащих обменно-связанные пары $3d^3 - 3d^4$ ионов смешанной валентности

© В.В. Банников, В.Я. Митрофанов

Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук,
620016 Екатеринбург, Россия

E-mail: luda@imet.mplik.ru

Рассмотрена специфика обменных взаимодействий для пар $3d$ -ионов смешанной валентности $\text{Cr}^{2+} - \text{Cr}^{3+}$ в кристалле KZnF_3 . Показано, что низкосимметричные кристаллические поля, создаваемые компенсатором, могут существенно редуцировать двойное обменное взаимодействие. Дан качественный анализ особенностей обменного взаимодействия и спектров оптического поглощения в рассматриваемой системе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 05-02-16236, НШ-468.2003.3).

1. Изолированные комплексы обменно-связанных $3d$ -ионов смешанной валентности (СВ), которые образуются в кристаллах при неизовалентных замещениях, наличии нестехиометрии в катионной или анионной подрешетке, представляют интерес для понимания роли двойного обмена в формировании различных свойств указанных центров [1,2]. Экспериментальное и теоретическое исследование оптических спектров поглощения в $\text{KZnF}_3 : \text{Cr}$ [3,4] позволило сделать вывод о присутствии в кристалле парных центров ($\text{Cr}^{2+} - \text{Cr}^{3+}$), содержащих ионы хрома СВ. Наблюдаемый линейный псевдоэффект Штарка на линиях оптического поглощения парных центров [3,4] свидетельствует о преимущественной локализации избыточного электрона на одном из ионов пары, т.е. об отсутствии в паре центра симметрии. Интерпретация экспериментальных данных [3,4] была проведена в рамках теории полярона малого радиуса [5] с использованием приближения сильного электрон-колебательного взаимодействия, которое в первом порядке теории возмущений полностью редуцирует двойное обменное взаимодействие. При этом предполагалось, что локальная компенсация избыточного заряда отсутствует и парные центры $\text{Cr}^{2+} - \text{Cr}^{3+}$ в KZnF_3 обладают тетрагональной симметрией.

Модель парного центра $\text{Cr}^{2+} - \text{Cr}^{3+}$ в кристалле KZnF_3 , согласно которой зарядовая компенсация осуществляется преимущественно за счет вакансии в позиции K^+ , расположенной в первой или второй координационной сфере одного из ионов хрома [6], представляется более реалистичной. Различные варианты комплексов $\text{Cr}^{2+} - \text{Cr}^{3+}$ с вакансией в кристалле KZnF_3 показаны на рисунке. Неэквивалентность позиций ионов хрома по отношению к ближайшей вакансии приводит к существенной неоднородности низкосимметричного кристаллического поля на различных центрах пары ионов СВ. Показано, что эти поля могут существенно редуцировать двойной обмен, значительно усложняют картину энергетического спектра и характер обменного взаимодействия в паре $3d$ -ионов СВ, позволяя объяснить наблюдаемый псевдоэффект Штарка в $\text{KZnF}_3 : \text{Cr}$ [3].

2. В кристаллическом поле симметрии O_h основным состоянием конфигурации $3d^3$ (Cr^{3+}) является орбитальный синглет 4A_2 , а основное состояние конфигурации $3d^4$ (Cr^{2+}) представляет собой двукратно вырожденный 5E -терм. В качестве базисных функций, отвечающих локализации избыточного электрона на одном из ионов (a или b), выберем набор $|{}^5E_\mu(a) \times {}^4A_2(b)SM\rangle$, $|{}^4A_2(a) \times {}^5E_\mu(b)SM\rangle$ ($\mu = u, v$). Гамильтониан обменно-связанной пары ионов СВ имеет вид

$$H = H(a^*b) + H(ab^*) + V_{de}, \quad (1)$$

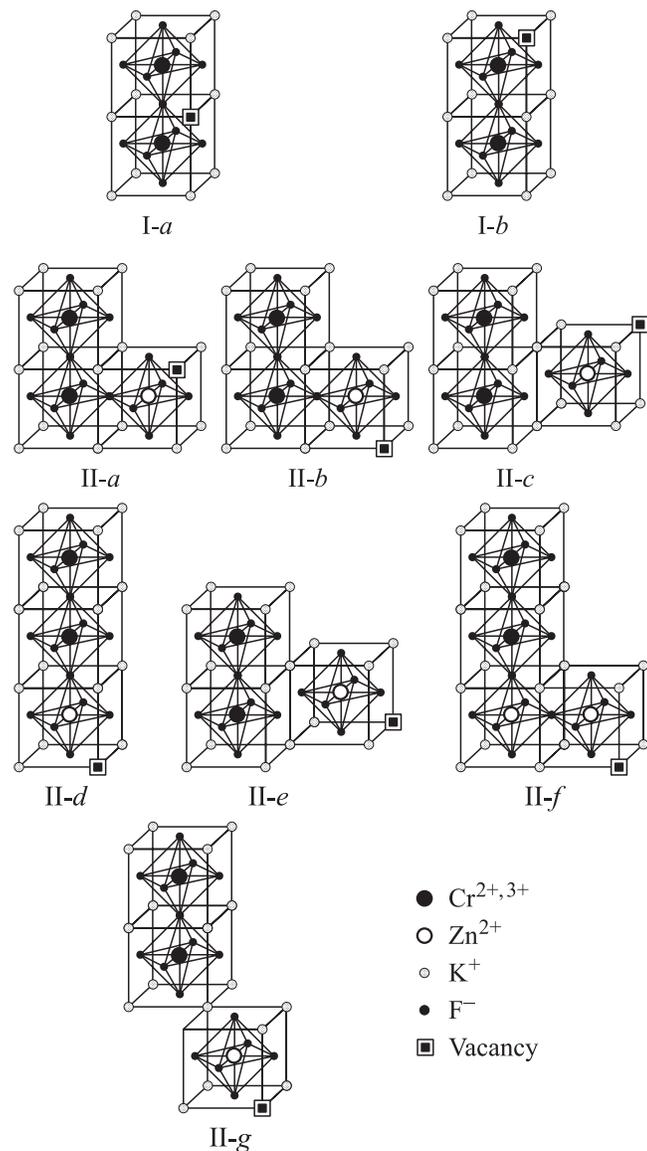
где $H(a^*b)$ — гамильтониан, отвечающий локализации избыточного электрона на ионе a ; $H(ab^*)$ — на ионе b ; V_{de} — гамильтониан двойного обменного взаимодействия в паре. Структура гамильтониана $H(a^*b)$ выглядит следующим образом:

$$H(a^*b) = H_{\text{lsf}}(a^*b) + H_{\text{Cr}}(a^*b) + H_{\text{ex}}(a^*b), \quad (2)$$

где первое слагаемое описывает низкосимметричное кристаллическое поле, создаваемое вакансией, второе — низкосимметричное тетрагональное поле на ионе Cr^{2+} , создаваемое $\text{Cr}^{3+}(h_{\text{Cr}})$, а третье — сверхобменное взаимодействие в паре ионов СВ. Структура гамильтониана $H(ab^*)$ аналогична (2). Слагаемые $H_{\text{lsf}}(a^*b)$ и $H_{\text{Cr}}(a^*b)$ имеют вид

$$H_{\text{lsf}}(a^*b) + H_{\text{Cr}}(a^*b) = \Delta c [I(b) - I(a)] + [h_1(a) + h_{\text{Cr}}] X_u(a) + h_2(a) X_v(a), \quad (3)$$

где I — единичный оператор, X_μ ($\mu = u, v$) — орбитальный оператор, действующий в пространстве функций E -терма. Слагаемые с $h_1(a)$ и $h_2(a)$ описывают соответственно, тетрагональную и ромбическую составляющие кристаллического поля на ионе Cr^{2+} , создаваемого вакансией, а параметр Δc — характерная мера неоднородности кристаллического поля в центрах a и b . Слагаемое $H_{\text{ex}}(a^*b)$ описывает орбитально модифицированный



Модели парных центров Cr²⁺–Cr³⁺ в кристалле KZnF₃. I (II) — первая (вторая) координационная сфера.

сверхобмен в паре ионов СВ

$$H_{ex}(a^*b) = [J_0I(a) + J_1X_u(a)](S_aS_b), \quad (4)$$

где J_0, J_1 — параметры сверхобменного взаимодействия, S_a и S_b — спины центров a и b . Гамильтониан V_{de} имеет традиционную форму

$$V_{res} = \sum_{\substack{i \neq j = a, b \\ \mu, \nu, \sigma}} b_{\mu\nu} \hat{c}_{i\mu\sigma}^+ \hat{c}_{j\nu\sigma}, \quad (5)$$

где индексам μ, ν соответствует суммирование по $e_g(u, v)$ - и $t_{2g}(\xi, \eta, \zeta)$ -орбиталям; $\sigma = \pm 1/2$. Между отличными от нуля интегралами переноса $b_{\mu\nu}$ имеют место соотношения $b_{uu} = b_e, |b_{uu}| \gg |b_{vv}|, b_{\xi\xi} = b_{\eta\eta} = b_t, |b_t| \gg |b_{\xi\xi}|$. Все указанные взаимодействия предполагаются более слабыми, чем внутриатомный обмен J_H .

Значения входящих в H_{lsf} констант можно адекватно оценить в приближении кристаллического поля, поскольку расстояния $Zn^{2+}-K^+$ и $Cr^{2(3)+}-K^+$ в кристалле KZnF₃ заметно превосходят суммы соответствующих ионных радиусов (см. таблицу). Величина h_{Cr} составляет $\sim -240 \text{ cm}^{-1}$. Пренебрегая для простоты ромбической составляющей кристаллического поля по сравнению с тетрагональной ($h_1 + h_{Cr}$), можно получить следующие выражения для энергий состояний пары СВ:

$$\begin{aligned} E_1 &= -\Delta c - h_1(a) - h_{Cr} + (J_0 - J_1)f_s(S), \\ E_2 &= \Delta c - h_1(b) - h_{Cr} + (J_0 - J_1)f_s(S), \\ E_{3,4} &= h_{Cr} + (J_0 + J_1)f_s(S) + \frac{h_1(a) + h_1(b)}{2} \\ &\quad \pm \sqrt{(2\Delta c + h_1(a) - h_1(b))^2 + 4t^2}, \quad (6) \end{aligned}$$

где $t = t(S) = b_e(S + 1/2)/(2S_0 + 1)$, $f_s(S) = [S(S + 1) - S_a(S_a + 1) - S_b(S_b + 1)]/2$, S — полный спин пары, $S_0 = 3/2$ — спин ионного остова. Видно, что в случае $|t/\Delta c| \gg 1$ имеет место сильная резонансная связь между двумя конфигурациями $Cr^{3+}(a)-Cr^{2+}(b)$ и $Cr^{2+}(a)-Cr^{3+}(b)$. В другом предельном случае $|t/\Delta c| \ll 1$ снятие ориентационного вырождения сопровождается преимущественной локализацией избыточного электрона на одном из ионов пары.

Величину и знак параметров обменного взаимодействия гамильтониана (4) определяют два различных механизма. Первый соответствует потенциальному и кинетическому обмену Андерсона [4]. В рассматриваемом случае кинетический обмен Андерсона появляется во втором порядке теории возмущений за счет виртуальных переходов t_{2g} -электронов с центра b на центр a . При этом в нулевом порядке приближения возбужденное состояние $a^*(t_{2g}^4 e_g)b(t_{2g}^2)$ отстоит от основного $a(t_{2g}^3 e_g)b(t_{2g}^3)$ на величину порядка $U_{de} \sim 2U$, а не U , как это имеет место в случае пары эквивалентных $3d$ -ионов (где $U \sim 5-10 \text{ eV}$ — энергия кулоновского отталкивания электронов на одном центре). Второй механизм обусловлен двойным обменным взаимодействием и возникает во втором порядке теории возмущений при

Значения параметров низкосимметричных полей для различных моделей парного центра Cr²⁺–Cr³⁺ в KZnF₃

Тип центра	$\Delta c, \text{ cm}^{-1}$	$h_1(a), \text{ cm}^{-1}$	$h_1(b), \text{ cm}^{-1}$	$h_2(a), \text{ cm}^{-1}$	$h_2(b), \text{ cm}^{-1}$
I-a	0	0	0	0	0
I-b	7900	0	-40	0	0
II-a	0	20	20	34	34
II-b	2060	-5	20	9	34
II-c	0	11	11	0	0
II-d	3130	-12	-40	0	0
II-e	1060	0	11	0	0
II-f	1740	-5	-5	2	9
II-g	1150	3	0	0	0

учете виртуального переноса e_g - или t_{2g} -электрона с центра a на центр b с энергией возбуждения порядка $\Delta \approx J_H$. Так, учет эффектов переноса t_{2g} -электрона ($t_2^3 e^1 \times t_2^3 \xrightarrow{t_2} t_2^2 e^1 \times t_2^4$) отвечает смешиванию основного (${}^5E \times {}^4A_2$) и возбужденных (${}^4T_2 \times {}^3T_1$ и ${}^4T_1 \times {}^3T_1$) состояний пары ионов СВ резонансным взаимодействием (5). Очевидно, что второй механизм, для которого энергия возбуждения электрона равна $\Delta \sim J_H < U$, может вносить значительный вклад в параметры J_0 и J_1 (4). Следует отметить, что роль двойного обмена существенно возрастает в возбужденных состояниях пары $3d$ -ионов СВ из-за относительной близости других возбужденных состояний.

3. Данные экспериментальных исследований оптических спектров пар $\text{Cr}^{2+}-\text{Cr}^{3+}$ в KZnF_3 свидетельствуют о наличии интенсивных линий в области частот 16 720 и 19 880 cm^{-1} , которые авторы работ [3,4] приписали переходам ${}^5E \times {}^4A_2 \rightarrow {}^3E_a \times {}^4A_2$ и ${}^5E \times {}^4A_2 \rightarrow {}^3E_b \times {}^4A_2$ соответственно. При интерпретации линий оптического поглощения пар $\text{Cr}^{2+}-\text{Cr}^{3+}$ в области частот 16 720 и 19 880 cm^{-1} наряду с возбуждением ионов Cr^{2+} (${}^5E \rightarrow {}^3E_{a,b}$) следует учитывать также и возбуждение ионов Cr^{3+} (${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2, {}^2E$). В рассматриваемом случае нижайшим состоянием пары, из которого возможны данные переходы, является состояние с $S = 5/2$. При низких температурах основной вклад в спектральное распределение частот оптических переходов должны вносить пары ионов СВ с локальной компенсацией избыточного заряда, так как двойной обмен существенно редуцируется кристаллическим полем вакансии и состояние с $S = 5/2$ заселено. Отличительной особенностью данной ситуации является то, что эти поля снимают запрет на переходы между состояниями определенной четности, что должно приводить к появлению дополнительных линий в спектре оптического поглощения пар ионов СВ.

Спектроскопические исследования парного центра СВ $\text{Cr}^{2+}-\text{Cr}^{3+}$ в KZnF_3 в поле аксиальной деформации и электрическом поле [3,6] однозначно свидетельствуют о проявлении псевдоэффекта Штарка (внешнее поле $E \parallel C_4$) и тетрагональной симметрии парного центра. Линейный характер псевдоэффекта Штарка указывает на отсутствие центра инверсии в паре, т.е. на преимущественную локализацию избыточного электрона на одном из ионов пары. Полученные результаты находят естественное объяснение в рамках предложенной модели парных центров СВ в KZnF_3 .

Тетрагональное поле H_{Cr} и резонансное взаимодействие стабилизируют избыточный электрон на u -орбитали иона Cr^{2+} , а наличие низкосимметричного поля (Δc) приводит к его преимущественной локализации на одном из $3d$ -ионов пары. Низкосимметричные поля ромбической симметрии h_2 , обусловленные различными вариантами компенсации избыточного заряда, существенно меньше аксиальной компоненты кристаллического поля h_{Cr} и не проявляются в поляризационных свойствах линий поглощения парного центра.

Гамильтониан взаимодействия пары $3d$ -ионов СВ, ориентированной вдоль оси Z , с внешним электрическим

полем может быть представлен в виде

$$H_E = \alpha \tau_z \mathbf{p} E_z + \beta (X_u(a) - X_u(b)) E_z, \quad \mathbf{p} = \mathbf{p} r, \quad (7)$$

где E_z — внешнее электрическое поле ($E_z \parallel C_4$), p — электрический дипольный момент примесного центра в состояниях с локализацией избыточного заряда на одном из ионов пары, τ_z — орбитальный оператор, отвечающий локализации избыточного заряда на одном из ионов пары (a или b), \mathbf{n} — единичный вектор, направленный вдоль оси пары. Происхождение первого слагаемого в (7) очевидно, появление второго слагаемого связано с различным смещением промежуточного иона F^- в состояниях u и v иона Cr^{2+} , когда избыточный электрон локализуется на одном из ионов пары. Очевидно, что проявление линейного эффекта Штарка в оптических спектрах поглощения пар ионов СВ возможно лишь в случае преимущественной локализации избыточного электрона на одном из ионов пары и различия эффективных дипольных моментов пары в основном и возбужденном состояниях. Поскольку первое слагаемое в (7) является доминирующим, заметный линейный псевдоэффект Штарка в оптических спектрах пар ионов хрома СВ возможен лишь в случае относительной близости к данному состоянию других близлежащих возбужденных состояний пары.

Авторы признательны М.В. Еремину и С.И. Никитину за полезную дискуссию.

Список литературы

- [1] P.W. Anderson. Exchange in insulators: Superexchange, Direct Exchange, and Double Exchange. In: Magnetism. Academic Press, N. Y. (1963).
- [2] P.W. Anderson, H. Hasegawa. Phys. Rev. **100**, 675 (1955).
- [3] М.В. Еремин, С.И. Никитин, Н.И. Силкин, С.Ю. Просвирнин, Р.В. Юсупов. ЖЭТФ **114**, 1421 (1998).
- [4] M.V. Eremin, S.I. Silkin, S.Yu. Prosvirnin, N.I. Silkin, R.V. Yusupov. Solid State Commun. **117**, 297 (2001).
- [5] Ю.А. Фирсов, Е.К. Кудинов. ФТТ **39**, 12, 2159 (1997); **43**, 3, 431 (2001).
- [6] М.И. Митягин, С.И. Никитин, А.И. Поминов, Н.И. Силкин, А.Л. Столов. ФТТ **35**, 9, 2579 (1993).